

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI SİLİKA KAYNAKLARINDAN SBA-15 ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU
VE UYGULAMA ALANININ İNCELENMESİ**

MÜGE SARI YILMAZ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SABRİYE PİŞKİN**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI SİLİKA KAYNAKLARINDAN SBA-15 ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU
VE UYGULAMA ALANININ İNCELENMESİ**

Müge SARI YILMAZ tarafından hazırlanan tez çalışması 27.06.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Ülker BEKER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ
İstanbul Üniversitesi

ÖNSÖZ

Akademik hayata adım attığım ilk günden beri bilgi birikiminden, önerilerinden ve rehberliğinden yararlandığım yaratıcı düşünceleriyle bana yol gösteren; çalışmamda her türlü olanağı gösteren, desteğini her zaman yanımda hissettiğim, kıymetli hocam Prof.Dr. Sabriye PİŞKİN'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Doktora tezimin hazırlanma aşamasındaki desteklerinden ve kıymetli yardımlarından dolayı hocalarım Prof.Dr. Saadet PABUÇCUOĞLU ve Prof.Dr. Ülker BEKER'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tezimin yazılması ve hazırlanması aşamasındaki yardımlarından ötürü Doç.Dr. Mehmet Burçin PİŞKİN'e, Yrd.Doç.Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN'a ve Yrd.Doç.Dr. Nurcan TUĞRUL'a, Arş.Gör.Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN'e, Arş.Gör.Dr. A. Seyhun KIPÇAK'a ve Arş.Gör. Özgül DERE ÖZDEMİR'e teşekkür ederim. Ayrıca, tez çalışmam süresince yardım ve desteğini benden esirgemeyen Kimya Yüksek Mühendisi Arzu PALANTÖKEN'e, Kimya Yüksek Mühendisi Bilge COŞKUNER'e, Kimya Yüksek Mühendisi Fatma Tuğçe ŞENBERBER'e, Kimya Mühendisi Nevin KARAMAHMUT'a ve Teknisyen Cem ÇAKMAK'a çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmamda kullandığım deneysel tasarım yöntemiyle ilgili değerli bilgilerinden yararlandığım Sayın Tümer ARITÜRK'e ve ilaç hammadde desteği için Sanovel İlaç A.Ş Ar-Ge Müdürü Sayın Ali TÜRKYILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Beni bugünlere getiren, yaşamım boyunca sabır ve hoşgörü ile yaklaşarak beni daima destekleyen, bana her zaman güvenerek inanan, hayatımın sonuna kadar yanımda olacaklarını bildiğim sevgili babam İsmail SARI, annem Perihan SARI, kardeşlerim Özge YILDIZ ve Gamze SARI'ya sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım. İyi ve kötü günümde daima yanımda olan sabır ve sonsuz desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen sevgili eşim Tansu YILMAZ'a teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Haziran, 2013

Müge SARI YILMAZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	
GÖZENEKLİ MALZEMELER	4
2.1 Mezogözenekli Malzemeler	5
2.1.1 Tarihçesi	5
2.1.2 Sentezi	6
2.1.3 Yapıyı Etkileyen Faktörler	10
2.1.4 Yapıyı Aydınlatmada Kullanılan Cihazlar	11
2.1.5 Kullanım Alanları	12
2.1.6 Çeşitleri	12
2.1.6.1 M41S	13
2.1.6.2 SBA-n	15
2.1.6.3 Diğer Mezogözenekli Silikalar	15
BÖLÜM 3	
SBA-15 GENEL ÖZELLİKLERİ ve ÜRETİMİ	16

3.1	Sentezi.....	16
3.1.1	Kolloid ve Sol-jel Kimyası	17
3.1.1.1	Silika Öncüsü	18
3.2	Fonksiyonelleştirilmesi.....	18
3.2.1	Aşılama	19
3.2.1.1	Pasif Yüzey Grupları ile Aşılama	21
3.2.1.2	Reaktif Yüzey Grupları ile Aşılama	21
3.2.2	Eş Yoğuşma Reaksiyonları.....	22
3.2.2.1	S^+I^- Yoluyla Eş Yoğuşma	24
3.2.2.2	$S^+X^-I^+$ Yoluyla Eş Yoğuşma.....	25
3.2.2.3	S^0I^0 Yoluyla Eş Yoğuşma.....	26
3.2.2.4	N^0I^0 Yoluyla Eş Yoğuşma.....	27
3.2.3	Kaplama	27
3.2.4	Islak Emdirme	28

BÖLÜM 4

KONTROLLÜ İLAÇ SALIMI	30
4.1 Çeşitli ilaçların Sürekli Salımları İçin İlaç/Mezogözenekli-Silika	
Sistemler	32
4.1.1 M41S Bazlı Mezogözenekli Malzemeler	32
4.1.2 SBA Bazlı Mezogözenekli Malzemeler	33

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
5.1 Hammadde ve Kimyasal Malzemeler	35
5.1.1 Hammadde	35
5.1.1.1 Arıtma Çamuru.....	35
5.1.2 Kimyasal Malzemeler.....	36
5.2 Enstrümantal Analiz Cihazları	37
5.2.1 X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF).....	37
5.2.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP/OES) ..	37
5.2.3 X-Işınları Difraktometresi (XRD).....	37
5.2.4 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)	37
5.2.5 Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetri Cihazı (DTA/TG)	38
5.2.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	38
5.2.7 Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	38
5.2.8 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC).....	38
5.3 Ekipmanlar	39
5.3.1 Hidrotermal Kap	39
5.3.2 Kül Fırını	39
5.4 DeneySEL Yöntem	39
5.4.1 Saf Silika Kaynaklarından SBA-15 Üretimi	40
5.4.1.1 TEOS'tan.....	40
5.4.1.2 Sodyum Silikattan.....	41
5.4.2 Arıtma Çamurundan SBA-15 Üretimi ve DeneySEL Tasarım	41

5.4.2.1	Arıtma Çamurundan Alkali Füzyon Yöntemi ile Si Çözeltisi	41
	Eldesi	41
5.4.2.2	Arıtma Çamurundan SBA-15 Üretimi	43
5.4.2.3	DeneySEL Tasarım	43
5.4.3	Saf Silika Kaynaklarından Elde Edilen SBA-15'lerin İlaç Yüklemede Kullanılması	46
5.4.3.1	Fonksiyonelleştirme	46
5.4.3.2	İlaç Yükleme Prosedürü.....	47
5.4.3.3	İlaç Salımı	48

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR	49
6.1 Arıtma Çamurunun Karakterizasyonu	49
6.2 Füzyon İşlemi Sonunda Elde Edilen Katının XRD Analizi	52
6.3 Alkali Füzyon Yöntemi ile Elde Edilen Çözeltilerin Kimyasal Analizi	53
6.4 Saf Silika Kaynaklarından SBA-15 Üretimi.....	54
6.4.1 TEOS'tan	54
6.4.1.1 XRD Analizi	54
6.4.1.2 FTIR Analizi	55
6.4.1.3 TG/ DTG Analizi	56
6.4.1.4 N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermin.....	60
6.4.1.5 SEM Analizi.....	61
6.4.2 Sodyum Silikattan	61
6.4.2.1 XRD Analizi	61
6.4.2.2 FTIR Analizi	62
6.4.2.3 TG/ DTG Analizi	63
6.4.2.4 N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermin.....	66
6.4.2.5 SEM Analizi.....	67
6.5 Arıtma Çamurundan SBA-15 Üretimi.....	67
6.5.1 XRD Analizleri.....	67
6.5.2 FTIR Analizleri	72
6.5.3 SEM Analizleri	77
6.5.4 Fraksiyonel Faktöriyel Tasarım	81
6.5.4.1 Varyans Analizi (ANOVA).....	84
6.5.4.2 Cevap Çıktısının Optimizasyonu	88
6.5.4.3 Kontrol Analizi	88
6.5.5 Tasarım Dışı Yapılan Ek Çalışmalar	90
6.5.6 Optimum Koşullarda Atıktan Üretilen SBA-15'in	
Karakterizasyonu	96
6.5.6.1 XRD Analizi	97
6.5.6.2 Siyanür Analizi	98
6.5.6.3 FTIR Analizi	98
6.5.6.4 TG/ DTG Analizi	99
6.5.6.5 N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon Analizi	103
6.5.6.6 SEM Analizi.....	105
6.5.7 Fonksiyonelleştirme Sonucu Elde Edilen Ürünlerin	

Karakterizasyonu	105
6.5.7.1 TMMS-SBA-15 _T	105
6.5.7.2 TMMS-SBA-15 _{SS}	109
6.5.8 FBP Yükl�nmiş �r�nlerin Karakterizasyonu	112
6.5.8.1 SBA-15 _T ve TMMS-SBA-15 _T	112
6.5.8.2 SBA-15 _{SS} ve TMMS-SBA-15 _{SS}	116
6.5.9 FBP Yükleme	119
6.5.10 FBP Salımı	119
 BÖLÜM 7	
GENEL SONUÇLAR VE TARTIşMALAR.....	121
KAYNAKLAR.....	126
�ZGE�Mİş.....	138

SİMGE LİSTESİ

α	Hidrofilik baş grubunun etkili yüzey alanı
a_o	Hekzagonal birim hücre parametresi
Å	Angstrom
°C	Santigrat
d_{100}	XRD (100) piki için düzlemlerarası mesafe
E_a	Aktivasyon enerjisi
g	Paketleme parametresi
k_0	Frekans faktörü
l	Etkili hidrofobik zincir uzunluğunu
m^2	Metrekare
ml	Mililitre
P/P_o	Bağıl denge basıncı
R	Gaz sabiti
R^2	Korelasyon faktörü
S_{BET}	Spesifik yüzey alanı
T	Sıcaklık
t	Zaman
V	Yüzey aktif maddenin hidrofobik zincirinin etkili hacmi
α	Dönüşüm derecesi
β	Isıtma hızı
θ	Teta açısı
μm	Mikrometre

KISALTMA LİSTESİ

Adj MS	Adjusted Mean of Squares
Adj SS	Adjusted Sum of Squares
AMS	Anionic-Surfactant-Templated Mesoporous Silicas (Anyonik Yüzey Aktif Madde Şablonlu Mezogözenekli Silika)
APTES	3-Aminopropil-Trietoksisilan
ASTM	American Society of Testing Materials
ATMS	Alliltrimetoksisilan
ATR	Attenuated Total Reflectance
CMK	Mesoporous Carbon (Mezogözenekli Karbon)
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
DTA/TG	Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetri
EDT	Etilendiamintriasetik asit
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
F	F Testi
FBP	Flurbiprofen
FDU	Fudan University (Fudan Üniversitesi)
FSM	Folded Sheets Mesoporous Material
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi)
HMS	Hexagonal Mesoporous Silica (Hekzagonal Mezogözenekli Silika)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi)
ICP/OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emssion Spectrometry (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
KIT	Korea Advanced Institute of Science and Technology
MCM	Mobil Composition of Matter
MPTES	3-merkaptopropiltriетoksisilan
MPTMS	3-merkaptopropiltrimetoksisilan
MSU	Michigan State University (Michigan Eyalet Üniversitesi)
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans

OTES	Oktiltrietoksisilan
p	P Değeri
PBS	Phosphate Buffer Saline (Fosfat Tamponlu Tuz)
PDF	Powder Diffraction File
PMO	Periodic Mesoporous Organosilica (Periyodik Mezogözenekli Organosilika)
PTES	Feniltrietoksisilan
PTFE	Politetrafloroetilen
PV	Pore Volume (Gözenek Hacmi)
ppm	Parts Per Million (Milyonda Bir Parçacık)
rpm	Revolutions Per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)
sa	Saat
SAXS	Small Angle X Ray Scattering (Küçük Açılı X Işını Saçılması)
SBA	Santa Barbara Amorphous
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SeqSS	Sequential Sum of Squares
TEOS	Tetraetil Ortosilikat
TMOS	Tetrametil Ortosilikat
TMCS	Trimetilklorosilan
TMS	Transition-Metal Oxide Mesoporous (Geçiş-Metal Oksitli Mezogözenekli Malzeme)
TLCT	True Liquid Crystal Templating
VTES	Viniltrietoksisilan
XRD	X-Ray Diffraction (X-Işını Difraksiyonu)
XRF	X-Ray Fluorescence (X-Işını Floresans)
2D	İki Boyutlu
3D	Üç Boyutlu

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	(a) Mikrogözenekli malzeme (ZSM-5 zeolit); (b) mezogözenekli malzeme (MCM-41); (c) makrogözenekli malzeme (karbon köpük ağı) 5
Şekil 2. 2	Misel şablonundan mezogözenekli silika üretiminin genel gösterimi 7
Şekil 2. 3	Paket parametre değerlerinin şematik gösterimi 10
Şekil 2. 4	M41S ailesinin farklı yapılarıdaki üyeleri a) Düzenli yapı MCM-41, b) MCM-48, c) MCM-50 ve d) Düzensiz yapıdaki MCM-41 14
Şekil 2. 5	Yüzey aktif madde-su ikili sisteminin faz sırası 14
Şekil 3. 1	Mezogözenekli silikaların aşılama yöntemi ile fonksiyonelleştirilmesi 20
Şekil 3. 2	Mezogözenekli silikaların eş yoğunlaşma ile fonksiyonelleştirilmesi 23
Şekil 3. 3	Aşılama ve eş yoğunlaşma yöntemlerinin şematik olarak gösterimi 24
Şekil 3. 4	Kaplama ve aşılama proseslerinin karşılaştırılması 28
Şekil 4. 1	Çeşitli ilaç taşıyıcı sistemler 31
Şekil 5. 1	SBA-15 sentezinde kullanılan hidrotermal kap 39
Şekil 5. 2	SBA-15 üretiminin şematik olarak gösterimi 40
Şekil 5. 3	Aritma çamurunun görüntüsü a) Füzyon öncesi b) Füzyon sonrası 42
Şekil 5. 4	Alkali füzyon yöntemi ile arıtma çamurundan Si ekstraksiyonunun akış diyagramı 42
Şekil 5. 5	Aşılama yöntemi kullanılarak TMMS ile SBA-15 yüzeyinin fonksiyonelleştirilmesi 46
Şekil 5. 6	FPB'nin kimyasal yapısı 47
Şekil 6. 1	Aritma çamuruna ait XRD diyagramı 50
Şekil 6. 2	Atığın siyanür analizi için hazırlanan çözelti a) Bazik b) Asidik 51
Şekil 6. 3	Aritma çamurunun FTIR spektrumu 51
Şekil 6. 4	Aritma çamurunun SEM görüntüsü 52
Şekil 6. 5	Füzyon işlemi sonunda elde edilen katı ürünün XRD diyagramı 53
Şekil 6. 6	Üretilen ürünlerin XRD diyagramları a) Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün 54
Şekil 6. 7	Elde edilen ürünlerin FTIR spektrumu a) Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün 51
Şekil 6. 8	Kalsine edilmemiş ürünün farklı ısıtma hızlarındaki termal analiz eğrileri a) TG, b) DTG 56
Şekil 6. 9	TEOS'tan üretilen SBA-15 için α 'nın fonksiyonu olarak E_a değişimleri a) 2.adım b) 3. adım ve c) 4. adım 59

Şekil 6. 10	TEOS'tan üretilen SBA-15'in a) N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, b) Gözenek dağılım grafiği	59
Şekil 6. 11	Elde edilen ürünlerin SEM görüntüsü a) Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün.....	61
Şekil 6. 12	Üretilen ürünlerin XRD diyagramları a) Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün	62
Şekil 6. 13	Elde edilen ürünlerin FTIR spektrumu a) Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün	63
Şekil 6. 14	Kalsine edilmemiş ürünün farklı ısıtma hızlarındaki termal analiz eğrileri a) TG, b) DTG	64
Şekil 6. 15	Sodyum silikattan üretilen SBA-15 için α 'nın fonksiyonu olarak..... E _α değişimleri	65
Şekil 6. 16	Sodyum silikattan üretilen SBA-15'in a) N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, b) Gözenek dağılım grafiği	66
Şekil 6. 17	Elde edilen ürünlerin SEM görüntüsü a) Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün	67
Şekil 6. 18	NaOH/çamur oranının 1, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin XRD diyagramları	68
Şekil 6. 19	NaOH/çamur oranının 1, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin XRD diyagramları	69
Şekil 6. 20	NaOH/çamur oranının 1.5, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin XRD diyagramları	70
Şekil 6. 21	NaOH/çamur oranının 1.5, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin XRD	71
Şekil 6. 22	NaOH/çamur oranının 1.25, liç süresinin 20 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin XRD diyagramları	72
Şekil 6. 23	NaOH/çamur oranının 1, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin FTIR spektrumları.....	73
Şekil 6. 24	NaOH/çamur oranının 1, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin FTIR spektrumları.....	74
Şekil 6. 25	NaOH/çamur oranının 1.5, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin FTIR spektrumları.....	75
Şekil 6. 26	NaOH/çamur oranının 1.5, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin FTIR spektrumları.....	76
Şekil 6. 27	NaOH/çamur oranının 1.25, liç süresinin 20 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin FTIR spektrumları.....	77
Şekil 6. 28	NaOH/çamur oranının 1, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin SEM görüntüleri.....	78
Şekil 6. 29	NaOH/çamur oranının 1, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin SEM görüntüleri.....	78
Şekil 6. 30	NaOH/çamur oranının 1.5, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin SEM görüntüleri.....	78
Şekil 6. 31	NaOH/çamur oranının 1.5, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin SEM görüntüleri.....	80
Şekil 6. 32	NaOH/çamur oranının 1.25, liç süresinin 20 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin SEM görüntüleri.....	80

Şekil 6. 33	a_o ve S_{BET} değerleri arasındaki ilişki	83
Şekil 6. 34	S_{BET} ve PV değerleri arasındaki ilişki	83
Şekil 6. 35	Varyans analizi sonuçları (ikili etkileşimlerle birlikte)	84
Şekil 6. 36	Pareto grafiği (Çıktı BET, $\alpha = 0.05$)	85
Şekil 6. 37	Ana faktör etkileri grafiği	86
Şekil 6. 38	Regresyon ve varyans analizi sonuçları	87
Şekil 6. 39	Varyans analizi sonuçlarının pasta grafiği	87
Şekil 6. 40	Kontrol analizi için yapılan deneyler sonucu elde edilen ürünlerin XRD	89
	diyagramları	
Şekil 6. 41	NaOH/çamur oranının 0.8, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon	91
	karişımından üretilen ürünlerin XRD diyagramları	
Şekil 6. 42	NaOH/çamur oranının 0.8, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon	92
	karişımından üretilen ürünlerin XRD diyagramları	
Şekil 6. 43	NaOH/çamur oranının 0.8, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon	93
	karişımından üretilen ürünlerin FTIR spektrumları	
Şekil 6. 44	NaOH/çamur oranının 0.8, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon	94
	karişımından üretilen ürünlerin FTIR spektrumları	
Şekil 6. 45	NaOH/çamur oranının 0.8, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon	95
	karişımından üretilen ürünlerin SEM görüntüleri	
Şekil 6. 46	NaOH/çamur oranının 0.8, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon	95
	karişımından üretilen ürünlerin SEM görüntüleri	
Şekil 6.47	Üretilen ürünlerin XRD diyagramları a) Kalsinasyon öncesinde elde	97
	edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün	
Şekil 6. 48	Elde edilen ürünün siyanür analizi için hazırlanan çözelti a) Bazik	98
	b) Asidik	
Şekil 6. 49	Elde edilen ürünlerin FTIR spektrumu a) Kalsinasyon öncesinde elde	99
	edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün	
Şekil 6.50	Kalsine edilmemiş ürünün farklı ısıtma hızlarındaki termal analiz	100
	eğrileri a) TG, b) DTG	
Şekil 6. 51	Optimum koşullarda üretilen SBA-15 için α 'nın fonksiyonu olarak	103
	E_α değişimleri a) 2.adım b) 3. adım ve c) 4. adım	
Şekil 6. 52	Optimum koşullarda üretilen SBA-15'in a) N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon	104
	izotermi, b) Gözenek dağılım grafiği	
Şekil 6. 53	Elde edilen optimum ürünün SEM görüntüsü a) Kalsinasyon öncesinde	105
	edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün	
Şekil 6. 54	Elde edilen ürünlerin XRD diyagramları a) TMMS-SBA-15 _T ve	106
	b) SBA-15 _T	
Şekil 6. 55	Elde edilen ürünlerin FTIR spektrumları a) SBA-15 _T b) TMMS-SBA-15 _T	107
Şekil 6. 56	TMMS-SBA-15 _T 'nin a) N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi,	108
	b) Gözenek dağılım grafiği	
Şekil 6. 57	TMMS-SBA-15 _T 'ye ait SEM görüntüsü	109
Şekil 6. 58	Elde edilen ürünlerin XRD diyagramları a) TMMS-SBA-15 _{SS} ve b) SBA	109
Şekil 6. 59	Elde edilen ürünlerin FTIR spektrumları a) SBA-15 _{SS} ve	110
	b) TMMS-SBA-15 _{SS}	
Şekil 6. 60	TMMS-SBA-15 _{SS} 'in a) N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, b) Gözenek	111
	dağılım grafiği	

Şekil 6. 61	TMMS-SBA-15 _{SS} 'ye ait SEM görüntüsü	112
Şekil 6. 62	Örneklerin düşük açılı XRD analizlerine ait diyagramları a) SBA-15 _T -FBP	
	b) TMMS-SBA-15 _T -FBP	113
Şekil 6.63	Elde edilen ilaç yüklenmiş numunelerin FTIR spektrumları.....	115
Şekil 6.64	Elde edilen ilaç yüklenmiş numunelerin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon	
	izotermi	115
Şekil 6. 65	Elde edilen ilaç yüklenmiş numunelerin SEM görüntüleri a) SBA-15 _T -FBP	
	b) TMMS ile fonksiyonelleştirilmiş SBA-15 _T -FBP.....	115
Şekil 6. 66	Örneklerin düşük açılı XRD analizlerine ait diyagramları a) SBA-15 _{SS} -FBP,	
	b) TMMS-SBA-15 _{SS} -FBP	116
Şekil 6.67	Elde edilen ilaç yüklenmiş numunelerin FTIR spektrumları.....	115
Şekil 6.68	Elde edilen ilaç yüklenmiş numunelerin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon	
	izotermi	118
Şekil 6. 69	Elde edilen ilaç yüklenmiş numunelerin SEM görüntüleri	
	a) SBA-15 _{SS} -FBP b) TMMS -SBA-15 _{SS} -FBP	118
Şekil 6. 70	İlaç yüklenmiş numunelerden FBP'nin salım profilleri	120

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1	Mezogözenekli malzemelerin sentezi için olası yöntemler	9
Çizelge 2. 2	Bazı “g” değerlerine göre gözlenen mezofazlar	11
Çizelge 2. 3	Mezogözenekli malzemelerin gözenek yapıları	13
Çizelge 5.1	Kimyasal malzemeler ve genel özellikleri.....	36
Çizelge 5.2	Deneysel parametreler ve seviyeleri.....	44
Çizelge 5.3	Fraksiyonel faktöriyel tasarım planı	45
Çizelge 6. 1	Aritma çamurunun XRF analiz sonuçları	49
Çizelge 6. 2	Elde edilen çözeltilerin kimyasal analiz sonuçları	53
Çizelge 6. 3	TEOS’tan üretilen SBA-15’in farklı ısıtma hızlarındaki kütle kayıpları.....	57
Çizelge 6. 4	Sodyum silikattan üretilen SBA-15’in farklı ısıtma hızlarındaki kütle kayıpları	65
Çizelge 6. 5	Deneysel tasarıma göre belirlenen deneyler sonucu elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri.....	82
Çizelge 6. 6	Kontrol deney planı	88
Çizelge 6. 7	Deneysel tasarıma göre belirlenen deneyler sonucu elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri.....	90
Çizelge 6. 8	Tasarım dışı yapılan deney planı	90
Çizelge 6. 9	Füzyon işlemi sonucunda elde edilen çözeltilerin kimyasal analiz sonuçları	90
Çizelge 6. 10	Tasarım dışı yapılan deneyler sonucu elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri	96
Çizelge 6. 11	Optimum koşullarda üretilen SBA-15’in farklı ısıtma hızlarındaki kütle kayıpları	101
Çizelge 6. 12	İlaç yüklenmiş numunelerin içerisindeki FBP miktarları	119

**FARKLI SİLİKA KAYNAKLARINDAN SBA-15 ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU
VE UYGULAMA ALANININ İNCELENMESİ**

Müge SARI YILMAZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Mezogözenekli malzemeler içinde üstün özellik sergilemelerinden dolayı SBA-15, ilaç salım sistemlerinde, adsorpsiyon ve katalizörle ilgili uygulamalarda tercih edilmektedirler. Bu tez çalışması kapsamında farklı silika kaynaklarından SBA-15 üretimi incelenmiştir. Silika kaynağı olarak saf silikalar ile birlikte yüksek silisyum içeriğine sahip altın madeni saflaştırma tesisi atık arıtma çamuru, herhangi bir ön arıtma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Arıtma çamurundan SBA-15 üretimi için optimum üretim parametreleri fraksiyonel faktöriyel deneysel tasarım yöntemi ile belirlenmiştir. Geliştirilen bu üretim yöntemi ile hem çevreye hem de mezogözenekli malzemenin üretim ekonomisine önemli bir oranda katkı sağlanmıştır. Bununla beraber, farklı saf silika kaynaklarından üretilen SBA-15 numunelerinin ilaç salımında taşıyıcı malzeme olarak kullanımını araştırmak için numuneler, aşılama yöntemi ile fonksiyonelleştirilmişlerdir. Fonksiyonelleştirilen ve fonksiyonelleştirilmeyen SBA-15 numunelerinin model ilaç flurbiprofen salımında kullanımı karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mezogözenekli malzemeler, SBA-15, altın madeni atık çamuru, deneysel tasarım, ilaç salım.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SBA-15 FROM DIFFERENT SILICA SOURCES AND INVESTIGATION OF THE APPLICATION AREA

Müge SARI YILMAZ

Department of Chemical Engineering

Ph.D. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Among the mesoporous materials SBA-15 is preferred with their superior properties in drug delivery systems and applications related with adsorption and catalysis. In this study, the synthesis of SBA-15 from different silica sources was investigated. In addition to pure silica sources, tailings slurry of gold mine treatment plant with high silica content was used without any pre-purification. Optimum production parameters for the synthesis of SBA-15 from tailings slurry was determined by using fractional factorial experimental design. With this developed method contributes both environment and economy of synthesis of mesoporous materials in a positive and efficient manner. Moreover, SBA-15 were surface functionalized by post-grafting synthesis in order to investigate use of SBA-15 samples, synthesized from different pure silica sources, as a carrier material for drug delivery. The release of flurbiprofen from functionalized or non-functionalized SBA-15 samples was investigated with comparison.

Keywords: Mesoporous materials, SBA-15, tailings slurry of gold mine, experimental design, drug delivery.

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Gözenekli katılar sahip oldukları yüksek yüzey alanları nedeniyle adsorban, katalizör ve katalizör destek malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar [1]. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)'a göre gözenekli malzemeler üç grupta incelenmektedirler: mikrogözenekli (<2 nm), mezogözenekli (2–50 nm) ve makrogözenekli (>50 nm) [2]. Mikrogözenekli malzemeler sınıfının en bilinen üyesi zeolit, kristal alüminosilikat ağı sayesinde mükemmel katalitik özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, küçük gözenek açıklıkları nedeniyle uygulamaları kısıtlıdır [1]. Daha büyük gözeneğe sahip mezogözenekli malzemelere, yüksek yüzey alanı, büyük gözenek hacmi, iyi tanımlanmış gözenek-boyut dağılımı ile ayarlanabilir mezogözenek kanalları, hem kontrol edilebilen duvar kompozisyonu hem de modifiye edilebilen yüzey özellikleri gibi özelliklerinden dolayı ilgi giderek artmaktadır [3].

Mezogözenekli malzemeler içinde üstün özellik sergilemelerinden dolayı Santa Barbara Amorf No: 15 (SBA-15), malzeme bilimi ve katalizörle ilgili pratik uygulamalarda tercih edilmektedirler. Buna ek olarak SBA-15, ağır metallerin gideriminde, katalizör ve katalizör desteği olarak bazı reaksiyonlarda, lityum pillerinde, proton iletkenliğinde, çeşitli metallerden nanotel üretiminde, fotolüminisans maddelerde, enzimlerin immobilizasyonunda ve kontrollü ilaç veya antioksidan salım sistemlerinde vb. de kullanılmaktadır [4]. Son yıllarda SBA-15, eşsiz gözenek boyutuna, yüksek yüzey alanına, gözenek hacmine ve termal kararlılığa sahip olması nedeniyle farmasötik

ilaçların, proteinlerin ve diğer biyojenik moleküllerin kapsüllenmesinde yeni ilaç taşıyıcı sistemler olarak kullanılmaktadır.

SBA-15 asidik ortamda bir silika kaynağı ve triblok kopolimerleri ($EO_nPO_mEO_n$) kullanılarak üretilmektedir. Silika kaynağı olarak genelde tetraetil ortosilikat (TEOS), dumanlı silika, sodyum silikat gibi pahalı silika kaynakları kullanılmaktadır. Aslında iyi kalitede mezogözenekli silika üretimi için pahalı silika kaynaklarının kullanımına, nihai ürünü elde etmek için sentez prosesinin bitiminde silika kalıbı yıkılacağı için gerek yoktur [5]. Bu nedenle mezogözenekli silika sentezi için pahalı olmayan ve çevresel olarak kabul edilebilir metotların geliştirilmesine ihtiyaç vardır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı düzenli yapıya sahip mezogözenekli silika SBA-15'i pahalı saf silika kaynakları kullanmak yerine yüksek silisyum içeriğine sahip Bergama Ovacık altın madeni saflaştırma tesisi arıtma çamurundan optimum koşullar altında üretmektir. Böylece mezogözenekli SBA-15 üretim maliyetinin düşürülmesi ve atığın değerlendirilerek yeni bir ürüne dönüştürülmesi amaçlanmıştır.

Tez çalışmasının diğer bir amacı ise saf silika kaynaklarından SBA-15 üretimi gerçekleştirilerek fonksiyonelleştirilen ve fonksiyonelleştirilmeyen ürünlerin ilaç salım sisteminde kullanılmasıdır.

1.3 Hipotez

Literatür araştırmaları sonucunda SBA-15'in genelde pahalı silisyum kaynakları kullanılarak üretildiği görülmüştür. Bu tez çalışması ile birlikte şimdiye kadar SBA-15 üretiminde hiç kullanılmamış olan altın madeni saflaştırma tesisi arıtma çamuru silisyum kaynağı olarak kullanılacaktır. Üretilcek SBA-15'in dokusal ve yapısal özellikleri katalizör, adsorban ve gelişmiş optik malzemeler gibi çeşitli alanlarda kullanımı için önemli olduğundan, bu özellikleri kontrol altında tutmak için farklı üretim koşulları altında SBA-15 üretimi gerçekleştirilecektir. Üretimi etkileyen değişkenleri sabitleyerek verilen bir parametrenin etkisini inceleyen geleneksel yaklaşım, değişkenler arası olası etkileşimi yok saydığı ve deneysel çalışmayı kısmi olarak

incelediği için çalışmalarda yanlışa sevk edebilmektedir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında azaltılmış deney sayısı ile SBA-15'in dokusal ve yapısal özelliklerini öngörmek için kullanışlı bir model elde etmek ve istatistiki metodların kullanılabileceğini göstermek amacıyla faktöriyel deneysel tasarım yöntemi kullanılacaktır. Böylece farklı üretim koşulları altında elde edilen ürünlerin karakteristik özellikleri belirlenerek arıtma çamurundan SBA-15 retimi için en uygun deneysel koşullar belirlenecektir.

Saf silika kaynaklarından da SBA-15 retimi gerçekleştirilerek elde edilen ürünlerin dokusal ve yapısal özellikleri belirlenecektir. Farklı silika kaynaklarından üretilen tüm SBA-15 numunelerinin yapılarında bulunan şablonun termal bozunma kinetikleri incelenecektir.

Saf silika kaynaklarından üretilen SBA-15 numuneleri, bir organosilan ile fonksiyonelleştirilecektir. Fonksiyonelleştirilen ve fonksiyonelleştirilmeyen SBA-15 numuneleri ilaç salım sistemlerinde kullanılacak ve sonuçlar karşılaştırılacaktır.

Sonuç olarak, bu çalışma hem SBA-15'in arıtma çamurundan üretimi ve optimum üretim parametrelerinin fraksiyonel faktöriyel deneysel tasarım yöntemi ile belirlenmesi, hem de farklı saf silika kaynaklarının kullanımıyla elde edilecek olan fonksiyonelleştirilen ve fonksiyonelleştirilmeyen SBA-15 numunelerinin ilaç salımında karşılaştırmalı olarak kullanımını inceleyeceği için zgn bir çalışma olacaktır. Bununla beraber, alternatif silika kaynağı olarak altın madeni arıtma çamurunun herhangi bir ön arıtma işlemi yapılmadan kullanılmasıyla, her yıl oldukça fazla elde edilen atıl durumdaki arıtma çamuruna yeni bir kullanım alanı yaratılarak hem çevreye hem de mezogözenekli malzemenin endüstriyel boyuttaki üretim ekonomisine önemli oranda katkı sağlanacaktır.

GÖZENEKLİ MALZEMELER

Gözenekli malzemeler, yapısında farklı büyüklük ve boyutlarda heterojen veya homojen olarak dağılan gözenekler bulunan doğal veya yapay katı malzemelerdir [6]. Gözenekli malzemeler 1960'lardan beri çok çeşitli bilimsel ve teknolojik uygulamalarda kullanılmaları nedeniyle büyük ilgi çekmişlerdir. En genel tanımıyla gözenek terimi sürekli bir malzeme içinde sınırlı bir boşluk veya kavite anlamındadır. Gözenekli malzemeler, inorganik bileşiklerden (örneğin alüminasilikatlar), biyolojik membran ve dokulara kadar birçok malzemeyi kapsamaktadır [7].

Gözenekli malzemeler bilim dünyası ve endüstride birçok uygulama alanında örneğin molekül ayırma, heterojen kataliz, adsorpsiyon teknolojisi veya opto-elektronik gibi malzemelerdeki araştırmalar ile reaktiflerin şekil ve boyut seçici adsorpsiyon ve adsorpsiyonu, gaz depolama, sensör ve elektrot malzemesi üretiminde kullanılmaktadırlar [6, 7].

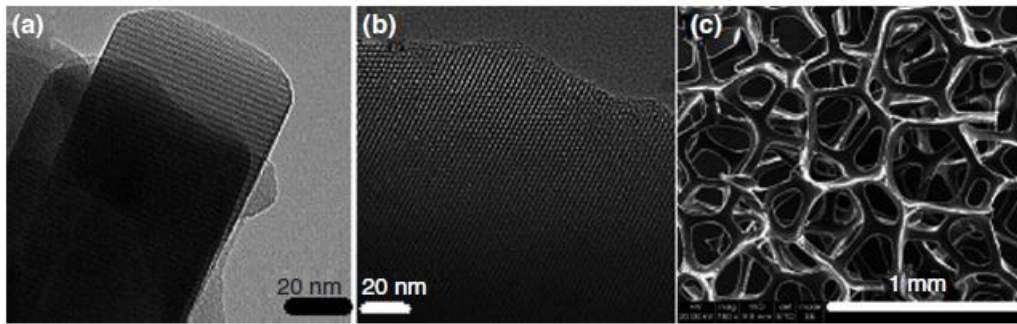
Malzemeler gözenek dağılımlarına göre çeşitli sınıflara ayrılabilirler. Örneğin malzeme içindeki gözenek dağılımına göre düzenli ve düzensiz gözenekli malzemeler olarak sınıflandırılırken, gözeneklerin boyut dağılımına göre düzgün boyutlu ve düzgün olmayan boyutlu gözenekli malzemeler olarak da sınıflandırılabilirler [7].

Gözenekli malzemeler yüksek oranda düzenli kristal malzemelerden (örneğin alüminasilikatlar ya da MOFS) amorf sol-jel bileşenleri, polimerler ve fiberlere kadar uzanabilir [7]. Gözenekli yapılar organik, inorganik veya organik-inorganik hibrit kompozit olabilirler [8].

Bu tür malzemelerin şablon bazlı sentezinde yumuşak şablonlar (organik bazlı moleküller, çok moleküllüler, iyonik sıvılar, hava kabarcıkları ve kolloid kristalleri vb.), sert şablonlar (matris içinde gözeneklilik oluşturan gözenekli silika veya kolloidal silika küreleri, polisitiren vb.) [9] veya hiyerarşik gözenekli yapıya ulaşabilmek için her iki şablonun kombinasyonu şablon olarak kullanılmaktadır [8].

Gözenekli malzemelerin en uygun karakteristik özellikleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon verilerinden elde edilen, genellikle özgül yüzey alanı (birim ağırlık başına düşen alan) şeklinde ifade edilen, son derece yüksek yüzey/hacim ilişkisidir [7].

Gözenekli malzemeler IUPAC tarafından gözenek çaplarına göre mikrogözenekli (gözenek çapı <2 nm), mezogözenekli (gözenek çapı 2-50 nm) ve makrogözenekli (gözenek çapı >50 nm) olmak üzere üç grupta sınıflandırmışlardır [2]. Şekil 2.1’de farklı gözenekli malzeme çeşitleri gösterilmektedir.



Şekil 2. 1 (a) Mikrogözenekli malzeme (ZSM-5 zeolit); (b) mezogözenekli malzeme (MCM-41); (c) makrogözenekli malzeme (karbon köpük ağı) [8]

2.1 Mezogözenekli Malzemeler

Mezogözenekli malzemeler gözenek çapı 2-50 nm arasında olan malzemelerdir.

2.1.1 Tarihçesi

İlk olarak 1990 yılında Kuroda ve arkadaşları tarafından tabakalı polisilikat olan kanemitten düzgün gözenek boyut dağılımına sahip mezogözenekli silika (FSM-16) sentezlenmiştir.

Mezogözenekli malzemeler hakkında önemli bir gelişme, 1992 yılında Mobil Araştırma ve Geliştirme Gurubu tarafından büyük düzgün gözenek yapılarına, yüksek spesifik yüzey alanlarına ve spesifik gözenek hacimlerine sahip olan M41S ailesi üyeleri hekzagonal MCM-41, kübik MCM-48 ve ince tabakalı MCM-50'nin sentezlenmesiyle olmuştur [10].

1995 yılında araştırmalar, hekzagonal mezogözenekli silika (HMS) ve Michigan State University (MSU) gibi mezogözenekli moleküler elekler üzerinde yoğunlaşmıştır [11].

1998 yılında ise çok düzenli mezogözenekli malzemelerin yeni bir üyesi olan SBA ailesi, asidik ortamda ticari non-iyonik triblok kopolimerleri ($\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$) ve polipropilenoksit (PO)_m bloklarından üretilmiştir [4].

1999 yılında ise mezogözenekli hibrit malzemelerin özel bir üyesi olan periyodik mezogözenekli organosilika (PMO), bağımsız olarak üç farklı grup tarafından sentezlenmiştir [12-14].

Mezogözenekli karbon yapıları (CMK-x) ise ilk olarak Ryoo ve arkadaşları tarafından karbon kaynağı olarak sakaroz ve şablon olarak MCM-48, SBA-1 ile SBA-15 gibi mezogözenekli silikalar kullanılarak 1999 yılında sentezlenmiştir [15].

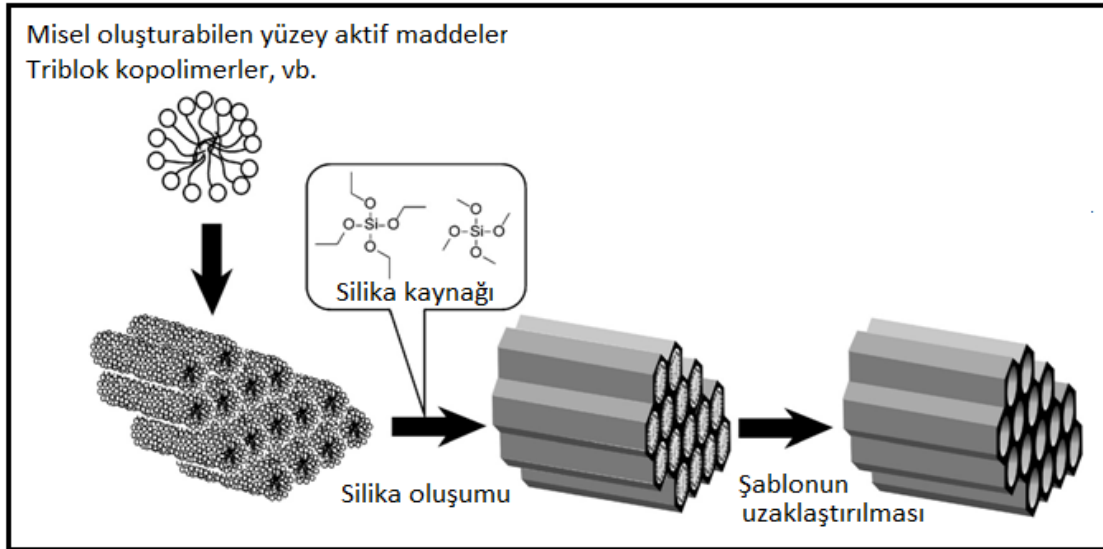
2.1.2 Sentezi

Mezogözenekli malzeme sentezinin temel yapı taşı; pahalı olmayan, termal kararlılığa sahip, kimyasal olarak inert, zararsız ve yer kabuğunda bolca bulunan silikadır [11]. Isıtılarak kendi kendine birleşen zeolitik malzemelerin aksine mezogözenekli silika, MCM-41 sentezi için katyonik yüzey aktif madde ve SBA-15 sentezi için blok kopolimerler gibi kendi kendini ilişkilendirebilen moleküllerin varlığında oluşmaktadır [16].

Düzenli mezogözenekli silikalar genellikle pH'ı ayarlanmış misel yüzey aktif madde çözeltisine bir silika kaynağının eklenmesiyle sentezlenmektedir [17]. Şekil 2.2'de mezogözenekli silika üretiminin genel gösterimi verilmektedir.

Düzenli mezogözenekli malzemelerin sentezinde organik yüzey aktif madde miselleri ve sıvı kristal fazlar gibi çok moleküllü düzenleyiciler, yapı yönetici ajan veya şablon

olarak görev almaktadırlar [18]. Organik yapı yönetici ajanların devreye girmesi, çeşitli aralıkta yeni malzemelerin keşfine yol açmış, katyonik, iyonik olmayan ve anyonik yüzey aktif maddelerin uygulanması hekzagonal, kübik ve lamelli gibi farklı yapılar içeren yeni nanoyapılı malzemelerin sayısında artışa yol açmıştır [19-21].



Şekil 2. 2 Misel şablonundan mezogözenekli silika üretiminin genel gösterimi [10]

Silika bazlı düzenli mezogözenekli malzemelerin oluşumu iki temel yönetime dayanmaktadır. İlk yönetime göre yüzey aktif madde molekülleri sıvı kristal faz içindeki inorganik türlerden bağımsız olarak organize olurlar; silikat iyonları önceden şekillenmiş yapı etrafında yoğunlaşır ve polimerize olurlar. İkinci yöntemde ise, çok molekülü yüzey aktif madde yapılarının oluşumunun yönlendirilmesi için çözelti içine silika iyonları katılır, böylece yüzey aktif madde miselleri ve kritik misel konsantrasyonu altındaki silika öncülerinin iş birliği içinde kendiliğinden birleşmesi sağlanmaktadır [22]. İnorganik matrisler tarafından çevrelenmiş yüzey aktif madde miselleri dizisi olarak kabul edilen organik-inorganik kompozitler, hem sıvı kristal şablon hem de kendiliğinden birleşme mekanizmasına göre elde edilebilmektedirler. Her iki mekanizma da MCM-41 gibi üç boyutlu inorganik-organik kompozitlerin oluşumu ile sonuçlanan, bazik ortamda silika iyonları ile dörtlü amonyum bileşiklerinde olduğu gibi iyonik yüzey aktif maddeler ile inorganik türler (S^+-I^-) arasındaki etkileşim için uygulanmıştır [23, 24]. Buna ek olarak daha karışık kendiliğinden birleşen sistemler elektrostatik, hidrojen bağları ve çözeltide mevcut olan anyonlar aracılığıyla

protonlanmış yüzey aktif madde ile pozitif yüklenmiş inorganik öncü türler ($S^0H^+-X^-I^+$) arasındaki Van der Waals etkileşimleri ile geniş bir yelpazede incelenmiştir. Örneğin çeşitli gözenek boyutuna sahip SBA-15 malzemeleri düşük pH'da yapı yönetici ajan olarak poli(alkilen oksit) kopolimerler kullanılarak alkoksisilanlardan sentezlenmiştir [20, 21, 25]. Bu şablonlar, kalsinasyon veya çözücü ekstraksiyonu yoluyla SBA-15'ten kolayca uzaklaştırılabilirler. Mezogözenekli malzemelerin sentezinde kullanılan şablon türü, inorganik kısım ile organik şablon arasındaki etkileşim ve sentez koşulları Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Malzemelerin gözenek yapıları, silika yapısı tarafından yer değiştirilen sıvı kristal fazların düzenine benzemektedir. Bu, yüzey aktif maddeyle silika parçalarının reaksiyona uğrayarak aralarındaki etkileşim sonucunda, gözlenen gözenek yapı içerisinde faz geçişi olması anlamına gelmektedir [27].

Bu mekanizma üzerinde çeşitli araştırmacılar ayrıntılı olarak çalışmışlardır. Firouzi ve arkadaşları, yüzey aktif madde ve silika parçaları arasında uygun yük yoğunluğuna bağlı olarak düzenli bir mezofazda yüzey aktif maddelerin kendiliğinden bir araya gelen ve sonuçta silika yapısının çökeldiği bir proses önermişlerdir [24]. Örneğin MCM-41 ve MCM-48 gibi mezogözenekli silikalar, yapı yönetici ajan olarak katyonik yüzey aktif maddeler kullanılarak hazırlanmaktadır. Sulu alkali ortamda silika parçaları negatif yükü yüklenmektedirler. Negatif yüklü silikalar, pozitif yüklü yüzey aktif madde ile elektrostatik etkileşimde olup oluşan mezo yapı, yük yoğunluğu uyumu ile kontrol edilmektedirler.

Frasch ve arkadaşları misellerin mezofaz yapımında önemli bir rol oynamadığı bir mekanizma önermişlerdir. Silika parçalarının artan sayıda yüzey aktif maddelerine bağlanarak büyüyeceği yerde, yüzey aktif madde miktarının yeterli büyüklüğe ulaştığı anda organize olan yapıların çöktüğü görülmüştür [28].

Çizelge 2. 1 Mezogözenekli malzemelerin sentezi için olası yöntemler [26]

ŞABLON	ETKİLEŞİM		SENTEZ KOŞULLARI	ÖRNEK MALZEMELER
İYONİK YÜZEY AKTİF MADDE	DİREKT ETKİLEŞİM	$I-S^{+}$	BAZİK	MCM-41, MCM-48, MCM-50 FSM-16
	(İYONİK)	$I^{+}S^{-}$	NÖTR-BAZİK	ALÜMİNYUM, DEMİR, KURŞUN OKSİTLER VB., AMS
	ORTA DERECELİ ETKİLEŞİM	$I^{+}X^{-}S^{+}$	ASİDİK	SBA-1, SBA-2, SBA-3, HMS, TLCT
	(İYONİK)	$I^{-}X^{+}S^{-}$	BAZİK	ALÜMİNYUM, ÇİNKO OKSİTLER VB.
İYONİK OLMAYAN YÜZEY AKTİF MADDE	(İYONİK OLMAYAN)	I^0S^0	-	HMS
KOPOLİMER	-	I^0N^0	ASİDİK	MSU, SBA-15, TLCT
(LİGAND DESTEKLİ)	(KOVALENT BAĞI)	$I-S$	-	NB-TMS, TA-TMS
NANODÖKÜM	-	-	-	CMK-n
S: YÜZEY AKTİF İYONLARI; I: ANYONİK İNORGANİK TÜRLER X: ANYONİK HALOJENLER; N: NÖTR İYONLAR				

2.1.3 Yapıyı Etkileyen Faktörler

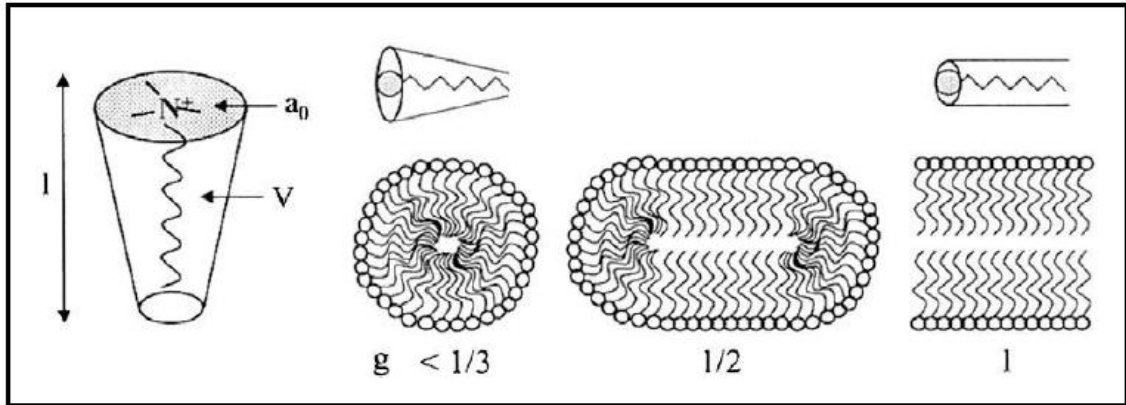
Mezogözenekli yapıların hazırlanmasında yüzey aktif maddenin ve misel çözeltisinin yapısal özellikleri çok önemlidir. Yüzey aktif maddenin doğası gereği gözenek genişliği, duvar kalınlığı, malzemenin fazını ve simetrisini yönetmektedir [29].

Çözeltideki yüzey aktif maddelerin geometrisi yüzey paket parametresi ile belirtilmektedir. Bu “g” paket parametresi,

$$g = \frac{V}{a \cdot l} \quad (2.1)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Yukarıdaki eşitlikte V : yüzey aktif maddenin hidrofobik zincirinin etkili hacmi, a : hidrofilik baş grubunun etkili yüzey alanı ve l : etkili hidrofobik zincir uzunluğunu ifade etmektedir.

Yüzey aktif maddenin zincir uzunluğunun değiştirilmesiyle, çift zincir girişiyile, elektrolitlerin ya da polar ve polar olmayan organik katkı maddelerinin ilavesiyle bazı değişiklikler elde edilebilmektedir [27]. Şekil 2.3’de paket parametre değerlerinin şematik olarak gösterimi verilmektedir.



Şekil 2. 3 Paket parametre değerlerinin şematik gösterimi [4]

Klasik misel kimyasında “g” değeri kritik değerin üzerine çıktıkça, mezofaz oluşumu gerçekleşmektedir [4]. Çizelge 2.2’de bazı “g” değerlerine göre gözlenen mezofazlar verilmektedir.

Çizelge 2. 2 Bazı “g” değerlerine göre gözlenen mezofazlar [1]

PAKET PARAMETRESİ (g)	BEKLENEN YAPI	ÖRNEK
1/3	KÜBİK (Pm3n)	SBA-1
1/2	HEKZAGONAL (p6)	MCM-41, FSM-16, SBA-3
1/2–2/3	KÜBİK (Ia3d)	MCM-48
1	LAMEL	MCM-50

Huo ve arkadaşları yüzey aktif madde takımlarını kullanarak farklı paket parametrelerinin kontrolüyle SBA-1, MCM-41 ve MCM-48 gibi farklı yapıda mezogözenekli malzemeler sentezlemişlerdir [30]. Kısa alkol zincirinin yardımcı yüzey aktif madde olarak eklenmesi paket parametresini değiştirmede kullanılabilmekte ve bu da uzamış misellerin oluşmasına sebep olmaktadır. Böylece hekzagonal şekilde düzenlenen gözenek yapıları oluşmaktadır [31]. Buna ek olarak, kısa amin zincirli yardımcı yüzey aktif madde eklenmesi inorganik yapıların gözenek boyutunu azaltabilmektedir [27].

2.1.4 Yapıyı Aydınlatmada Kullanılan Cihazlar

Mezogözenekli yapıların aydınlatılabilmesi için daha anlaşılır bilgilere ve onlara etki eden faktörleri belirlemeye ihtiyaç vardır. Bu amaçla literatürde çeşitli enstrümantel analiz cihazları kullanılarak çalışmalar yapılmıştır.

MCM-48’in hazırlanışını dar açılı X-ışını yayılması (SAXS) cihazı ile incelenmiş ve sentezin ilk aşamalarında hekzagonal ve ince tabakalı fazlar tespit edilmiştir. Fazların bir arada oluşu kübik mezofaza geçiş için çok önemli olduğu bulunmuştur [32].

Elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektroskopisi mezogözenekli malzemelerin oluşum mekanizmasını aydınlatma çalışmalarında kullanılmış ve silika kaynaklarına bağlı olarak iki yöntem öne sürülmüştür. Birinci yöntemde TEOS kullanılarak EPR problemleri reaksiyonun erken aşamalarında silika ile güçlü bir şekilde etkileşmiş ve

hekzagonal yapı hemen oluşmuştur [33]. Bu olay TEOS'un miseller içinde anında çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Diğer yöntemde ise aerosil silika kaynağı olarak kullanıldığı zaman, reaksiyon başlangıcında silika ile EPR problemleri arasında sadece zayıf etkileşimler gözlenmiştir, bu olay silikanın misellerin etrafında çökeldiğini göstermektedir [34].

2.1.5 Kullanım Alanları

Eşsiz yapısal özelliklere sahip mezogözenekli katılar, bir dizi çevresel ve teknolojik sorunların giderilmesi amacıyla tasarlanmış proseslerin ve malzemelerin gelişmesi için önemli bir potansiyel sergilemektedir. Mezogözenekli malzemeler, geniş yüzey alanları dışında birçok uygulamada ayırmayı ve iyi kimyasal katalizi sınırlayan mikroyapılara göre daha büyük moleküllerin difüzyonuna ve adsorpsiyonuna izin veren oldukça düzenli mezoyapılarından dolayı daha çok tercih edilmektedirler [35].

Son yıllarda, düzenli yapılarla birlikte çeşitli yeni silika malzemelerin geliştirilmesiyle daha ilgi çekici olasılıklar ortaya çıkmıştır. Polimerlere kıyasla inorganik mezogözenekli malzeme moleküler katalizörler için üstün termal ve kimyasal kararlılığından dolayı mükemmel bir destekleyicidir. Fakat yüksek hidrotermal kararlılığa sahip mezogözenekli malzeme sadece inorganik malzemenin bütün özelliklerine değil aynı zamanda geniş bir özgül yüzey alanına, iyi tanımlanmış ayarlanabilir gözenek boyutuna ve ayarlanabilir hidrofobik ya da hidrofilik bir karaktere de sahiptir. Bütün bunlar büyük katalitik türlerin hareketsizleştirilmesi ve iri organik substratların katalitik dönüşümü için büyük fırsatlar sağlamaktadır [36].

Düzenli geometriye sahip olan bu malzemeler, katalizör [37], kontrollü ilaç salımı [38], biyosensörler [39], biyoyakıt [40], sorpsiyon [41] ve membran uygulamaları [42] gibi alanlarda da yaygın olarak kullanılarak ekoloji ve nanoteknoloji uygulamalarında çok büyük önem kazanmışlardır [10].

2.1.6 Çeşitleri

Mikrogözenekli malzemelerin daha büyük molekülü uygulamalarda kullanılamaması nedeniyle son yıllarda mezogözenekli malzemeler bilimsel araştırmalarda ve pratik

uygulamalarda oldukça dikkat çekmektedirler. Başlıca mezogözenekli malzeme çeşitleri M41S, SBA-n, HMS, FSM ve MSU'dur. Çizelge 2.3'de mezogözenekli malzeme çeşitleri ve malzemelerin gözenek yapıları listelenmiştir.

Çizelge 2. 3 Mezogözenekli malzemelerin gözenek yapıları [43]

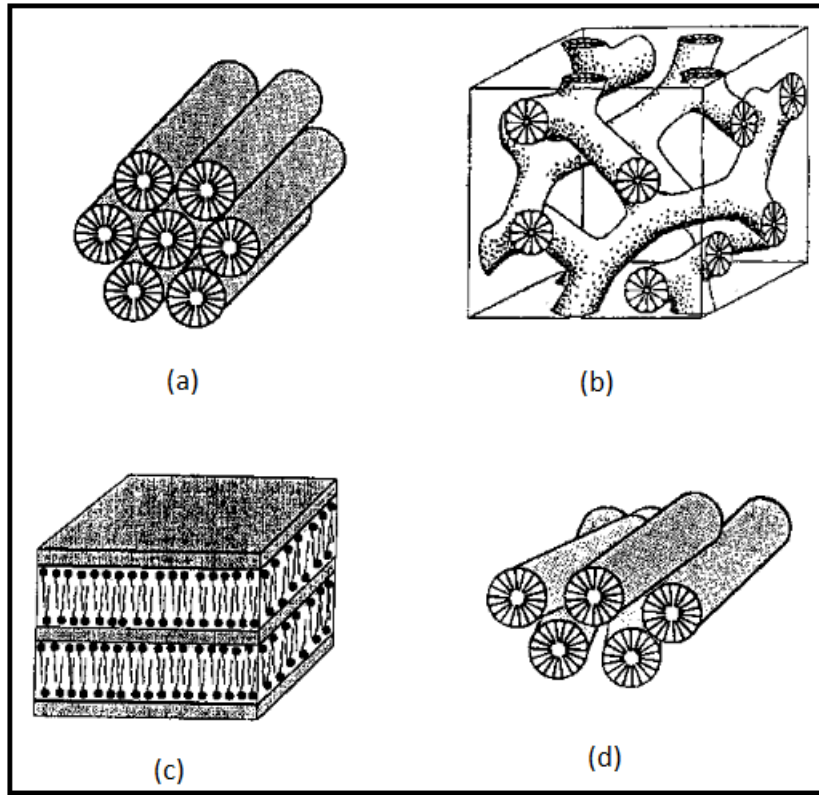
MEZOGÖZENEKLİ KATI	GÖZENEK ÇAPI (nm)	YAPISI
MCM-41	2-5	ALTİGEN
MCM-48	2-5	KÜBİK (3 BOYUTLU)
SBA-15	5-10	ALTİGEN
SBA-16	EN AZ (1-6), EN ÇOK (4-9)	MERKEZİ DÜZENLEME KAFES
SBA-1	2-4	KÜBİK (3 BOYUTLU)
SBA-3	2-4	ALTİGEN (2 BOYUTLU)
MSU	2-5	ALTİGEN (2 BOYUTLU)
HMS	2-5	ALTİGEN

2.1.6.1 M41S

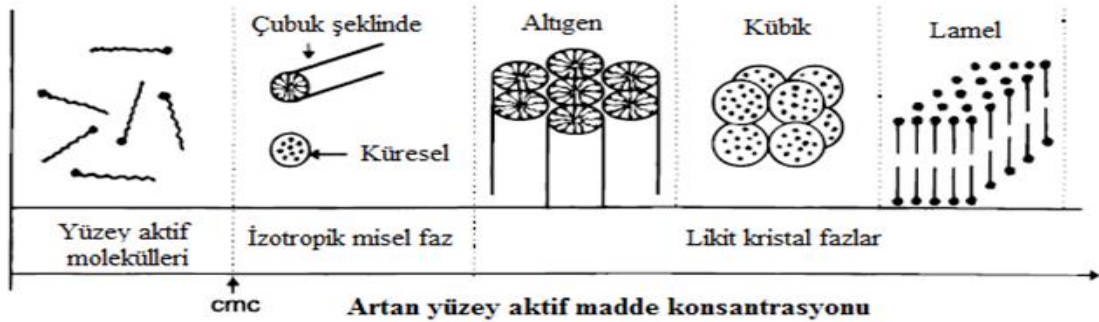
Bu malzemeler 15-100 Å arasında ayarlanabilir küçük gözenek boyutu dağılımına ve geniş yüzey alanına sahiptirler [17]. M41S ailesi üç ana kategoride gruplandırılabilir (Şekil 2.4) Bunlar tek boyutlu gözenek yapılı hekzagonal yapıya sahip ve termal olarak kararlı olan MCM-41, üç boyutlu gözenek sistemli kübik yapılı MCM-48 ve kararsız katman yapılı MCM-50'dir [43].

Gözenek boyutunun yaklaşık 3 nm olmasını sağlayan setil trimetil amonyum bromür (CTAB) M41S aile üyelerinin sentezinde yaygın olarak tercih edilen bir yüzey aktif maddedir. Malzemelerin gözenek boyutları, yüzey aktif maddenin zincir uzunluklarının değişimiyle ya da misellerin içinde boşluk oluşturan organik maddelerin eklenmesiyle

arttırılabilir veya azaltılabilir [27]. Yüzey aktif madde/silisyum oranı da malzeme yapılarının belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Şekil 2.5) [44].



Şekil 2. 4 M41S ailesinin farklı yapılarıdaki üyeleri a) Düzenli yapı MCM-41, b) MCM-48, c) MCM-50 ve d) Düzensiz yapıdaki MCM-41 [43]



Şekil 2. 5 Yüzey aktif madde-su ikili sisteminin faz sırası [44]

Şekil 2.5'e göre, su-yüzey aktif madde ikili sisteminde yüzey aktif maddeler düşük konsantrasyonlarında monomoleküller olarak davranmaktadırlar. Yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça, yüzey aktif madde molekülleri bir araya gelerek miselleri oluşturmakta ve sistem entropisi düşmektedir. Konsantrasyon artmaya devam ettikçe

hekzagonal sıralanmalar meydana gelmekte ve bu da hekzagonal fazı oluşturmaktadır [44].

2.1.6.2 SBA-n

SBA ailesi üyeleri kübik SBA-1 [45, 46] ve SBA-11 [20; 47], hekzagonal SBA-3 [46], üç boyutlu hekzagonal SBA-12 [20, 47], ince tabakalı SBA-14 [20], iki boyutlu hekzagonal SBA-15 [20, 47], ve kübik kafes yapılı SBA-16 [20, 47, 48]'dir. SBA-15 asidik koşullarda blok kopolimer şablonu kullanılarak sentezlenirken SBA-1 ve SBA-3 ise asidik koşullarda katyonik yüzey aktif madde kullanılarak sentezlenmektedirler.

SBA ailesinin en yüksek hidrotermal kararlılığa sahip olan üyesi iki boyutlu hekzagonal yapılı SBA-15'dir. Buna ek olarak SBA-15, MCM-41'den de daha yüksek hidrotermal ve termal kararlılık gösterir ve önemli ölçüde daha geniş birim hücre boyutuna, gözeneklere ve daha kalın gözenek duvarlarına sahiptir.

2.1.6.3 Diğer Mezogözenekli Silikalar

Mezogözenekli silika ailesinin diğer üyeleri arasında farklı yüzey aktif madde kullanılarak farklı koşullarda üretilerek elde edilen MSU [49], HMS [50], FSM [51], Korea Advanced Institute of Science and Technology (KIT) [52], Fudan Üniversitesi malzemeleri (FDU) [53], PMO [11, 13, 14], CMK [15], Geçiş metal oksitli mezogözenekli malzeme (TMS) [54] ve anyonik yüzey aktif madde şablonlu mezogözenekli silika (AMS) [55] sayılabilir.

HMS ve MSU malzemelerinin gözenek sistemleri düzenli hekzagonal yapıya sahip MCM-41'in aksine solucan benzeri yapıya benzemektedir. Bununla beraber, MCM-41 ile aynı gözenek hacmine ve yüzey alanına sahip olmalarına rağmen gözenek çapı dağılımları daha geniştir [26]. KIT ise aynı genişliğe sahip kısa solucan benzeri kanalları olan ve tamamen düzensiz bir şekilde birbirine bağlanan üç boyutlu düzensiz mezogözenekli bir malzemedir [52].

SBA-15 GENEL ÖZELLİKLERİ ve ÜRETİMİ

1998’de Zhao ve arkadaşlarının SBA malzemeleri olarak adlandırılan çeşitli düzenli mezogözenekli yapıları üretmeleriyle, mezogözenekli malzeme üretiminde başka bir dönüm noktasına ulaşılmıştır. Bunlardan en önemlisi hekzagonal düzene sahip SBA-15’tir. SBA-15’in sentezinde genellikle triblok kopolimer $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ yapıyı yöneten ajan olarak kullanılmaktadır. Bu malzeme, gözenek boyutunun sentez koşullarına bağlı olarak 5 ile 10 nm arasında olmasını sağlamaktadır. Düzenli hekzagonal yapı korunurken organik eriyiklerin eklenmesi ile gözenek boyutu 30 nm’ye yükseltilebilmektedir. Genellikle yapıyı yönetici ajan $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ kullanılarak sentezlenen ailenin diğer bir üyesi SBA-16, geçişli kübik $Im3m$ yapısına sahiptir [20].

Mezogözenekli silika ailesinin en yüksek hidrotermal kararlılığa (850°C’ye kadar) sahip olan üyesi SBA-15, diğer üyelere göre daha fazla dikkat çekmektedir [20]. SBA-15, iki boyutlu düzenli hekzagonal yapıya, yüksek yüzey alanına (genellikle 600-1000 m²/g arasında), geniş gözenek boyutuna (45-300 Å) ve kalın gözenek duvarına sahiptir [56]. Bu mükemmel özelliklerinden dolayı SBA-15, yüksek sıcaklık veya korozyif ortamlardaki çalışmaları gerektiren katalizör, adsorpsiyon ve ayırma teknolojilerinde ihtiyaç durumunda kullanılmaktadır [57-59].

3.1 Sentezi

SBA-15 sentezi genel olarak iki kademede gerçekleştirilmektedir. İlk aşama silika kaynağı ve kopolimerin kendiliğinden düzenlenme prosesidir. İkinci aşama ise kopolimerin yapıdan uzaklaştırılmasıdır [60].

SBA-15'in tipik sentezinde yapı yönetici şablon ajan olarak triblok kopolimer veya iyonik olmayan triblok kopolimer [20], silika kaynağı olarak ise tetrametil ortosilikat (TMOS) [21], tetraetil ortosilikat (TEOS) [25] veya tetrapropil ortosilikat (TPOS) [20] kullanılmaktadır.

Zhao ve arkadaşları (2000), düzenli hekzagonal yapılı ve 30 nm gözenek boyutuna sahip SBA-15'i kuvvetli asidik ortamda ($\text{pH} \sim 1$) amfifilik triblok kopolimer kullanarak sentezlemişlerdir. pH değeri silikanın izoelektriğinden daha büyük olduğunda ($\text{pH} 2-6$), silika çökmesi olarak jel oluşumunun gerçekleşmediğini gözlemlemişlerdir [21]. Nötr pH değerinde ($\text{pH}=7$) ise düzensiz veya amorf silikanın oluştuğunu gözlemlemişlerdir [20]. Buna rağmen Cui ve arkadaşları (2005), silikanın izoelektrik noktası üzerinde olan pH değeri 2-5 aralığında, SBA-15 sentezini geliştirmişlerdir. Cui ve arkadaşları asidik şartlar altında bir mezofazın oluşması için $\text{pH} < 3$ olduğunda ön hidroliz olmuş TEOS'un şablon ajan ile etkileşeceğini önermişlerdir [61].

SBA-15 sentezinde ikinci aşama olan şablonun uzaklaştırılma işlemi, istenilen özellikte gözenekli yapının elde edilmesi için çok önemlidir. Kalsinasyon işlemi şablonun yapıdan uzaklaştırılmasında kullanılan klasik bir yöntemdir. Kalsinasyondan sonra oluşan gözenekli yapının özelliklerinin araştırılması için bazı araştırmacılar, şablonunun uzaklaştırılması işlemi boyunca kalsinasyon davranışı üzerinde odaklanmışlardır. Kleitz ve arkadaşları (2003), mezogözenekli M41S ve SBA-tipi silika malzemelerinin kalsinasyon işlemi ile yapılarındaki şablonun uzaklaştırılmasını ve kalsinasyonla birlikte yapıdaki değişimi çeşitli analiz yöntemleri ile incelemişlerdir [62].

3.1.1 Kolloid ve Sol-jel Kimyası

SBA-15 sentezinde kullanılan yöntem sol-jel sentez yöntemidir. Çözelti (sol), yüzey aktif madde tarafından oluşturulan misellerin sulu çözelti içerisinde dağıtıldığı koloidal sistemdir. Çözeltiye silika öncüsü eklendiğinde, sol hidrolize olur ve sıvı içine alınmış jel yapıda bir silika ağı oluşmaktadır. Sol ve jel arasındaki geçiş kademelidir ve bir elastik gerilme ile desteklendiğinde sol, jel olmaya başlamaktadır. Son olarak jel kalsine edildiğinde yüzey aktif maddeler bozunmakta ve buharlaşmaktadır. Böylece kalsinasyon sonucunda gözenekli silika ağına sahip malzeme oluşmaktadır [63].

3.1.1.1 Silika Öncüsü

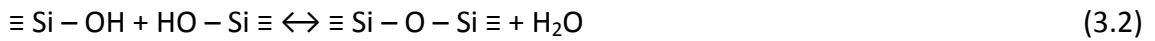
SBA-15 üretiminde farklı çeşitte silika öncüsü kullanılabilir. En yaygın olarak kullanılan silika öncüsü, TMOS veya TEOS alkoksitleridir [64]. Buna ek olarak, sodyum silikat çözeltisi [65], sodyum metasilikat [66], dumanlı silika [67] ve silatran [56] da silika öncüsü olarak kullanılmaktadırlar.

Monomerik silisyum alkoksit öncülerinin su eklenmesinden sonra yoğunlaşması ve hidrolizi (a) ile silika ağını oluşturmak için polimerize oluşu (b ve c) aşağıda verilen üç denklikle tanımlanmaktadır [27].

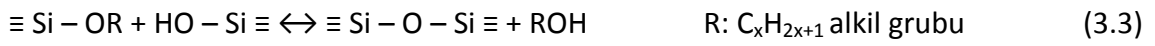
a) Hidroliz:



b) Su kondensasyonu (yoğunlaşması)



c) Alkol kondensasyonu (yoğunlaşması)



3.2 Fonksiyonelleştirilmesi

Mikrogözenekli zeolitlerin aksine mezogözenekli malzemeler kendi kendilerine katalitik olarak aktifleştiremezler. Bunun için uygulamalarda katalitik aktif merkezler tarafından fonksiyonelleştirilmek zorundadırlar [27]. Kontrol edilebilir gözenek boyutuna, gözenek hacmine ve geniş yüzey alanına sahip olması nedeniyle SBA-15, modifiye etmek veya fonksiyonelleştirmek için çok uygundur [68].

Son yıllarda mezogözenekli silikalara organik fonksiyonel grupların modifikasyon veya fonksiyonelleştirme sonucu eklenmesi, silika yüzeyinin hidrofilik ya da hidrofobik karakterini ayarlamak ve spesifik moleküller ile iyonlara emici kimyasal seçicilik vermek için kullanılmaktadır [69].

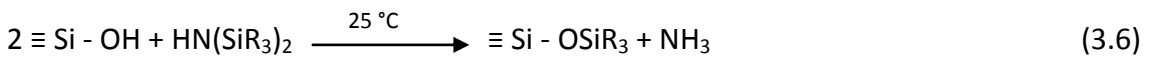
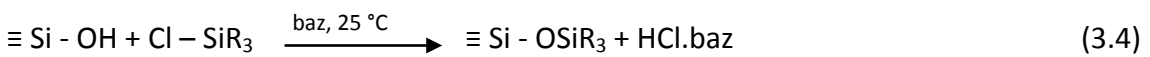
Literatürde yapılmış çalışmalara göre SBA-15'in modifiye ve fonksiyonelleştirme işlemi aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [11],

- SBA-15'in sülfonik, aminopropil, imidazol, triazol gruplarla fonksiyonelleştirilmesi [69],
- Domuz pankreatik lipaz ve Sitokrom-c gibi enzimlerin SBA-15 üzerine immobilizasyonu [70, 71],
- Pd-Zn, Co gibi metal destekli SBA-15 [72, 73],
- SBA-15 yapısı içinde Al, Ce, La, Ti, Mg ve Ca gibi farklı tür metallerin birleştirilmesidir [74 - 76].

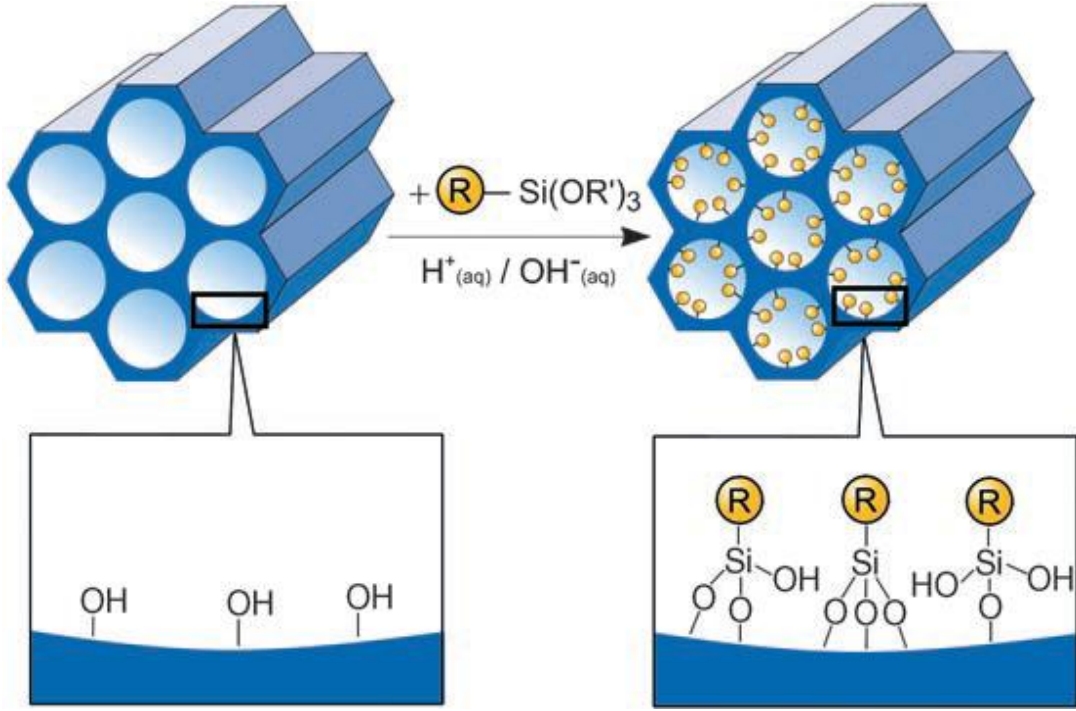
3.2.1 Aşılama

Aşılama, mezogözenekli malzemelerin modifiye edilmesi için kullanılan ilk yöntemdir. Bu yöntem, genellikle yüzey aktif madde uzaklaştırıldıktan sonra, mezogözeneklerin yüzeylerine fonksiyonel moleküllerin bağlanması ile önceden hazırlanmış mezogözenekli yapının sentez sonrası modifikasyonu anlamına gelmektedir (Şekil 3.1). Mezogözenekli silikalar, yüksek konsantrasyonda mevcut olan yüzey silanol (Si-OH) gruplarına sahiptirler ve amorf silikada olduğu gibi organik fonksiyonlandırma için uygun bağlantı noktaları olarak davranmaktadırlar [77, 78].

Yüzey modifikasyonu organik gruplar ile silanol grupları arasında sililasyon reaksiyonu ile gerçekleşmektedir [79, 80]. Sililasyon tipik olarak aşağıdaki yöntemlerden biri ile gerçekleştirilmektedir [77]:



Sililasyon, serbest ($\equiv \text{Si-OH}$) ve geminal silanol ($\text{Si}(\text{OH})_2$) grupları üzerinde gerçekleşmektedir. Fakat hidrojen bağlı silanol grupları kendi aralarında hidrofilik ağlar oluşturdukları için daha az modifikasyona uğramaktadırlar [81]. Mezogözenekli silikanın orijinal yapısı aşılama sonrası genellikle korunmaktadır [77].



Şekil 3. 1 Mezogözenekli silikaların aşılama yöntemi ile fonksiyonelleştirilmesi, R: Organik fonksiyonel grup [82]

Fonksiyonel gruplar ile üst yüzey kaplama için, yüzey aktif maddenin yapıdan uzaklaştırılmasından sonra yüzey silanol gruplarını büyük ölçüde muhaza etmek önemlidir. Yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması ya kalsinasyon yada uygun ekstraksiyon yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir. Kalsinasyon, reaksiyona girmemiş silanol gruplarının yoğunlaşmasını sağlamakta ve bu nedenle tipik kalsinasyon sıcaklığında (400-550°C) birçok yüzey grupları kaybolmaktadır. Ekstraksiyon sonrası ısıl işlemin ek yoğunlaşma ile silika duvarlarının gücünü ve sililasyon için yüzey reaktivitesini arttırmasına rağmen, ekstraksiyon prosesi ile yüzey silanollerinin kaybı minimize edilmektedir [77].

Zhao ve Lu (1998) yüzey aktif maddenin ekstraksiyon ile uzaklaştırıldığı MCM-41 örnekleri için en iyi gaz çıkış sıcaklığının 400-450°C arasında olduğunu belirlemişlerdir [81]. Düşük sıcaklıklarda, silanollerin aralarındaki hidrojen bağları nedeniyle çok sayıda silanollere erişilemediğini, daha yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında ise birçok silanol grubunun yoğunlaşma reaksiyonları nedeni ile kaybolduğunu gözlemlemişlerdir.

Aşılama yönteminin dezavantajları, yüzey üzerinde fonksiyonel gruplar ve silanol grupları arasındaki çapraz bağların neden olduğu, gözenek yüzeyi üzerinde fonksiyonel

grubun yüklemesini sınırlayan reaktif silanol grubunun yoğunluk sınırlaması [83], gözenek yüzeyi üzerine fonksiyonel grubun bağlanması ile gözenek boyutunun ve gözenek hacminin azalması [84], fonksiyonel grubun homojenliğini sağlamada karşılaşılan zorluğu ve birden fazla hazırlık aşamasını gerektirmesidir [85].

3.2.1.1 Pasif Yüzey Grupları ile Aşılama

Mezogözenekli yüzeylerin alkil zincirleri veya fenil grupları gibi düşük reaktivite gösteren gruplarla aşılması işlemi mezogözenekli katıların erişilebilir gözenek boyutlarını uyarlamak, yüzey hidrofobikliğini geliştirmek, silanol gruplarını etkisizleştirmek için kullanılabilmekte ve böylece hidrolize karşı yapıyı korumaktadır [77].

Mobil araştırmacıları ilk çalışmalarında MCM-41'in gözenek boyutunun trimetilsililasyonu ile azaltılabileceğini göstermişlerdir [19]. Benzer gözenek boyutu ayarlaması MCM-41'den daha az geminal silanoller içeren FSM tipi mezogözenekli silikalar ile yapılmıştır. Gözenek çapları, kloroalkildimetilsilanların daha uzun alkil zincir boyları kullanılarak kademeli olarak azaltılmıştır. Alternatif olarak düzenli mezogözenekli malzemelerin belirgin gözenek boyutu, aşılınmış uzun zincirli silileme ajanının farklı miktarları ile ayarlanabilmektedir [86].

Zhao ve Lu (1998) son zamanlarda trimetilklorosilan (TMCS) kullanarak MCM-41 yüzeyini fonksiyonelleştirmişlerdir. Sililasyon ile yüzeyin hidrofobikliği artmış ve suyun adsorpsiyon derecesi güçlü bir şekilde etkilenmiştir [81].

Tatsumi ve arkadaşları, MCM-41 ve MCM-48'in trimetil sililasyonu ile neme ve mekanik sıkıştırmaya karşı kararlılıklarının geliştiğini bulmuşlardır. Eklenen siloksan grupların metil gruplarının kalsinasyon ile uzaklaştırılmasından sonra bile mezogözenekli katının duvarlarını koruduğunu belirlemişlerdir [77].

3.2.1.2 Reaktif Yüzey Grupları ile Aşılama

Olefinler, nitriller, alkiltiyoller, alkil aminler, alkil halojenürler, epoksitler ve bazı diğer yüzey gruplarına sahip olan bir dizi reaktif silan bağlama ajanları vardır ve fonksiyonlandırma işlemlerine olanak sağlamaktadırlar [77]. Örneğin vinil grupları gibi

olefinler, bromlama [87] veya hidroborasyon [88] ile modifiye edilebilmektedirler. Alkil halojenürlerin fonksiyonelleştirilmesi halojen atomunun nükleofilik değiştirilmesi ile mümkün olmaktadır [89].

Diaz ve arkadaşları (1997), MCM-41'i kobalt kompleksleştirici ligandlar (etilendiamin, dietilentriamin ve etilendiamintriasetik asit (EDT)) ile fonksiyonelleştirmişlerdir. MCM-41 desteğinin düzenli, geniş gözenekleri, amorf silika üzerinde oluşabilecek rastgele ligasyondan kaçınarak, yakınındaki ligandlar için kobaltın koordinasyonunu sınırlamıştır. EDT-kompleksli metal merkezlerin, mezogözenekli silika destekler üzerinde redoks aktif olduğu gösterilmiştir [90].

Anwander ve arkadaşları (1999), MCM-41 yüzeyine itriyum bis(dimetilsilil) amid komplekslerini eklemek için bir aşılama yöntemi geliştirmişlerdir. Bu kompleksler amin grupları ortadan kaldırıldıktan sonra, metal siloksit bağı oluşumu ile MCM-41 yüzeyine bağlanmışlardır [91].

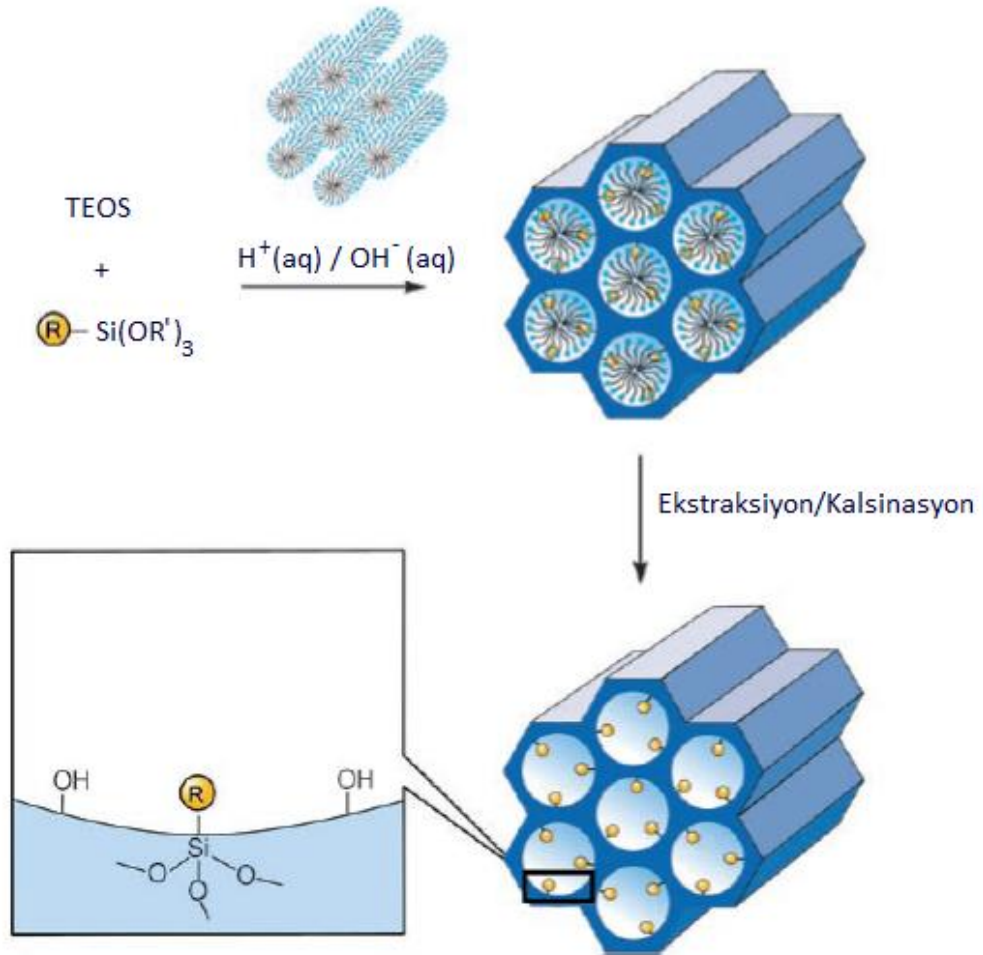
3.2.2 Eş Yoğuşma Reaksiyonları

Tetraalkoksisilan ile bir veya daha fazla Si-C bağlı organosilanın eş yoğuşması sol-jel kimya ile inorganik-organik hibrit yapıların üretiminde kullanılan alternatif bir yöntemdir [77]. Şekil 3.2'de mezogözenekli silikanın sentezi ve eş yoğuşma reaksiyonu ile fonksiyonelleştirilmesi gösterilmektedir.

Eş yoğuşma yöntemi ya metal türlerinin gözenekli malzemelerin yapısı içinde tek bir girdi olarak birleştiği yapı birleşmesi ya da metal oksitlerin destek malzemesinin aynı çözültide eş zamanlı olarak çöktürüldüğü ortak çöktürme ile gerçekleştirilmektedir. Çöktürme prosedüründe, çözültideki metal ve destekleyici öncüler arasındaki güçlü etkileşimi önlemek önemlidir [92].

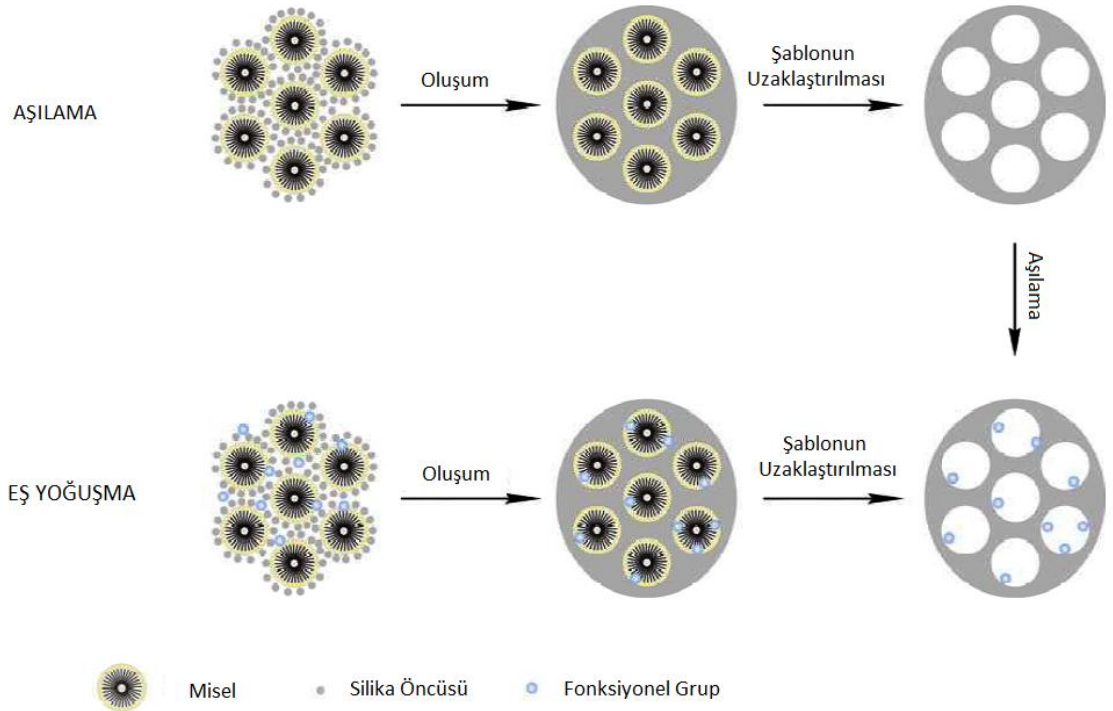
Tek adım veya direkt sentez olarak da adlandırılan bu tür eş yoğuşma reaksiyonları aynı zamanda yüzey aktif madde şablon sentezleri için de uygulanmıştır [77]. Mann [93], Macquarrie [94], Stucky [30] ve Stein [87] araştırma grupları tarafından yapılan ilk çalışmalardan bu yana eş yoğuşma reaksiyonları, geniş reaksiyon koşulları aralığında hibrit mezogözenekli silikalar hazırlamak için kullanılmaktadırlar. Eş yoğuşma reaksiyon

sisteminin seçiminde, fonksiyonel grupların homojen dağılımını elde etmek için öncülerin faz ayrımını önlemek, yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması ve sol-jel reaksiyonu boyunca Si-C bağının kırılmasını önlemek gibi bazı kriterlere ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 3. 2 Mezogözenekli silikaların eş yoğunlaşma ile fonksiyonelleştirilmesi, R: Organik fonksiyonel grup [82]

Şekil 3.3'de mezogözenekli silikaların fonksiyonelleştirilmesinde sıkça kullanılan aşılama ve eş yoğunlaşma yöntemlerinin şematik olarak gösterimi verilmektedir. Özetle, aşılama işlemi ile fonksiyonelleştirme mezogözenekli malzemelerin sentezi sonrasında, eş yoğunlaşma işlemi ile fonksiyonelleştirme ise sentez sırasında yapılmaktadır.



Şekil 3. 3 Aşılama ve eş yoğuşma yöntemlerinin şematik olarak gösterimi [95]

3.2.2.1 S^+I^- Yoluyla Eş Yoğuşma

S^+I^- yoluyla eş yoğuşma orijinal MCM-41 ve buna benzer yapıları hazırlamak için kullanılan bir yöntemdir. Burada S^+ alkilamonyum yüzey aktif maddeler gibi katyonik yüzey aktif maddeleri, I^- temel reaksiyon koşulları altında elde edilen anyonik silika öncüleri göstermektedir. Fenil yüzey grupları ile yüzey aktif madde 350°C 'de kalsinasyon ile uzaklaştırılmasına rağmen organik gruplar bu yol ile mezogözenekli eleklere dahil edildiğinde, yüzey aktif maddeler genellikle HCl/alkol karışımları ile ekstrakte edilmişlerdir [77]. Mann ve arkadaşları (1996, 1997), CTAB, TEOS ve feniltrietoksisilan (PTES), oktiltrietoksisilan (OTES), alliltrimetoksisilan (ATMS), 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (MPTMS), 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTES), 3-(2,3-epoksipropoksi)propiltrimetoksisilan ve 3-imidazoliltrimetoksisilan gibi organosilan karışımlarını içeren ilk çalışmaları yapmışlardır [93, 96]. Hekzagonal düzenli sistemin, organosilanın molce %20 olarak kullanıldığında elde edildiğini bulmuşlardır. Yaptıkları ^{29}Si bazlı nükleer manyetik rezonans (NMR) analiz sonuçlarına göre, silika yapısı içinde organik grupların dağılımının homojen olduğunu bulmuşlardır [97].

Huo ve arkadaşları (1996) ise mezoyapı sentezlerinde yüzey aktif madde öncüleri olarak birkaç uzun zincirli alkoksisilanları kullanmışlardır [30]. Kovalent bağlı yüzey aktif madde-silika kaynağı olarak n-tetradesildimetil (3-trimetoksisililpropil) amonyum klorür kullanarak MCM-41 ve MCM-48 türü yapıları sentezlemişlerdir.

Stein ve arkadaşları viniltrietoksisilan (VTES) ile TEOS'un eş yoğuşması yoluyla reaktif vinil grupları ile hibrit MCM-41 yapılarını sentezlemişlerdir [98]. En fazla hekzagonal yapıyı VTES/TEOS mol oranı 1:4 olduğunda elde etmişlerdir. Gözenekli malzemelerin yüzeylerinin modifikasyonunda fonksiyonel grupların gözenek iç yüzeyinde mi, parçacıkların dış yüzeyinde mi veya duvarların içinde mi konumlandığını bilmek zordur. Stein ve arkadaşları (2000), fonksiyonel grupların konumunu araştırmak için vinil-MCM-41'in brominasyon reaksiyonunu çalışmışlardır. Diklorometan içinde brominasyon boyunca mezogözenekli kanallar içinde mevcut olan çoğu vinil grubu çok yavaş bir reaksiyon hızı sergilemişlerdir. Artan gözenek çapı ile birlikte brominasyon hızı da artmıştır. Reaksiyon hızının, çözücü moleküllerin varlığına ve türüne güçlü bir şekilde bağlı olduğu gözlemlenmiştir [77].

Diğer bir çalışmada gözenekli silikalar, katyonik yüzey aktif madde varlığında 3-merkaptopropiltrietoksisilan (MPTES) ve TMOS'un eş yoğuşmasıyla merkaptopropil ile fonksiyonelleştirilmişlerdir [99].

S^+I^- yoluyla eş yoğuşma reaksiyonlarında aynı yüzey aktif madde kullanıldığında bile organosilan konsantrasyonu arttığında d_{100} aralığının ve kanalların gözenek boyutlarının önemli bir şekilde azaldığı gözlenmiştir. Aynı zamanda organik gruplar kanalların içini genişlettiğinden görünen duvar kalınlıkları artmıştır. Hücre boyutlarındaki daralmanın bir sebebi yüzey aktif maddenin kuyruğu ile polar olmayan organik grupların arasındaki güçlü etkileşimdir [77].

3.2.2.2 $S^+X^-I^+$ Yoluyla Eş Yoğuşma

Bu mekanizma asidik reaksiyon koşulları altında elde edilen katyonik silika öncülerini (I^+) içermektedir. I^+ parçaları, mevcut olan anyonlar (X^-) aracılığıyla katyonik yüzey aktif madde molekülleri ile etkileşmektedirler [77].

Babonneau ve arkadaşları (1999), asidik koşullar altında hibrit mezogözenekli eleklerin eş yoğunlaşma reaksiyon serilerini incelemişler ve yapı içinde metil, etil, oktil, vinil ve fenil yüzey gruplarını birleştirmişlerdir. Hekzagonal düzenli yapıyı sadece fenil grupları ile elde etmişlerdir. Asidik koşullar altında yüzey aktif madde ve silika yüzeyi arasındaki zayıf etkileşimlerden dolayı bu prosesten sonra bazı yapısal düzensizlikler elde etmelerine rağmen yüzey aktif maddeyi etanol ile ekstrakte edebilmişlerdir. Diğer taraftan 350°C’de kalsinasyon yaptıklarında fenil grupları ile düzenli yapının korunduğu görmüşlerdir. Bu ısı işlem sırasında diğer organik grupların çoğunun bölündüğü veya ayrıştığını bulmuşlardır. İki boyutlu hekzagonal SBA-3 ve kübik SBA-1’i ise asidik koşullar altında CTAB, feniltrietoksisilan ve TEOS karışımlarının eş yoğunlaşması ile hazırlamışlardır [100].

Lebeau ve arkadaşları (1999), Brinker ve arkadaşlarının (1999), [101] asit sentez prosedürünü izleyerek TEOS, 3-(2,4-dinitrofenilamino)-propiltrietoksisilan ve CTAB içeren öncü bir sulu çözeltiden çözücüyü yavaşça buharlaştırma yoluyla, şeffaf sarı ince filmleri ve silika mezoyapıların milimetre kalınlığında ince monolitlerini hazırlamışlardır [102]. Bazı koşullar altında gerçekleştirilen önceki çalışmada, ürün toz halde elde edilmiştir [103].

3.2.2.3 S^0I^0 Yoluyla Eş Yoğunlaşma

TEOS gibi yüksüz silika öncüleri (I^0) oktilamin veya dodesilamin gibi nötr amin yüzey aktif madde miselleri (S^0) ile mezoyapıları oluşturabilmektedirler. Nötr yüzey aktif maddeler ve duvar arasındaki zayıf etkileşimden dolayı yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması veya geri kazanımı, etanol ile ekstraksiyon yoluyla mümkün olmaktadır [77]. Bu yaklaşım ilk olarak Macquarrie tarafından 3-aminopropil ve 2-siyanoetil grupları [94] ile hibrit malzemeler için kullanılmıştır ve daha sonra vinil ve kloropropil grupları [104], 3-imidazol [96], ve merkaptopropil gruplarını [105] içeren başka fonksiyonel gruplarda da kullanılmıştır. Saf silika HMS yapılarındaki gibi ürünlerin, düzensiz ve dar gözenek boyut dağılımı ile solucan benzeri kanallara sahip olduğu görülmüştür. Corriu ve arkadaşları n-hekzadesilamin varlığında $R'Si(OEt)_3$ (P atomu içeren R') ve TEOS'un eş yoğunlaşması yoluyla hibrit mezogözenekli katılar içine fosfor

merkezlerini dâhil etmişlerdir. Sonuçlar mezogözenekli yapının, fosfor merkezlerinin sülfürleme ve kuaternizasyonundan sonra bile muhafaza edildiğini göstermiştir [77].

Mercier ve Pinnavaia (2000) tarafından S^0I^0 yoluyla eş yoğunlaşma oktil-, bütül-, propil-, merkaptopropil- ve fenil gruplarını kullanarak HMS'nin fonksiyonelleştirilmesini incelemişlerdir. Çalışmalarında şablon yer değiştirme ve doğrudan ekleme olmak üzere iki farklı yöntemle inorganik-organik bileşikler hazırlamışlardır. Şablon yer değiştirme, organosilanın eşit miktarda yüzey aktif madde ve TEOS ile yer değiştirmesi anlamına gelmektedir. Bu yöntemin yapı yönetici amin yüzey aktif maddelerin boyutu ile karşılaştırılabilir mezoyapıların fonksiyonelleştirilmesinde uygun olduğunu belirlemişlerdir. Doğrudan ekleme yöntemi ise, yüzey aktif madde miktarını sabit tutarak eş molar TEOS'un organosilan ile yer değiştirmesidir. Bu yöntemin, amin yüzey aktif madde şablonunun boyutundan daha küçük boyuta sahip organik grupların yapıya dahil edilmesinde başarılı olduğunu bulmuşlardır. Bu proseslerde gözenek hacimleri ve yüzey alanlarında yükleme ile farklılık gözlenmemiştir. Ancak S^+I^- yoluyla hazırlanan malzemelerde olduğu gibi organik bileşenlerin yüklemesinin artması ile daha küçük gözenek boyutları gözlenmiştir [85].

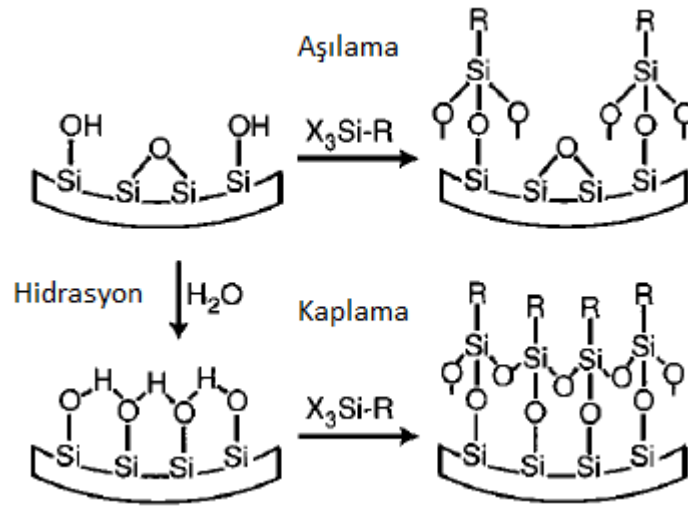
3.2.2.4 N^0I^0 Yoluyla Eş Yoğunlaşma

Mercier ve arkadaşları yapı yönetici ajan olarak alkilpoli (etilen oksit) (Tergiol 15-S-12 $[CH_3(CH_2)_{14}(OCH_2CH_2)_{12}OH]$ ve Triton-X100 $[(CH_3C(CH_3)_2CCH_2C_6H_4(OCH_2CH_2)_{10}OH)]$ gibi iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin (N^0) kullanıldığı N^0I^0 yoluyla eş yoğunlaşmayı araştırmışlardır [106, 107]. Bu sentez, nötr pH'da gerçekleştirilmiş ve yüzey aktif maddenin etanol ile ekstraksiyonu yapılabilmektedir. TEOS ve organotrialkoksisilanlar ile organiklerin fazla miktarda yüklenmeleri sonucunda daha küçük kafes aralıklarına sahip solucan benzeri yapılar elde edilmiştir [106].

3.2.3 Kaplama

Aşılama yönteminde silisleme reaktifleri gözenek duvarlarından uzakta hidrolizi ve yoğunlaşmayı önlemek için genellikle kuru koşullar altında ilave edilmektedir. Susuz koşullar altında silika yüzeyinin hidrofilik kısmı sililasyon boyunca korunmakta ve yüzey grupları nispeten izole edilmektedir. Bununla birlikte, gözenek yüzeyi üzerinde tek bir

tabaka oluşturacak şekilde proste sadece yeterli miktarda su kullanılarak, organosilanların devamlı tabakalanması ile elde edilebilmekte ve bu durum ürün içindeki organiklerin konsantrasyonunun artmasına yol açmaktadır (Şekil 3.4). Kaplama yönteminde suyun fazlasından, mezogözenekli eleklerin dışında veya kanallarının içinde sililasyon reaktiflerinin kontrolsüz polimerizasyonuna yol açtığı için kaçınılmalıdır. Su kontrollü kaplama MCM-41 ve HMS türü yapılar üzerinde merkaptopropil ile fonksiyonelleştirme işleminde kullanılmıştır [77].



Şekil 3. 4 Kaplama ve aşılama proseslerinin karşılaştırılması [77]

Dai ve arkadaşları (1999), MCM-41 yüzeyini hedef metal iyonları ve ligand kompleksleri ile kaplamışlardır. Metal iyonları uzaklaştırıldığında kompleksleşme için aynı tür metal iyonları ile ligandlar önceden konumlandırılmıştır. Orjinal metal iyon bağlayıcı için seçiciliğin, rastgele fonksiyonelleştirilmiş mezogözenekli eleklere göre daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir [108].

3.2.4 Islak Emdirme

Islak emdirme yöntemi heterojen katalizlerde en çok kullanılan fonksiyonelleştirme yöntemidir [27, 109, 110]. Burada, destekleyici madde metal bir tuz çözeltisi ile doyurulmaktadır. Çözeltinin miktarı, destek maddenin gözenek hacmini tam olarak dolduracak şekildedir. Malzemedeki suyu uzaklaştırmak için kurutulup daha sonra metal oksit olarak çöktürülerek kalsine edilmektedir.

Mezogözenekli maddeler yüksek yüzey alanına sahip olduklarından ıslak emdirme yönteminde fonksiyonelleştirilmiş destek malzemesi olarak birçok çalışmada incelenmiştir. Vrålstad ve arkadaşları MCM-41 ve MCM-48 üzerine Co_3O_4 parçacıklarını çöktürmek için mezogözenekli silikaları sulu kobalt çözeltisi ile emdirmişlerdir. Bu amaçla MCM-41 ve MCM-48 numunelerini ıslak emdirme ve birlikte çöktürme yöntemleriyle kobaltla fonksiyonelleştirmişlerdir. Islak emdirme yönteminin küçük kobalt oksit parçacıklarını daha iyi dağıttığı ve bunu yaparken mezogözenekli yapıyla yüksek yüzey alanını koruduğunu bulmuşlardır. Üç boyutlu MCM-48’de, tek boyutlu MCM-41’dekine göre kobalt oksidin daha iyi dağıldığını bulmuşlardır [92].

KONTROLLÜ İLAÇ SALIMI

İlaç salım sistemi, belirli bir hızda belirli bir konumdaki taşıyıcı bir biyoaktif ajanı salabilen sistem olarak tanımlanmaktadır. Bu sistemin temel amacı, dozaj sıklığının düşürülmesine izin vererek, ilaç etki süresini ve dozunu hızlandırarak, hastaya minimum zarar vermek ve insan sağlığını düzeltmektir [111]. Kontrollü ilaç salım sistemleri ise, hedef bölgeye tedavi edici ajanların konumsal ve geçici salımını hassas bir şekilde başarabilmektir.

İlaç yükleme işleminde yüklenen ilaç miktarının ve salım hızının belirlenmesinde yüklenilecek yüzeyin yapısı çok önemli bir rol oynamaktadır. İlaç yükleme işlemi farklı mekanizmaları temel alarak gerçekleştirilmektedir. Bu mekanizmalar salım ve kontrollü salım üzerinde önemli bir etkiye sahiptirler. İlaç yükleme mekanizmaları üç başlık altında toplanabilir [112].

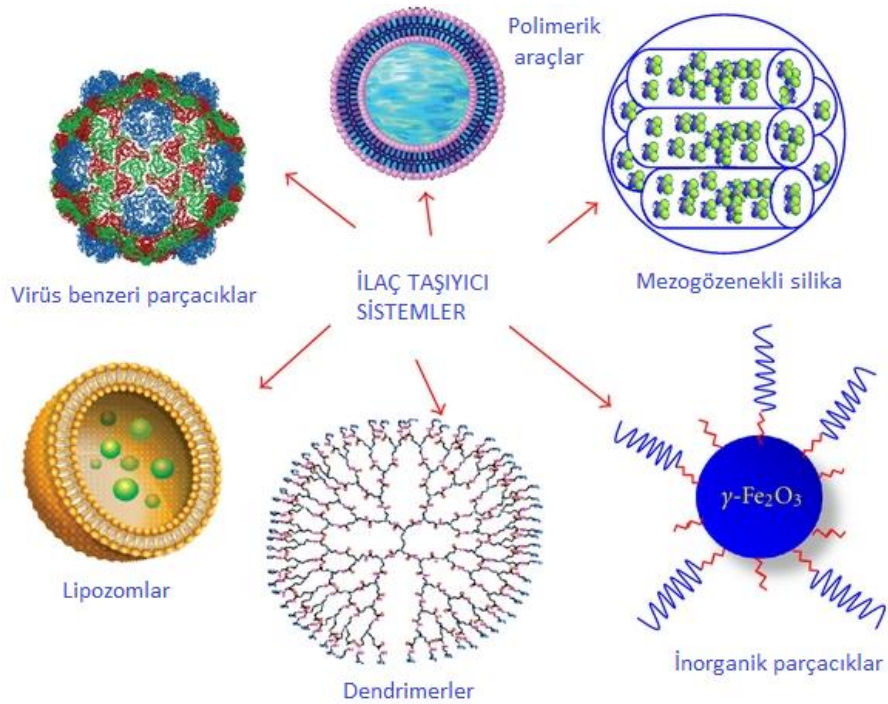
- Kovalent bağlanma
- Fiziksel yakalama
- Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazındaki adsorbant yüzeyine bileşiğin fiziksel veya kimyasal bağlar ile bağlanması olayıdır. İlaç yükleme mekanizmasında ise adsorpsiyon işlemi zayıf fiziksel etkileşimler ile gerçekleşmektedir. Fiziksel yakalama işleminde ise ne fiziksel ne de kimyasal etkileşimler söz konusudur. İlaç; adsorban içindeki gözeneklere, açık gözenek kanallarının fiziksel olarak bloke edilmesi ile itilmektedir [113].

Genellikle en çok kullanılan ilaç yükleme prosesi, ilaç çözeltisi içerisine gözenekli mikroparçacıkların daldırılmasıdır. Eğer yükleme sistemi içinde etkileşimler uygunsa ilaç, çözeltiden gözenek duvarlarına doğru taşınmaya zorlanır ve orada bulunan adsorpsiyon sitelerine yakalanmaktadır. Çözelti evaporasyon işlemi ile uzaklaştırıldığında, ilaç gözeneklerde kalmaktadır [113].

Son yıllarda, inorganik silika, karbon malzemeler ve polimerik matrisler [114, 115] ile çift katmanlı hidroksitler [116-118] içeren çeşitli malzemeler, virüs bazlı nano taşıyıcılar, dendrimerler [119] ve lipozomlar [120] ilaç salımında kullanılmaktadırlar (Şekil 4.1). Amorf kolloidal ve gözenekli silika, silika-gömme ve biyouyumluluk temelinde ilaç salım sistemleri olarak kullanılmıştır [121].

Silika bazlı sistemlerde, ilaçların ticari olarak satılan silika üzerine adsorbe edildiği bilinmektedir. Bununla birlikte, jel içinde hem silika hem de ilacın doğrudan karıştırılması, ilacın heterojen dağılımına sebep olmakta bu da farklı örnekler arasında ilacın salım hızını etkileyebilmektedir [122].



Şekil 4. 1 Çeşitli ilaç taşıyıcı sistemler [119]

4.1 Çeşitli İlaçların Sürekli Salımları İçin İlaç/Mezogözenekli-Silika Sistemler

Kararlı mezogözenekli yapısı, geniş yüzey alanı, iyi biyouyumluluğu, uyarlanmış mezogözenek boyutu ve fonksiyonelleştirilebilmesi ile düzenli mezogözenekli silikalar, kontrollü ilaç salım sistemi olarak umut verici bir uygulama sergilemişlerdir. Mezogözenekli silikalar yüksek ilaç yükleme ile ışık, manyetit, kimyasal, pH ve sıcaklık gibi bazı dış uyarıcılar altında kontrollü sürekli salımın yanı sıra duyarlı salım da göstermektedirler.

İlaç salım hızı, gözenek boyutu ve duvarlar üzerindeki fonksiyonel gruplara bağlıdır. Sililasyonda, ilave fonksiyonel grupların eklenmesi ile gözenek boyutu azalır ve düşük miktarda ilaç yüklenir, ancak bu olay ilaç salımına kontrol kazandırmaktadır [123].

4.1.1 M41S Bazlı Mezogözenekli Malzemeler

İyi düzenlenmiş bir gözenek dağılımı adsorpsiyonun ve ayırma aşamalarının homojenliğini sağlamaktadır. Böylece düzenli mezogözenekli silikalar kontrollü ilaç salımında önemli bir rol oynamaktadırlar [118]. Bu durum, ilk kez Vallet-Regi ve meslektaşları (2001) tarafından Si-MCM-41 kullanılarak kaydedilmiştir. Çalışmada, farklı gözenek boyutunda iki tür MCM-41 test edilmiş ve ilaç olarak ibuprofen kullanılmıştır. İlaç salım grafikleri gözenek boyutuna bağlı olarak değil, malzeme içine ilacın yüklenmesi metoduna bağlı farklı bir davranış göstermiştir [116].

Cavallaro ve arkadaşları mezogözenekli silikaları ilaç salım cihazı olarak incelemişlerdir. Diflunisal, naproksen, ibuprofen ve onun sodyum tuzları gibi dört anti-inflamatuar ajanı kullanmışlardır. Aynı zamanda ilaç salım çalışmalarını pH 1.1 ve 6.8'de referans mide-bağırsak sıvısı ortamlarında gerçekleştirmişlerdir. Salım verileri, modifiye edilmiş ilaç salımı için diflunisal ile emdirilmiş matrisin iyi bir potansiyel sistem sunduğunu göstermiştir [123].

Qu ve arkadaşları (2006) ise suda çözünen bir ilaç olan kaptopril ile mezogözenekli MCM-41 sistemini incelemişlerdir. İlaç salım profilleri yüzey özellikleri ve gözenek boyutu uyarlanarak kontrol edebilirlerken, ilaç yükleme büyüklüğünün BET yüzey alanı, yüzey hidrofiliği ve mezogözenekli malzemenin hidrofobikliği ile doğrudan ilişkili olduğunu bulmuşlardır [124].

M41S'in diğ er bir önemli mezogözenekli malzemesi olan MCM-48 ve büyük gözenekli Ia3d malzemesi (LP-Ia3d), hızlı molekül transferi ve kolay molekül erişilebilirliğı gerektiren uygulamalar için çok kullanışlı olan, kendine özgü nüfuz edici kanalları ve ağılarından dolayı son zamanlarda büyük ilgi çekmişlerdir. Izquierdo-Barba ve arkadaşları (2005) salım çalışmaları için ibuprofen ve eritromisin ile birlikte MCM-48 ve LP-Ia3d sistemlerini incelemişlerdir. Sonuçlar, MCM-48 ve LP-Ia3d'nin de ilaç salımı için iyi birer taşıyıcı olduklarını göstermiştir. İlaçların salım hızı matrisin gözenek boyutuyla azalmış ve aynı zamanda gözenek yüzeyinin kimyasal değışimi salım hızında fark edilebilir bir azalmaya neden olmuştur [125].

Silikaların organik modifikasyonu özel uygulamalar için mezogözenekli eleklerin gözenek boyutları ve yüzey özellikleri üzerinde tam kontrol sağlamaktadır [77]. Mezogözenekli malzemelere bağlı ilaç salımı için, organik modifiye edilmiş mezogözenekli silika kullanılarak yapılan birkaç araştırma daha kaydedilmiştir. Genellikle fonksiyonelleştirmenin adsorpsiyon ve ilaç salımını etkileyeceği tespit edilmiştir.

Zeng ve arkadaşları (2005) organik aminopropil gruplarıyla modifiye edilen MCM-41 malzemelerini aspirinin kontrollü ilaç salım sisteminde kullanmışlardır. Sonuçlar, bu salım sisteminin, gözenek duvarları üzerindeki aminopropil gruplarının miktarından ve mezogözenekli malzemelerin düzenli yapısından etkilendiğini göstermiştir [126].

4.1.2 SBA Bazlı Mezogözenekli Malzemeler

SBA-15, MCM-41'e göre daha büyük gözenek çapına sahip olduğu için büyük moleküllerin salımında daha çok kısıtlama göstermesi beklenmektedir [123]. SBA-15, ribavirin, naproksen, ibuprofen ve sefaleksine vb. ilaçlar için yeni ilaç taşıyıcı sistemler olarak kullanılmaktadırlar [127-130].

Vallet-Regi ve arkadaşları (2004) kalsine edilmiş toz ve disk SBA-15 numuneleri ile antibiyotik amoksisilini analiz etmişlerdir. Amoksisilin, malzemenin (toz ya da diskin) fiziksel durumuna bağlı olan bir oranda çözelti içine salınmıştır. Toz halde amoksisilin salımının diskteki salımdan daha hızlı olduğu görülmüştür [131].

Yapılan diğ er bir çalışmada ise SBA-15, gentamisin ilaç salım sisteminde kullanılmıştır. İlaçla yüklenen SBA-15 numuneleri toz ve disk formunda hazırlanmıştır. Amoksisilin ile ilgili yapılan çalışmanın tersine, toz ve disk formundaki gentamisin salım hızlarında önemli bir fark görülmemiştir [132].

Yu ve Zhai (2009) feniltrimetoksisilan ve trimetilklorosilan ile fonksiyonelleştirdikleri ve fonksiyonelleştirmedikleri SBA-15'den nimodipin salımını incelemişlerdir. Her üç numuneden ilaç salımında önemli bir fark olmadığı görülmüştür [133].

Doadrio ve arkadaşları [123] ilaç salım kontrolü için SBA-15'in fonksiyonelleştirilmesini rapor etmişlerdir. Kalsine edilmiş ve oktiltrimetoksisilan ve oktadesiltrimetoksisilan gibi uzun alkil zincirleri ile fonksiyonelleştirilmiş örneklerin salım modellerini karşılaştırmışlardır. Örneklere makrolid antibiyotik eritromisin yüklemiş ve in vitro salım analizleri yapılmıştır. Silika içinde hidrofobik-CH₂ kısımlarının arttığı salım hızının azaldığı gözlemlenmiştir. Diğ er bir yaptıkları çalışmada ise oktiltrimetoksisilan ile fonksiyonelleştirdikleri ve fonksiyonelleştirmedikleri SBA-15 numunelerinden vankomisin salımını incelemişlerdir. Fonksiyonelleştime işleminin vankomisin salımını önemli bir oranda etkilediğini bulmuşlardır [134].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Hammadde ve Kimyasal Malzemeler

5.1.1 Hammadde

5.1.1.1 Arıtma Çamuru

Deneysel çalışmalarda, silika kaynağı olarak Bergama Ovacık Altın Madeni Saflaştırma Tesisinden çıkan arıtma çamuru, sadece kurutma ve eleme ön işlemleri uygulanarak başka herhangi bir ön arıtma veya yıkama adımı gerçekleştirilmeden kullanılmıştır. Bu nedenle, arıtma çamuru 105°C’de 2 saat kurutularak ASTM standartlarına göre kalibre edilmiş eleklerle 90 µm altına elenmiştir. Katı atığın siyanür içerip içermediği TS 12271 nolu “Atıklar- Standard Deney Metodları ile Siyanür Tespiti” yöntemine göre belirlenmiştir. Ayrıca, arıtma çamurunun kristal faz, kimyasal ve yüzey analizleri XRD, XRF, FTIR, SEM ve BET cihazları ile incelenmiştir.

Altın madeninin saflaştırma tesislerinde konsantre altın elde etmek için çok fazla miktarda katı atık üretilmektedir [135]. Dünya genelinde bu tür endüstriyel atıkların verimli bir şekilde bertaraf edilebilmesi çok fazla miktarda üretim olması nedeniyle büyük bir problemdir [136]. Bu tür atıkların kullanışlı malzemelere dönüştürülmesi hem ekonomi ve hem de çevre açısından oldukça önemlidir.

5.1.2 Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler ve genel özellikleri Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1 Kimyasal malzemeler ve genel özellikleri

KİMYASAL MALZEME	MARKASI	SAFLIĞI	KULLANILDIĞI AŞAMA
TETRAETHYL ORTHOSİLİCATE (TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$)	MERCK	%99	SAF SİLİKA KAYNAĞI OLARAK SBA-15 ÜRETİMİNDE
SODYUM METASİLİKAT PENTAHİDRAT ($Na_2O_3Si.5H_2O$)	ALDRİCH	%99	SAF SİLİKA KAYNAĞI OLARAK SBA-15 ÜRETİMİNDE
PLURONİC P123 TRİBLOK KOPOLİMER ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$)	SİGMA-ALDRİCH	-	ŞABLON OLARAK SBA-15 ÜRETİMİNDE
HİDROKLORİK ASİT (HCl)	MERCK	%37	SBA-15 ÜRETİMİNDE
SODYUM HİDROKSİT (NaOH)	MERCK	>%97	FÜZYON İŞLEMİNDE, SİYANÜR ANALİZİNDE
DEMİR (III) KLORÜR ($FeCl_3.6H_2O$)	MERCK	-	SİYANÜR ANALİZİNDE
DEMİR (II) SÜLFAT ($FeSO_4.7H_2O$)	MERCK	%99.5	SİYANÜR ANALİZİNDE
SÜLFÜRİK ASİT (H_2SO_4)	MERCK	%95-98	SİYANÜR ANALİZİNDE
TRİMETOKSİMETİLSİLAN (TMMS)	MERCK	%98	FONKSİYONELLEŞTİRME İŞLEMİNDE
TOLUEN	MERCK	>%99	FONKSİYONELLEŞTİRME İŞLEMİNDE
ETHANOL	MERCK	%96	İLAÇ YÜKLEMEDE
FLURBİPROFEN (FBP)	SANOVEL İLAÇ	-	İLAÇ YÜKLEMEDE

5.2 Enstrümantal Analiz Cihazları

5.2.1 X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF)

Bergama altın madeni arıtma tesisinden çıkan arıtma çamurunun kimyasal bileşimi PANanalytical Minipal 4 marka spektrometre cihazıyla belirlenmiştir. Kurutulmuş toz çamur numunesi, numune kabına boşaltılıp Ca-U elementleri aralığında analiz edilmiştir. Numunenin ölçümü üç paralelde yapılarak sonuçların ortalaması alınmıştır. Elde edilen kimyasal bileşim deneysel sonuçlar bölümünde verilmektedir.

5.2.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP/OES)

Arıtma çamurundan elde edilen çözeltilerin kimyasal analizleri Perkin Elmer marka Optima 2100 DV model ICP/OES spektrometresi ile incelenmiştir. Elde edilen kimyasal analiz verileri deneysel sonuçlar bölümünde yer almaktadır.

5.2.3 X-Işınları Difraktometresi (XRD)

Arıtma çamurunun ve deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ürünlerin kristalografik özellikleri X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK α tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert-Pro marka XRD cihazı ile incelenmiştir. Toz haldeki numuneler, alüminyum numune kabına boşaltılmış ve düz bir yüzey elde edilmesine dikkat edilerek analize hazırlanmışlardır. Üretilen ürünlerin düşük açı XRD analizleri 0.6-8.0° arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir. Elde edilen XRD diyagramları deneysel sonuçlar bölümünde yer almaktadır.

5.2.4 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)

Arıtma çamurunun ve elde edilen ürünlerin fonksiyonel bağ grup özellikleri KBr pellet yöntemi kullanılarak, Perkin Elmer Spectrum One marka FTIR spektrometresinde 4000-450 cm⁻¹ dalga boyları arasında cihazında incelenmiştir. Örnekler 1/100 oranında KBr ile karıştırılarak hidrolik preste 3 dakika boyunca 10 ton basınç uygulanarak pellet haline getirilmişlerdir. Buna ek olarak, fonksiyonelleştirilmiş örnekler ATR ekipmanında analiz edilmişlerdir. Elde edilen FTIR spektrumları deneysel sonuçlar bölümünde verilmektedir.

5.2.5 Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetri Cihazı (DTA/TG)

Elde edilen ürünlerin termal özellikleri Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG termogravimetri cihazında incelenmiştir. Analizler farklı ısıtma hızlarında (5, 15 ve 20°C/dak), 30-700°C sıcaklık aralığında, 200 ml/dak'lık azot akış hızında platin kroze kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elde edilen ürünlerin mikroyapısal özellikleri CamScan Apollo 300 SEM cihazında incelenmiştir. Numuneler yapışkan bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlenmiş ve altın ile kaplanarak analize hazır hale getirilmişlerdir.

5.2.7 Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

Numunelerin spesifik yüzey alanları ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm ölçümleri Micromeritics ASAP 2020 adsorpsiyon cihazında belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi sıvı azot sıcaklığı olan 77 K'de ölçülmüştür. Analiz öncesinde SBA-15 örnekleri vakum altında 300°C'de, fonksiyonelleştirilmiş ve ilaç yüklenmiş numuneler ise 50°C'de gaz giderme işlemine tabi tutulmuşlardır. Bağıl denge basıncı $0.03 < P/P_0 < 0.30$ aralığında değişirken adsorpsiyon verileri kullanılarak Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları (S_{BET} , m²/g) hesaplanmıştır. Azot desorpsiyon izoterminden elde edilen gözenek boyut dağılımı ve gözenek hacmi, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemine göre belirlenmiştir.

5.2.8 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC)

FBP salım profilleri Perkin Elmer Flexar HPLC sisteminde ters faz, izokritik yöntem ile yapılmıştır. Brownlee HRes Analytical C18 (50 x 2.1 mm, 1.9 µm) kolonu ile 0.6 ml/dak akış hızında, 5 µl injeksiyon hacmi ile 254 nm'de elde edilen numune pik alanlarına göre numunelerin PBS ortamında FBP salım profilleri elde edilmiştir.

5.3 Ekipmanlar

5.3.1 Hidrotermal Kap

SBA-15 sentezi, Parr Instrument Company (Illinois, USA)'den alınan politetrafloroetilen (PTFE) kaplı, paslanmaz metal ceketli asit çözündürme kabında sentezlenmiştir. Kabin maksimum operasyon sıcaklığı 250°C, maksimum operasyon basıncı 1900 psi ve hacmi 125 mL'dir (Şekil 5.1).



Şekil 5. 1 SBA-15 sentezinde kullanılan hidrotermal kap

5.3.2 Kül Fırını

Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin yapılarında bulunan fazla miktardaki P123 kopolimerinin uzaklaştırılması amacıyla kalsinasyon işlemi ve arıtma çamurunun füzyon işlemi Protherm marka kül fırınında gerçekleştirilmiştir.

5.4 Deneysel Yöntem

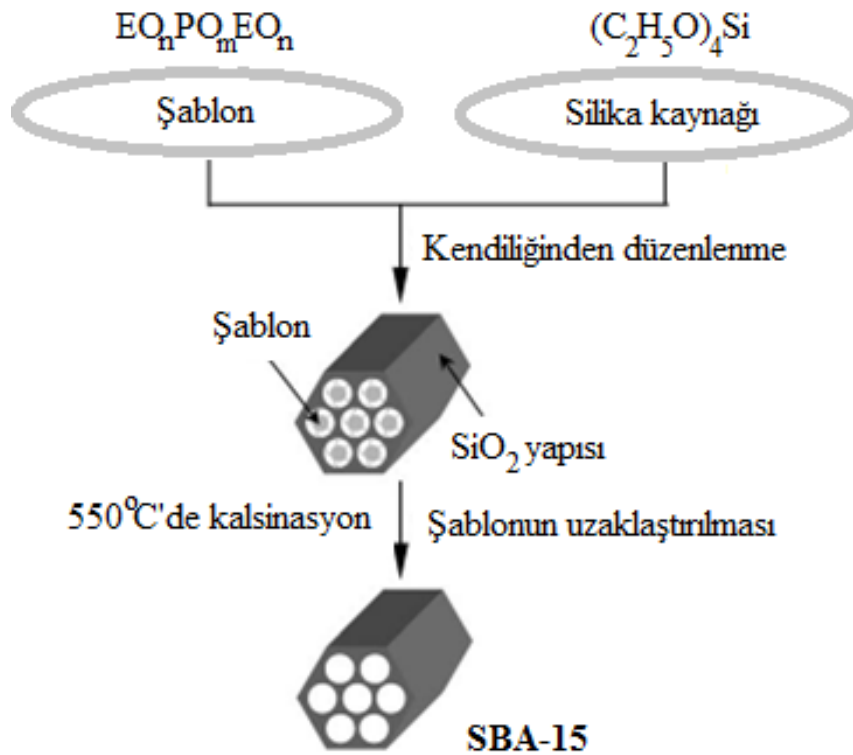
SBA-15 üretimi hidrotermal yöntem ile TEOS, sodyum silikat ve Bergama Ovacık Altın Madeni Saflaştırma Tesisi'nden çıkan atık arıtma çamuru gibi farklı silika kaynakları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar üç ana başlık altında incelenmiştir:

- 1- Saf silika kaynaklarından SBA-15 üretimi
- 2- Arıtma çamurundan SBA-15 üretimi ve deneysel tasarım
- 3- Saf silika kaynaklarından elde edilen SBA-15'in ilaç yüklemede kullanılmasıdır.

5.4.1 Saf Silika Kaynaklarından SBA-15 Üretimi

5.4.1.1 TEOS'tan

SBA-15 sentezi, Zhao ve arkadaşları [20] tarafından yapılan yöntem temel alınarak bazı modifikasyonlarla gerçekleştirilmiştir. Belirli miktardaki P123 kopolimeri, distile su ve 2 M'lık HCl çözeltisi içinde 35°C'de 1 saatte çözömlendirilmiştir. Süre bitiminde çözeltiye uygun miktarda TEOS damla damla eklenmiş ve bir süre daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Karıştırma işlemi bittikten sonra elde edilen çözelti oda sıcaklığında 2 saat dinlenmeye bırakılmıştır. Çözelti daha sonra bir hidrotermal kaba aktararak, 100°C'de 24 saat bekletilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen çözelti mavi bantlı süzgeç kağıdı yardımıyla filtre edilerek saf su ile yıkanmıştır. Filtre edilen ürün 100°C'de gece boyunca kurutulduktan sonra P123 kopolimerinin uzaklaştırılması amacıyla bir kroze içerisine konularak, kül fırınında 550°C'de 6 saat kalsine edilmiştir. SBA-15 üretim prosedürü Şekil 5.2'de verilmektedir. TEOS'tan üretilen ürün SBA-15_T olarak adlandırılmıştır. SBA-15_T'nin XRD, FTIR, TG/DTG, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. 2 SBA-15 üretiminin şematik olarak gösterimi [60]

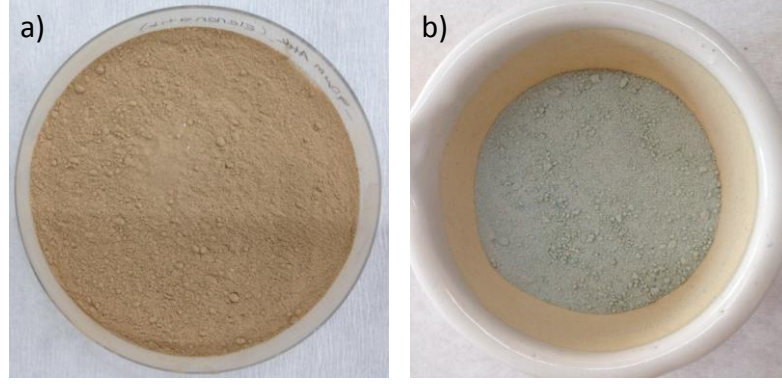
5.4.1.2 Sodyum Silikattan

SBA-15 sentezi, Kosuge ve arkadaşları [65] tarafından yapılan yöntem temel alınarak bazı modifikasyonlarla gerçekleştirilmiştir. Belirli miktardaki P123 kopolimeri, 2 M'lık HCl çözeltisi içinde oda sıcaklığında çözömlendirilmiştir. Daha sonra bu çözeltiye uygun miktarda su içerisinde çözömlendirilmiş sodyum silikat çözeltisi hızlıca eklenmiş ve tüm çözelti kısa bir süre daha karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra elde edilen çözelti oda sıcaklığında birkaç saat dinlendirilmeye bırakılmıştır. Sonrasında karışım bir hidrotermal kaba aktararak 100°C'de 24 saat boyunca bekletilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen çözelti mavi bantlı süzgeç kağıdı yardımıyla filtre edilerek saf su ile yıkanmıştır. Filtre edilen ürün 100°C'de gece boyunca kurutulduktan sonra P123 kopolimerinin uzaklaştırılması amacıyla bir kroze içerisine konularak, kül fırınında 550°C'de 6 saat kalsine edilmiştir. Sodyum silikattan üretilen ürün SBA-15_{SS} olarak adlandırılmıştır. SBA-15_{SS}'in XRD, FTIR, TG/DTG, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

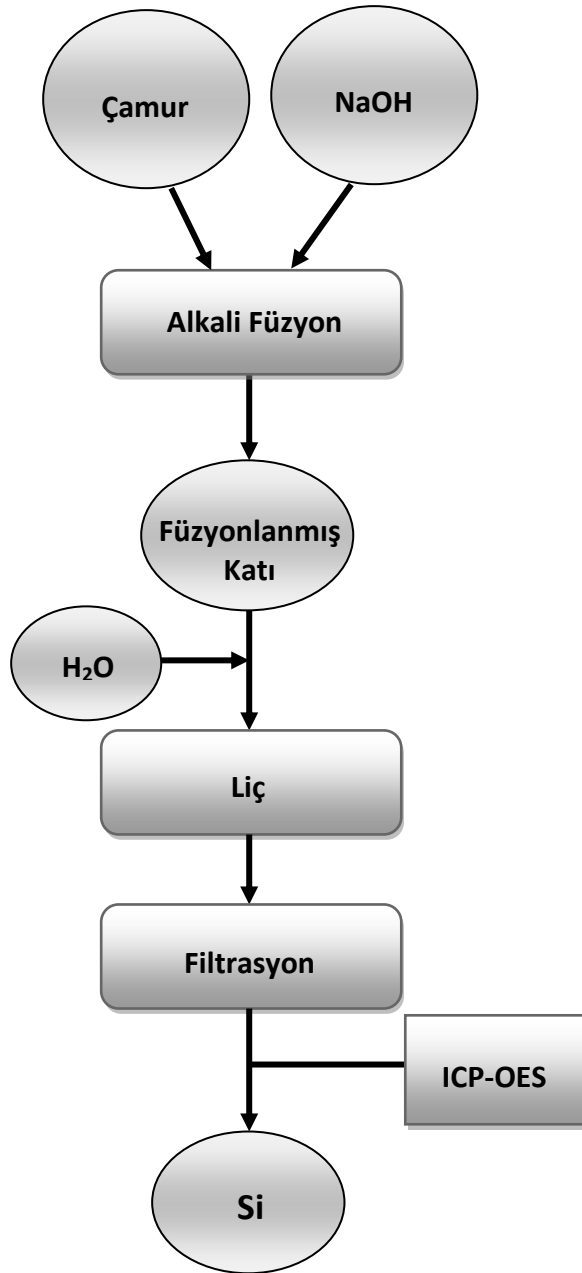
5.4.2 Arıtma Çamurundan SBA-15 Üretimi ve Deneysel Tasarım

5.4.2.1 Arıtma Çamurundan Alkali Füzyon Yöntemi ile Si Çözeltisi Eldesi

Altın madeni saflaştırma tesisinden çıkan arıtma çamurundan silisyumu ekstrakte etmek için füzyon tekniği kullanılmıştır. Çamur içerisindeki silisyum NaOH kullanılarak füzyonlama işlemi ile aktifleştirilmiştir. İlk olarak çamur belirli oranlarda NaOH ile karıştırılıp homojen bir karışım elde etmek için öğütölmüştür. Sonra karışım bir nikel kroze içerisine alınarak 550°C'de kül fırınında 1 saat bekletilmiştir. Farklı ağırlık oranlarında NaOH/çamur karışımları hazırlanarak füzyon tekniği üzerine etkisi belirlenmiştir. Füzyon işlemi sonucunda elde edilen katı ürün öğütölerek belirli miktarda distile su ile karıştırılarak farklı liç sürelerinde oda sıcaklığında çalkalamalı su banyosunda karıştırılmıştır. Füzyon işlemi öncesinde atığın ve sonrasında elde edilen katı ürünün görüntüleri Şekil 5.3'de verilmektedir. Süre bitiminde elde edilen karışım, filtre edilerek çözelti katı kısımdan ayrılmıştır. Elde edilen ekstrakte edilmiş füzyon çözeltisinin elementel konsantrasyonu (Si, Al, ve Na) ICP-OES analizi ile belirlenmiştir. Deneysel prosedür Şekil 5.4'de verilmektedir.



Şekil 5. 3 Arıtma çamurunun görüntüsü a) Füzyon öncesi b) Füzyon sonrası



Şekil 5. 4 Alkali füzyon yöntemi ile arıtma çamurundan Si ekstraksiyonunun akış diyagramı

5.4.2.2 Arıtma Çamurundan SBA-15 Üretimi

Belirli miktardaki P123 kopolimeri 2 M'lık HCl çözeltisi içinde oda sıcaklığında çözömlendirilmiştir. Daha sonra karışıma uygun miktarda belirli NaOH/çamur oranında hazırlanan karışımın ekstrakte edilmesiyle elde edilen füzyon çözeltisi eklenmiş ve bir süre daha karıştırıldıktan sonra karışım içerisine derişik HCl ve distile su ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti belirli karıştırma süresinde oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilmiştir. Karıştırma işlemi bittikten sonra elde edilen çözelti bir hidrotermal kaba aktarılarak belirli sıcaklıkta ve belirli sürede bekletilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen çözelti filtre edilerek distile su ile yıkanmıştır. Filtre edilen ürün 100°C'de gece boyunca kurutulduktan sonra P123 kopolimerinin uzaklaştırılması amacıyla bir kroze içerisine konularak, kül fırınında 550°C'de 6 saat kalsine edilmiştir.

5.4.2.3 Deneysel Tasarım

Bu çalışmada, arıtma çamurundan SBA-15 üretimini etkileyen önemli faktörleri belirlemek amacıyla iki seviyeli fraksiyonel faktöriyel deneysel tasarım yapılmıştır. Fraksiyonel faktöriyel tasarım, deney sayısının çok olduğu durumlarda önemsiz olan faktörleri elimine ederek deney sayısının belli oranda azaltılmasına yönelik kullanılmaktadır. Bu amaçla, NaOH/çamur oranı, füzyonlanmış katının liç süresi, reaksiyon çözeltisinin karıştırma süresi, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin üretim üzerine etkileri incelenmiştir. Tasarım merkez noktalarda 3 tekrar ile beş parametrenin iki farklı seviyede incelenmesi sonucu elde edilmiştir. İki seviyeli faktöriyel dizayn, olası etkileşimli birçok faktörün olduğu durumlarda çok sık kullanılan bir tasarım modelidir [137]. Çizelge 5.2'de deneysel tasarım parametreleri ve seviyeleri her bir değişken parametre için verilmiştir.

Tüm bu parametrelerin seviye değerleri literatür araştırmaları göz önünde bulundurularak belirlenmiştir [20, 138-140]. Optimum deney koşulların belirlenmesinde kullanılan genel denklem Eşitlik 5.1'de verilmiştir.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_5X_5 + b_6X_1X_2 + b_7X_1X_3 + b_8X_1X_4 + b_9X_1X_5 + b_{10}X_2X_3 + b_{11}X_2X_4 + b_{12}X_2X_5 + b_{13}X_3X_4 + b_{14}X_3X_5 + b_{15}X_4X_5 \quad (5.1)$$

Çizelge 5.2 Deneysel parametreler ve seviyeleri

PARAMETRELER	SEVİYE DEĞERİ (ALT)	SEVİYE DEĞERİ (ÜST)	MERKEZ NOKTA (ORTA)
NaOH/ÇAMUR (g/g)	1	1.5	1.25
LİÇ SÜRESİ (saat)	16	24	20
KARIŞTIRMA SÜRESİ (saat)	16	24	20
REAKSİYON SÜRESİ (saat)	24	72	48
REAKSİYON SICAKLIĞI (°C)	90	110	100

Bu eşitlikte, x_1 NaOH/çamur oranı, x_2 liç süresini, x_3 karıştırma süresini, x_4 reaksiyon süresini, x_5 reaksiyon sıcaklığını, b_0 sabit, b_i ($i=1...5$) değişken parametrelerin ve b_i ($i=6...15$) iki parametre arasındaki etkileşim model katsayılarını göstermektedir. Y ise ölçülen değer olan potansiyel yanıt değişkenini göstermektedir. Model katsayıları, deneysel verilerin fraksiyonel faktöriyel tasarım tekniğine göre Minitab 16 programı kullanılmasıyla elde edilmiştir. İki seviyeli deneysel tasarım tekniğinde k tane parametre (faktör) söz konusu olup bu faktörler iki farklı seviyede (üst ve alt) merkez noktalarda n tane tekrar ile kontrol edilmiştir. Bu dizayna göre yapılması gereken deney sayısı “ $2k-1+n$ ” olarak bulunmuştur. Tüm deneysel çalışmalar KMC-203 Prof.Dr. Abdülkadir Kuyulu Bor Laboratuvarı iklim şartları altında (23 ± 2 °C sıcaklık, % 60 ± 3 bağıl nem) gerçekleştirilmiştir. Deneysel tasarım planı Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Deneysel tasarımda potansiyel yanıt değişkenleri olarak spesifik yüzey alanı (S_{BET}) ve hegzagonal birim hücre parametresi (a_o) seçilmiştir. Mezogözenekli malzeme sentezinde en yüksek a_o değerine sahip olan numunenin en iyi kalitede numune olduğu bilinmektedir [141, 142]. a_o değeri aşağıda verilen formüle göre hesaplanmaktadır.

$$a_o = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (5.2)$$

Çizelge 5.3 Fraksiyonel faktöriyel tasarım planı

DENEY NO	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
1	1	16	16	24	110
2	1	24	16	24	90
3	1.5	16	16	24	90
4	1.5	24	16	24	110
5	1	24	24	24	110
6	1	16	24	24	90
7	1.5	16	24	24	110
8	1.5	24	24	24	90
9	1	16	16	72	90
10	1	24	16	72	110
11	1.5	16	16	72	110
12	1.5	24	16	72	90
13	1	16	24	72	110
14	1	24	24	72	90
15	1.5	16	24	72	90
16	1.5	24	24	72	110
17	1.25	20	20	48	100
18	1.25	20	20	48	100
19	1.25	20	20	48	100

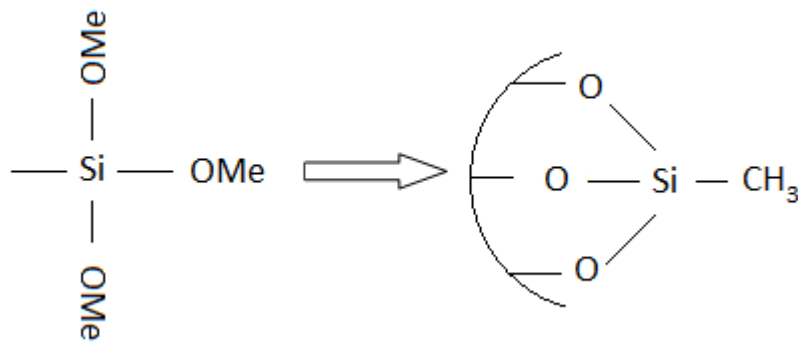
Deneyisel tasarıma göre optimum koşullar belirlendikten sonra arıtma çamurundan SBA-15 üretimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünün XRD, FTIR, TG/DTG, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ve SEM analizleri yapılmıştır.

5.4.3 Saf Silika Kaynaklarından Elde Edilen SBA-15'lerin İlaç Yüklemede Kullanılması

SBA-15_T ve SBA-15_{SS} numunlerinin ilaç taşıyıcı sistemler olarak kullanılabilirliklerinin araştırılması için numuneler aşılama yöntemi kullanılarak trimetoksimetilsilan (TMMS) ile fonksiyonelleştirilmişlerdir. Fonksiyonelleştirme işlemi bittikten sonra hem fonksiyonelleştirilmiş hem de fonksiyonelleştirilmemiş numunelere ilaç yükleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

5.4.3.1 Fonksiyonelleştirme

SBA-15 yüzeyinin fonksiyonelleştirilmesindeki amaç silanol (Si-OH) grupları sayesinde hidrofilik yapıya sahip SBA-15 gözenek kanallarının, metil grupları ile modifiye edilerek gözenek yüzeylerinin daha hidrofobik olmasını sağlamaktır. SBA-15'in TMMS ile fonksiyonelleştirilme şeması Şekil 5.5'de verilmektedir.



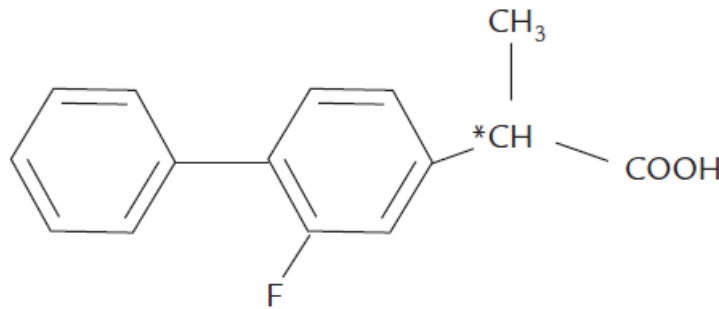
Şekil 5. 5 Aşılama yöntemi kullanılarak TMMS ile SBA-15 yüzeyinin fonksiyonelleştirilmesi [8]

Fonksiyonelleştirme işlemi SBA-15_T ve SBA-15_{SS} numunelerine yapılmıştır. Numuneler öncelikle 80°C'de 3 saat kurutulduktan sonra belirli bir miktar kuru toluen ile karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltilere TMMS eklenerek tüm çözeltiler oda sıcaklığında 24 saat daha karıştırılmıştır. Süre bitiminde çözeltiler 6 saat süreyle refluks edilmişlerdir. Refluks işlemi bittikten sonra elde edilen karışımlar süzülüp toluen ile yıkanmışlardır. Elde edilen fonksiyonelleştirilmiş SBA-15 numuneleri oda sıcaklığında

kurutulmuşlardır. Fonksiyonelleştirilmiş örnekler TMMS-SBA-15_T ve TMMS-SBA-15_{SS} olarak isimlendirilmişlerdir. TMMS-SBA-15_T ve TMMS-SBA-15_{SS}'in XRD, FTIR, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.4.3.2 İlaç Yükleme Prosedürü

SBA-15 numunelerine ilaç yükleme işleminde Flurbiprofen (FBP) kullanılmıştır. FBP, C₁₅H₁₃FO₂ molekül formülüne sahip, molekül ağırlığı 244.26 g/mol olan beyaz ya da beyaza yakın renkte kristal bir tozdur. FBP'nin kimyasal yapısı Şekil 5.6'da gösterilmektedir. Pratikte FBP su içinde çözünmezken alkol, eter, aseton, metilen klorür ve metil alkolde kolay çözünmektedir [143].



Şekil 5. 6 FBP'nin kimyasal yapısı *FBP'nin optik olarak aktif bölgesini göstermektedir [144]

FBP, kiral bir 2-arilpropionik asit türevi ve analjezik, anti-inflamatuvar, antipiretik etkili rasemik bir karışım olarak tatbik edilen nonsteroidal antienflamatuvar ilaçtır [144]. FBP etkili bir trombosit agregasyonu inhibitörüdür. Genellikle oral yolla alınan FBP, ağrılarının tedavisinde, osteoartrit ve romatizmal hastalıklarda kullanılmaktadır [145, 146]. Ayrıca, güneş yanığı tedavisinde de kullanılmaktadır [146].

İlaç yükleme işlemi SBA-15_T, SBA-15_{SS}, TMMS-SBA-15_T ve TMMS-SBA-15_{SS} numuneleri üzerine yapılmıştır. Bu amaçla, FBP etanol içerisinde oda sıcaklığında ultrasonik yöntemle çözündürülerek homojen bir karışım oluşturulmuştur. 40 mg/ml'lik konsantrasyona sahip FBP-etanol çözeltisi içerisine belirli bir miktar silika örneği eklenip oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra karışım bir gün boyunca 50°C'de evapore edilmiştir. Karışım üzerine belirli bir miktar daha etanol eklenerek oda sıcaklığında bekletilmiştir. Karışım süzölmüş ve elde edilen süzöntü 50°C'de gece boyunca kurutulmuştur. İlaç yüklenmiş SBA-15_T numunesine SBA-15_T-FBP, TMMS-SBA-

15_T numunesine TMMS-SBA-15_T-FBP, SBA-15_{SS} numunesine SBA-15_{SS}-FBP ve TMMS-SBA-15_{SS} numunesine TMMS-SBA-15_{SS}-FBP adı verilmiştir. SBA-15_T-FBP, TMMS-SBA-15_T-FBP, SBA-15_{SS}-FBP ve TMMS-SBA-15_{SS}-FBP numunelerinin XRD, FTIR, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.4.3.3 İlaç Salımı

İlaç salım profilleri 0.024 g FBP ile yüklenmiş numunelerin 100 ml fosfat tamponlu tuz (PBS; pH 7.2) içerisinde 37 ± 0.1°C sabit sıcaklıkta tutularak 50 rpm hızda karıştırılması ile belirlenmiştir. Belirlenen zaman aralıklarında PBS ortamından numuneler alınarak, örnekler HPLC cihazında analiz edilmişlerdir. HPLC analizinde hacimsel olarak %43 asetonitril içeren tampon çözeltisi hareketli faz olarak kullanılmıştır [147].

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Arıtma Çamurunun Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda Si kaynağı olarak Bergama Ovacık Altın Madeni Saflaştırma Tesisi'nden çıkan arıtma çamurunun yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyonu XRD, XRF, FTIR, SEM ve BET analizleriyle incelenmiştir.

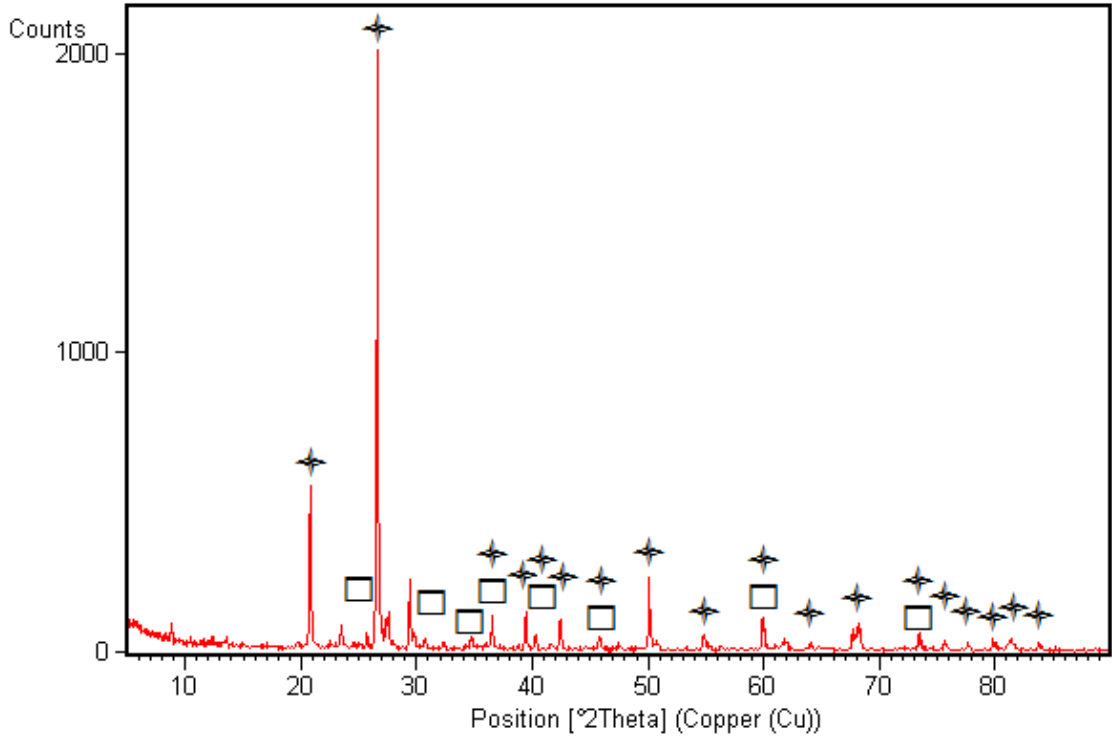
Arıtma çamurunun kristal yapısı XRD analizi ile incelenmiştir. Şekil 6. 1'de verilmekte olan çamurun XRD diyagramı, oda sıcaklığında 0-90° arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir. Analiz sonucuna göre arıtma çamurunun yapısında kuvars (SiO_2 , PDF no: 01-087-2096) ana piklerinin yanında alüminyum oksit (Al_2O_3 , PDF no: 00-012-0539) piklerine de rastlanmıştır. SiO_2 'nin karakteristik piklerinin yaklaşık olarak 26.61°, 20.81° ve 50.08° difraksiyon açılarında, Al_2O_3 'ün karakteristik piklerinin ise 25.67°, 34.73° ve 73.46° difraksiyon açılarında olduğu bulunmuştur [148].

Arıtma çamurunun kimyasal bileşimi XRF analizi ile tespit edilmiştir. XRF analiz sonuçlarına göre çamur içerisinde %77.7 oranında SiO_2 bulunduğu belirlenmiştir [148].

Arıtma çamurunun kimyasal analiz sonuçları Çizelge 6. 1'de verilmektedir.

Çizelge 6. 1 Arıtma çamurunun XRF analiz sonuçları

BİLEŞİK	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	MoO_3	BaO
İÇERİK (% ağı.)	77.70	12.10	3.05	3.32	0.21	0.05	2.94	0.55	0.10

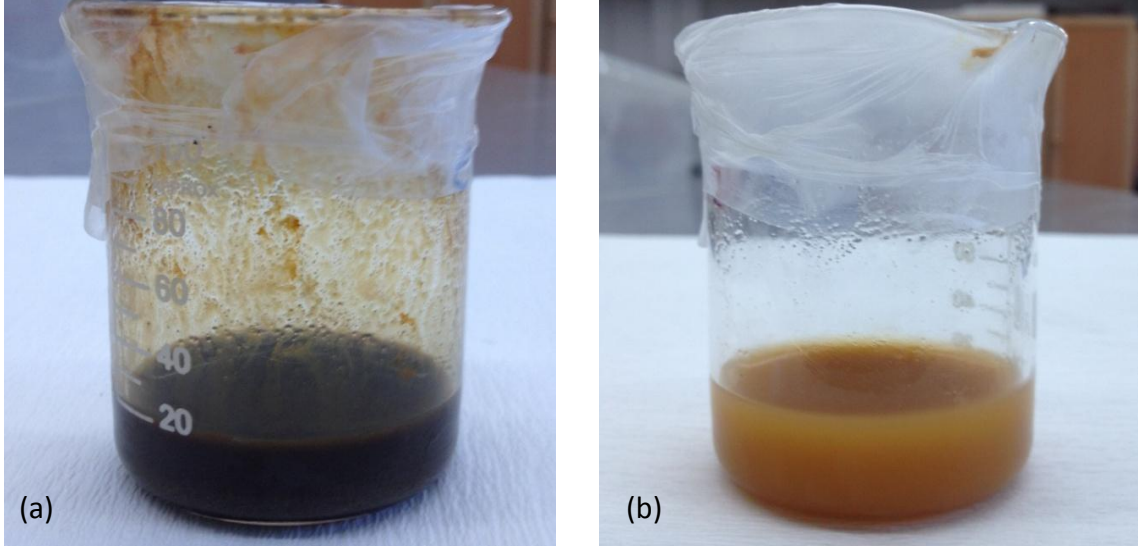


Şekil 6. 1 Arıtma çamuruna ait XRD diyagramı (+: SiO₂, □:Al₂O₃)

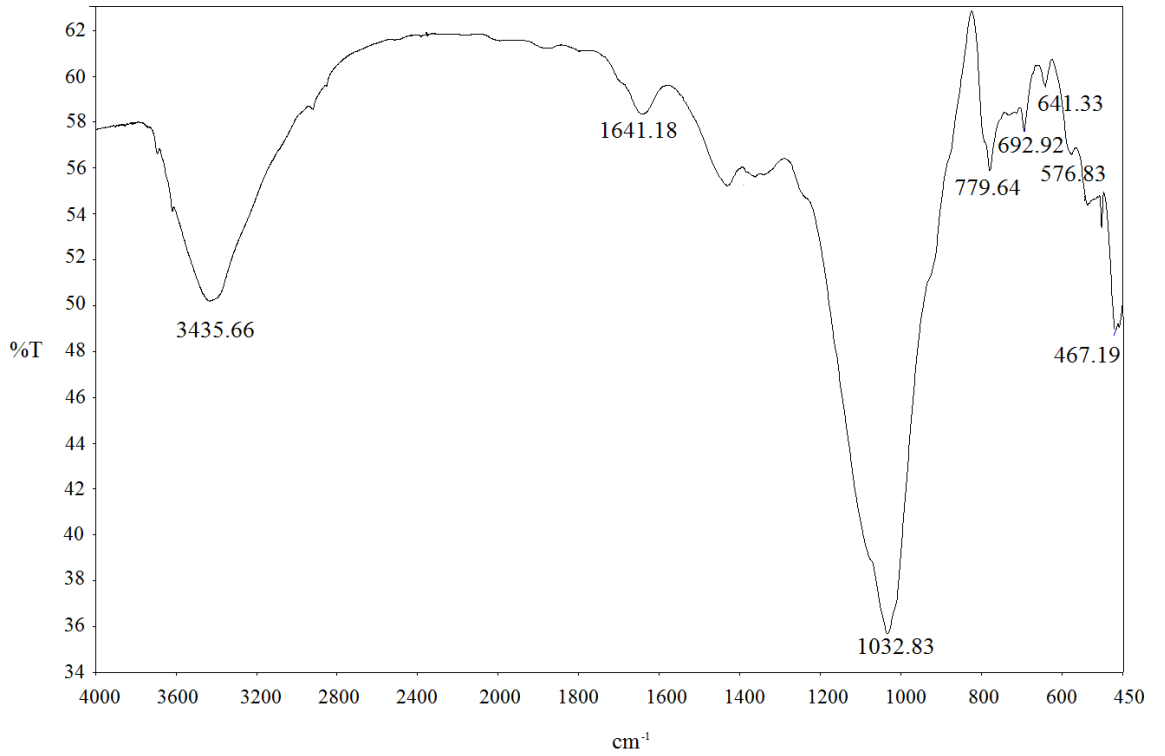
Katı atığın içinde siyanür olup olmadığı TS 12271 nolu “Atıklar- Standard Deney Metodları ile Siyanür Tespiti” yöntemine göre belirlenmiştir. Bu metoda göre yaklaşık 1 gram numune, 2.5 N sodyum hidroksit çözeltisi içine ilave edilerek, çözeltinin pH’ı 12-13 aralığına ayarlanmıştır. Çözeltiye 5 ml demir sülfat çözeltisi ilave edilerek karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma, 5 ml demir (III) klorür çözeltisi ilave edilerek karıştırma işlemine devam edilmiştir. Elde edilen bazik çözeltinin görünümü Şekil 6.2 (a)’da verilmektedir. Bu çözelti üzerine derişik sülfürik asit yavaşça ilave edilerek çözeltinin pH’ı 1’in altında olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu işlemten sonra eğer numunede açık yeşil-mavi renk oluşumu varsa numunede siyanür varlığını göstermektedir. Elde edilen asidik çözeltinin görünümü Şekil 6.2 (b)’de verilmektedir. Oluşan turuncu renk numunede siyanür olmadığını kanıtlamaktadır.

Arıtma çamurunun 4000–450 cm⁻¹ dalga boyları arasındaki fonksiyonel grup özellikleri FTIR analiziyle incelenmiştir. Şekil 6.3’de verilen çamura ait FTIR spektrumuna göre 3435.66 cm⁻¹’de silanol (Si-OH) grupları ucundaki O-H titreşimlerinden, 1032.83 ve 779.64 cm⁻¹’de bulunan adsorpsiyon bantları asimetrik ve simetrik Si-O-Si gerilmelerinden, 1641.18 cm⁻¹’de bulunan adsorpsiyon bandı ise numune hazırlama

sırasında malzemenin yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmış sudan, 692.92 cm^{-1} 'de bulunan adsorpsiyon bandı kuvarsın varlığını gösteren Si-O bağından 641.33 cm^{-1} 'de bulunan adsorpsiyon bandı Si-O-Al eğilmesinden, 576.83 cm^{-1} 'de O-Si-O bağından ve 467.19 cm^{-1} 'de Si-O-Si eğilmelerinden kaynaklanmaktadır [148].

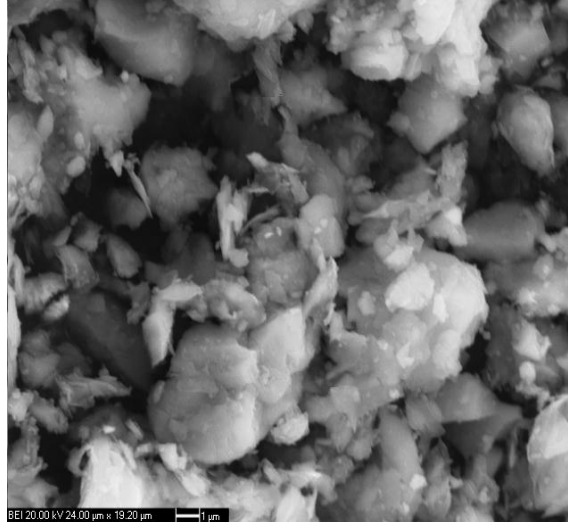


Şekil 6. 2 Atığın siyanür analizi için hazırlanan çözelti a) Bazik b) Asidik



Şekil 6. 3 Arıtma çamurunun FTIR spektrumu

Aritma çamurunun mikroyapısal özelliği SEM ile incelenmiştir. Şekil 6.4’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, düzensiz parçacık boyutuna sahip çeşitli kristaller dikkat çekmektedir.

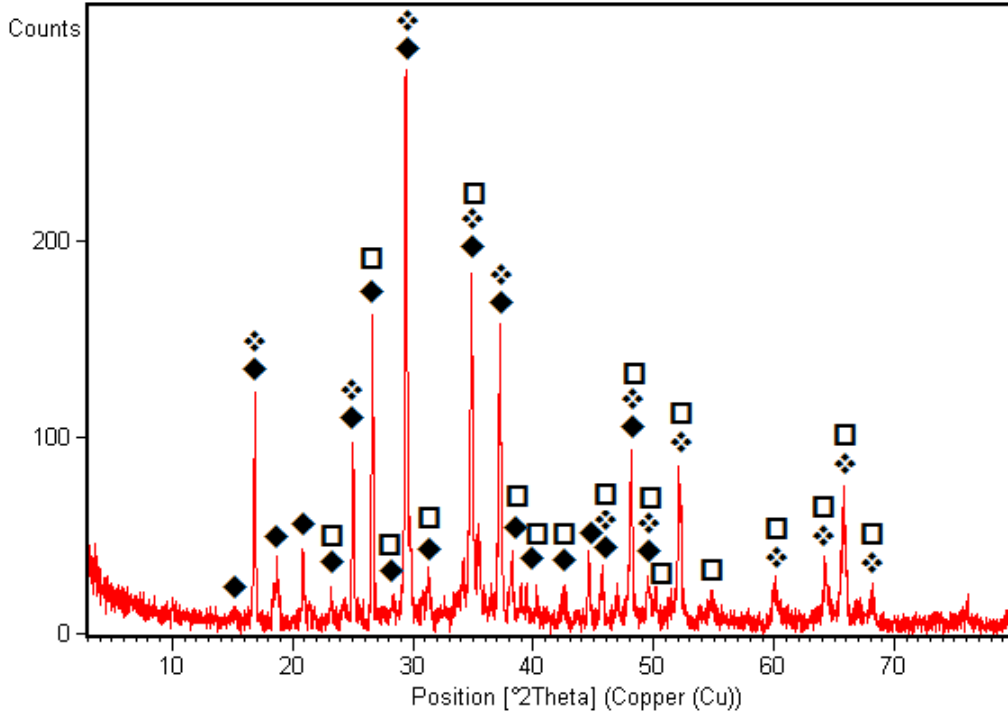


Şekil 6. 4 Aritma çamurunun SEM görüntüsü

Aritma çamurunun yapılan çok noktalı BET analizine göre yüzey alanı $4.75 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur.

6.2 Füzyon İşlemi Sonunda Elde Edilen Katının XRD Analizi

Füzyon işlemi sonucunda elde edilen katı ürünün XRD diyagramı Şekil 6.5’de verilmektedir. XRD diyagramı incelendiğinde füzyon işlemi sonucunda atığın yapısında bulunan SiO_2 ’nin sodyum silikat yapılarına ($\text{Na}_2\text{Si}(\text{Si}_3\text{O}_9)$, PDF no: 01-086-1316) ve Na_2SiO_3 , PDF no: 01-072-0079) ve Al_2O_3 ’ün sodyum alüminyum oksit (Na_5AlO_4 , PDF no: 01-074-0744) yapısına dönüştüğü görülmektedir.



Şekil 6. 5 Füzyon işlemi sonunda elde edilen katı ürünün XRD diyagramı ◆: $\text{Na}_2\text{Si}(\text{Si}_3\text{O}_9)$, ■ : Na_5AlO_4 , ⋄: Na_2SiO_3

6.3 Alkali Füzyon Yöntemi ile Elde Edilen Çözeltilerin Kimyasal Analizi

Deneysel tasarım planına göre hazırlanan farklı oranlardaki NaOH/çamur karışımlarının farklı sürelerdeki liçlerine göre elde edilen çözeltilerinin Si, Al ve Na iyon konsantrasyonları ICP/OES cihazı ile belirlenmiştir.

Çizelge 6. 2 Elde edilen çözeltilerin kimyasal analiz sonuçları

NaOH/ÇAMUR (g/g)	LİÇ SÜRESİ (saat)	Si (ppm)	Al (ppm)	Na (ppm)
1	16	27790	1117	72758
	24	28330	1150	73102
1.25	20	22478	803	71252
1.5	16	20955	735	73835
	24	21350	787	74618

Çizelge 6.2’de verilmekte olan analiz sonuçlarına göre NaOH/çamur oranı 1 olan karışımdan elde edilen çözeltinin Si ve Al açısından diğer çözeltilere göre daha zengin

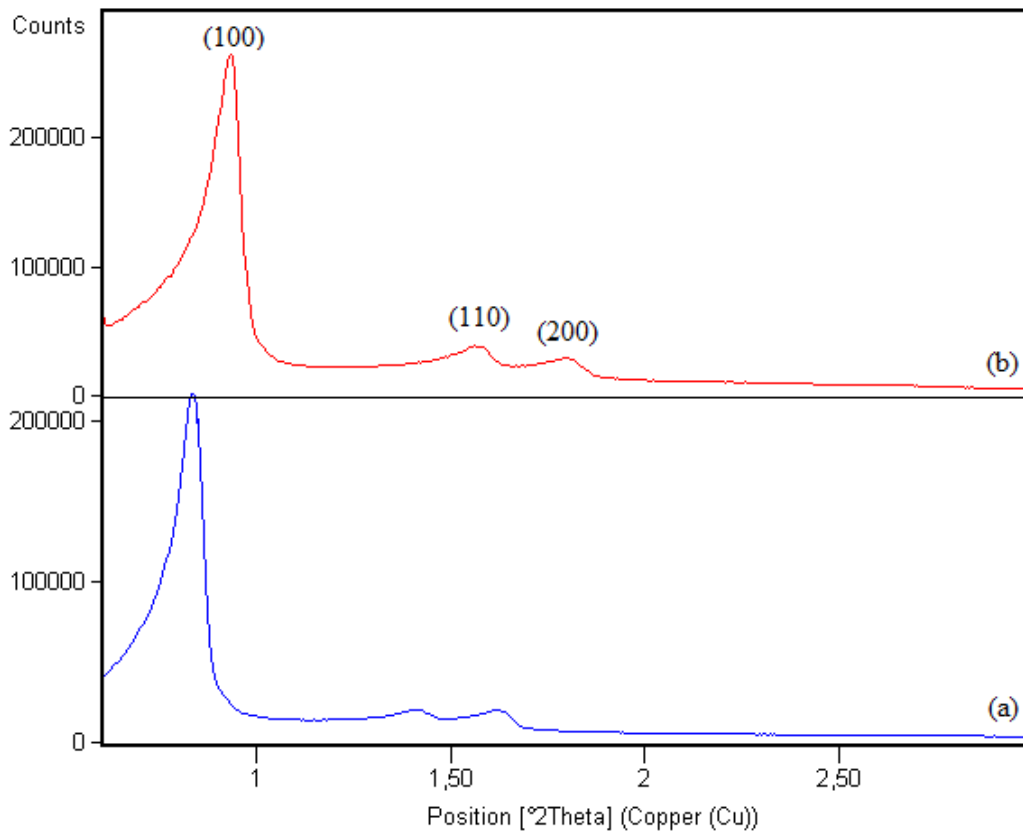
olduğu görülmüştür. Ayrıca, NaOH/çamur oranı arttıkça ekstrakte edilmiş çözeltilerin Si ve Al iyon konsantrasyonlarının azaldığı gözlenmiştir [148].

6.4 Saf Silika Kaynaklarından SBA-15 Üretimi

6.4.1 TEOS'tan

6.4.1.1 XRD Analizi

Şekil 6.6'da verilen XRD diyagramlarına göre SBA-15'in karakteristik difraksiyon pikleri (100, 110 ve 200) düşük açılarda görülmektedir. SBA-15 iki boyutlu p6mm hekzagonal yapıya sahiptir. Gözenek duvarlarının amorf yapısı nedeniyle yüksek açılarda difraksiyon pikleri gözükmemektedir [4]. Kalsinasyon işlemi ile SBA-15'in karakteristik difraksiyon piklerinin şiddetinin arttığı ve 110 ile 200 piklerinin daha belirgin hale geldiği görülmektedir. Ayrıca, kalsinasyon sonucunda karakteristik difraksiyon piklerinin daha yüksek açılara kaydığı gözlenmektedir.

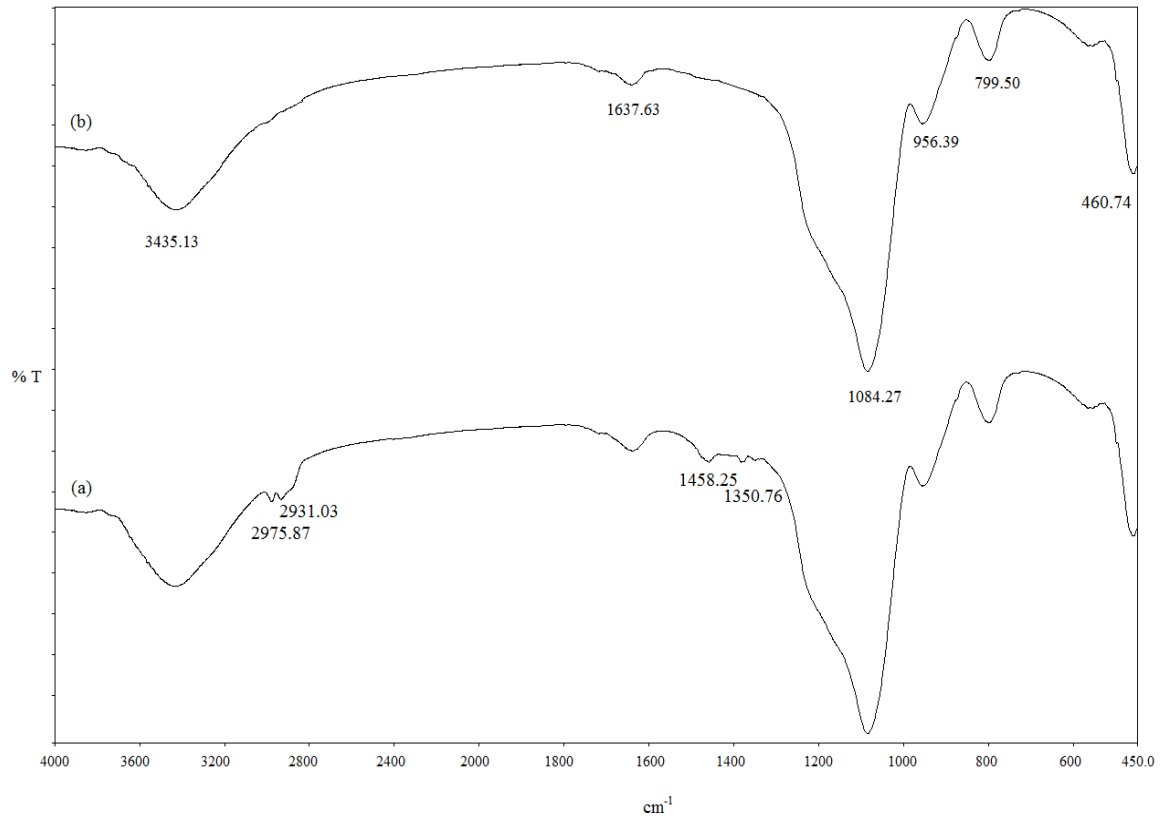


Şekil 6. 6 Üretilen ürünlerin XRD diyagramları a) Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün

6.4.1.2 FTIR Analizi

Elde edilen ürünün FTIR analizi $4000-450\text{ cm}^{-1}$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.7’de göre, 3435.13 cm^{-1} ’de silanol (Si-OH) grupları ucundaki O-H titreşimlerinden, 1084.27 ve 799.50 cm^{-1} ’de bulunan adsorpsiyon bantları asimetrik ve simetrik Si-O-Si gerilmelerinden, 460.74 cm^{-1} ’de Si-O-Si eğilmelerinden, 956.39 cm^{-1} ’de bulunan adsorpsiyon bandı ise yüzeydeki Si-OH titreşimlerinden, 1637.63 cm^{-1} ’de bulunan adsorpsiyon bandı ise numune hazırlama sırasında malzemenin yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmış sudan kaynaklanmaktadır [149].

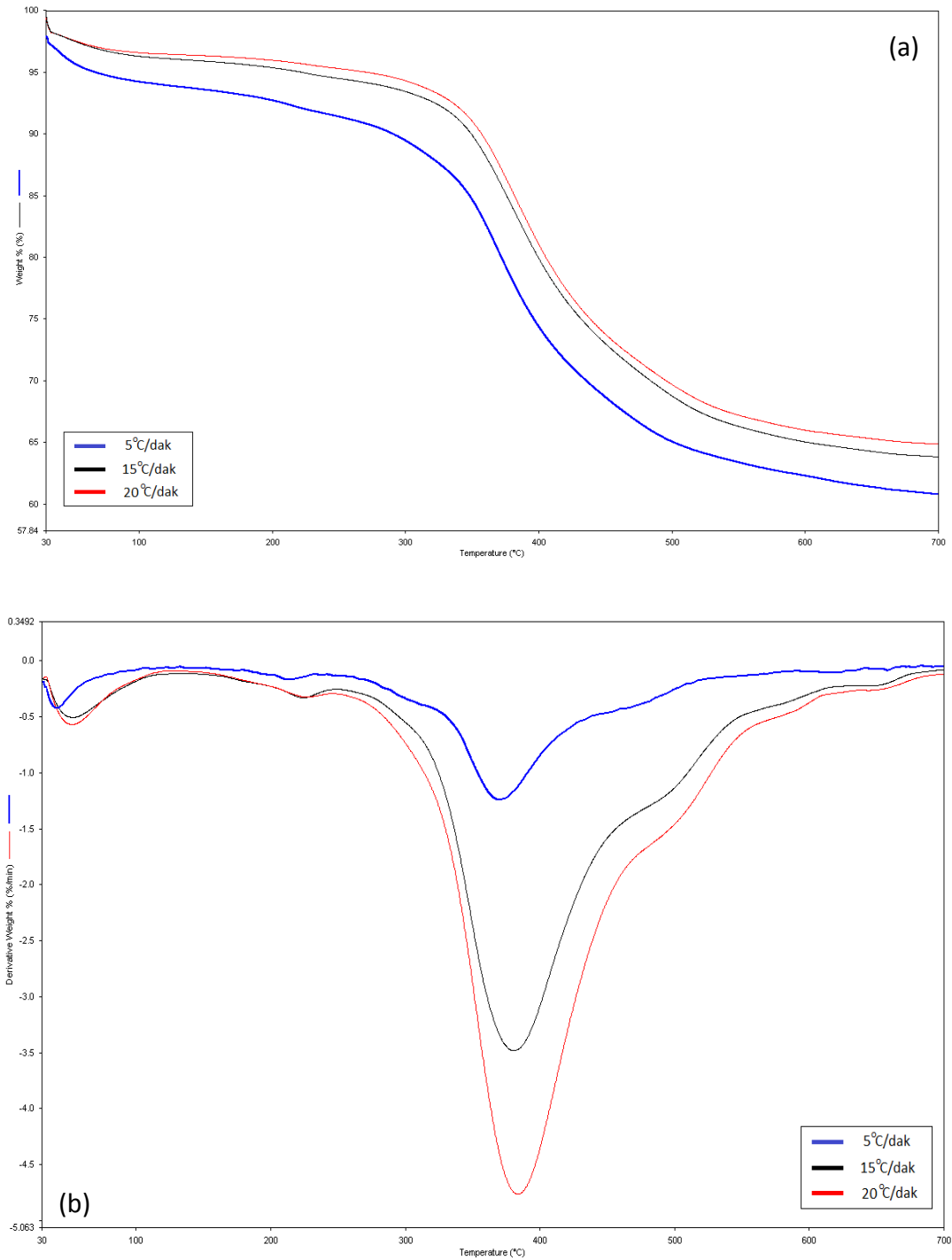
Üretilen SBA-15 numunesinin 550°C ’de kalsinasyonu sonucu P123 kopolimerine ait $1458.25-1350.76\text{ cm}^{-1}$ ve $2975.87-2931.03\text{ cm}^{-1}$ ’de bulunan adsorpsiyon bantlarının tamamen kaybolduğu görülmüştür [150]. Bu durum kalsinasyon işlemi sonucunda P123 kopolimerin yapıdan tamamen uçurulduğunu göstermektedir.



Şekil 6. 7 Elde edilen ürünlerin FTIR spektrumu a) Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün

6.4.1.3 TG/ DTG Analizi

Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürünün termal özellikleri, azot atmosferi altında 5, 15 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında 30-700°C aralığında gerçekleştirilen TG/DTG analizi ile incelenmiştir (Şekil 6.8).



Şekil 6. 8 Kalsine edilmemiş ürünün farklı ısıtma hızlarındaki termal analiz eğrileri a) TG, b) DTG

TG/DTG eğrilerine göre SBA-15'in kütle azalmasının dört kademedeki olduğu belirlenmiştir. 5°C/dk ısıtma hızına ait TG/DTG eğrisi için 30-100°C sıcaklığı arasında oluşan ilk kütle azalması (%3.72) fiziksel olarak adsorplanmış suyun desorpsiyonundan, 100-250°C arasındaki kütle azalması (%2.80) P123'ün bozunmasından kaynaklanmaktadır. 250-635°C sıcaklık aralığında görülen iki ardışık reaksiyon ise geriye kalan P123'ün bozunması ve silanolün yoğunlaşması sonucu oluşmaktadır ve toplam kütle kaybı %29.81'dir [149]. Diğer ısıtma hızlarına bağlı olarak oluşan kütle kayıpları Çizelge 6.3'de verilmektedir.

Çizelge 6. 3 TEOS'tan üretilen SBA-15'in farklı ısıtma hızlarındaki kütle kayıpları

ISITMA HIZI (°C/dak)	REAKSİYON ADIMI	SICAKLIK ARALIĞI (°C)	KÜTLE KAYBI (%)
5	1. ADIM	30.25-100.92	3.72
	2. ADIM	100.92-249.75	2.80
	3. ADIM	249.75-443.76	22.16
	4. ADIM	443.76-634.90	7.65
15	1.ADİM	33.28-111.57	2.16
	2.ADİM	111.57-254.15	1.75
	3.ADİM	254.15-465.24	22.86
	4. ADİM	465.24-637.55	7.12
20	1.ADİM	34.21-119.14	1.75
	2.ADİM	119.14-256.68	1.26
	3.ADİM	256.68-466.79	22.97
	4. ADİM	466.79-647.97	6.92

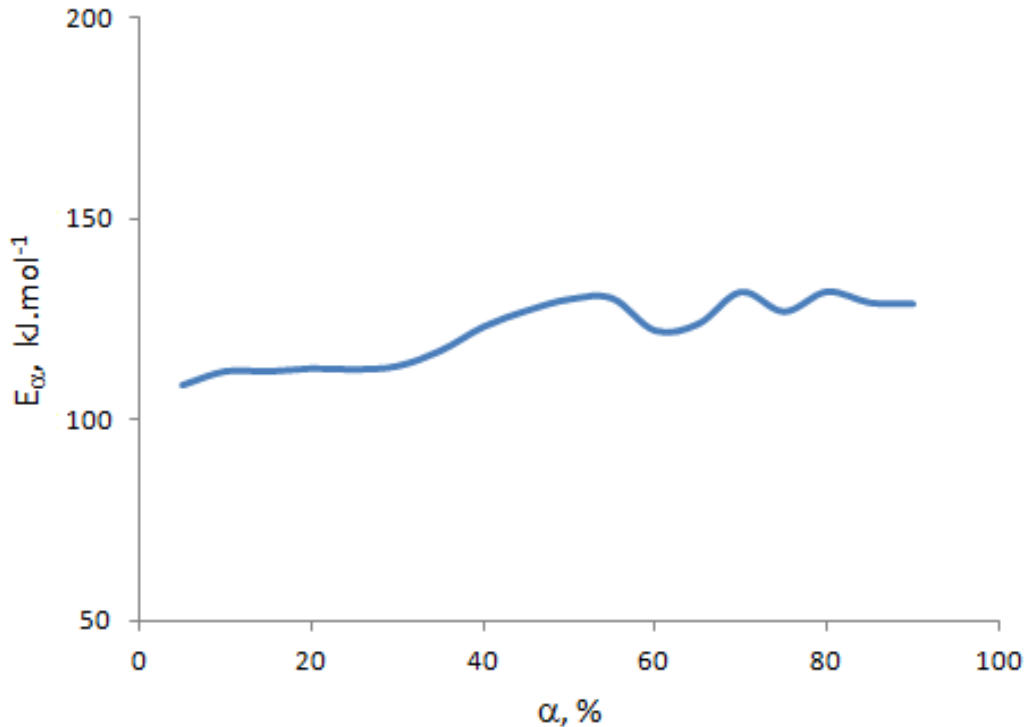
Kalsine edilmemiş üründe bulunan P123'ün bozunma kinetiği TG/DTG grafiği kullanılarak Vyazovkin kinetik modeli ile incelenmiştir. Bu model karmaşık

reaksiyonların kinetik bilgilerinin doğru olarak değerlendirilmesinde güvenilir bir yöntemdir [151]. Vyazovkin kinetik modeli,

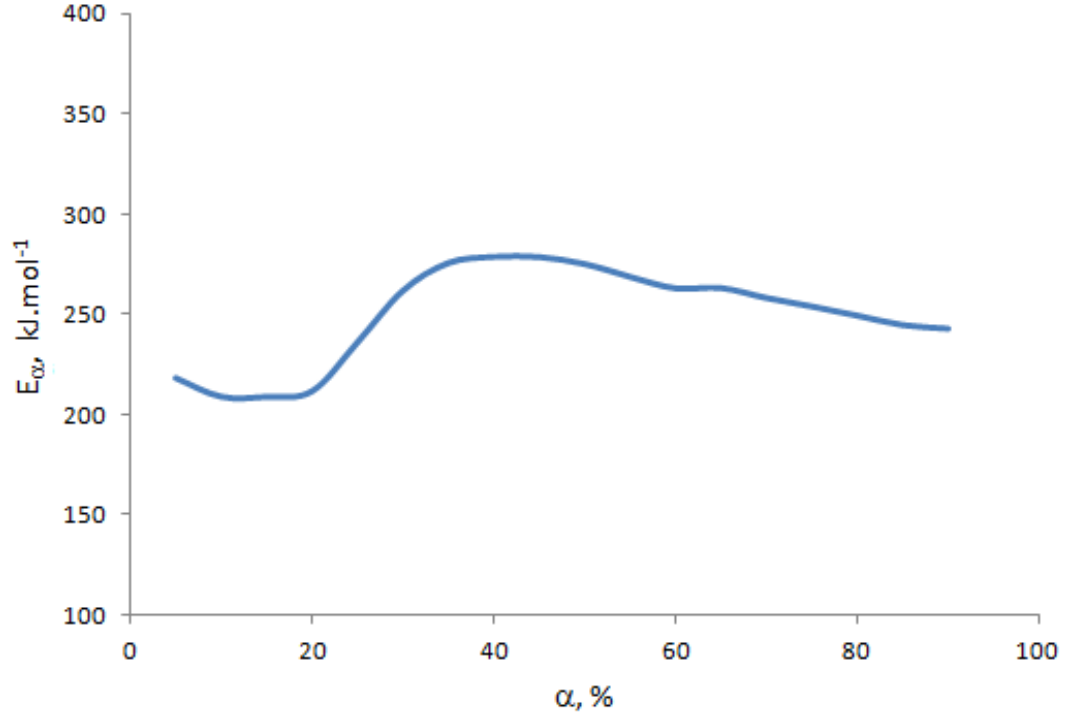
$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{Rk_o}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{R} \frac{1}{T_\alpha} \quad (6.1)$$

bağıntısı ile tanımlanmaktadır. Burada E_α aktivasyon enerjisini (kJ/mol), α dönüşüm derecesini, k_o frekans faktörünü, β ısıtma hızını ($^{\circ}\text{C}/\text{dak}$), R gaz sabitini (8.314 kJ/kmol.K) ve T sıcaklık (K) değerini göstermektedir. Her bir α değeri için, eşitliğin sol tarafının $1/T_\alpha$ 'ya karşı eğrileri çizilerek eğrinin eğiminden E_α değerleri, dönüşüm derecesinin fonksiyonu olarak hesaplanmaktadır.

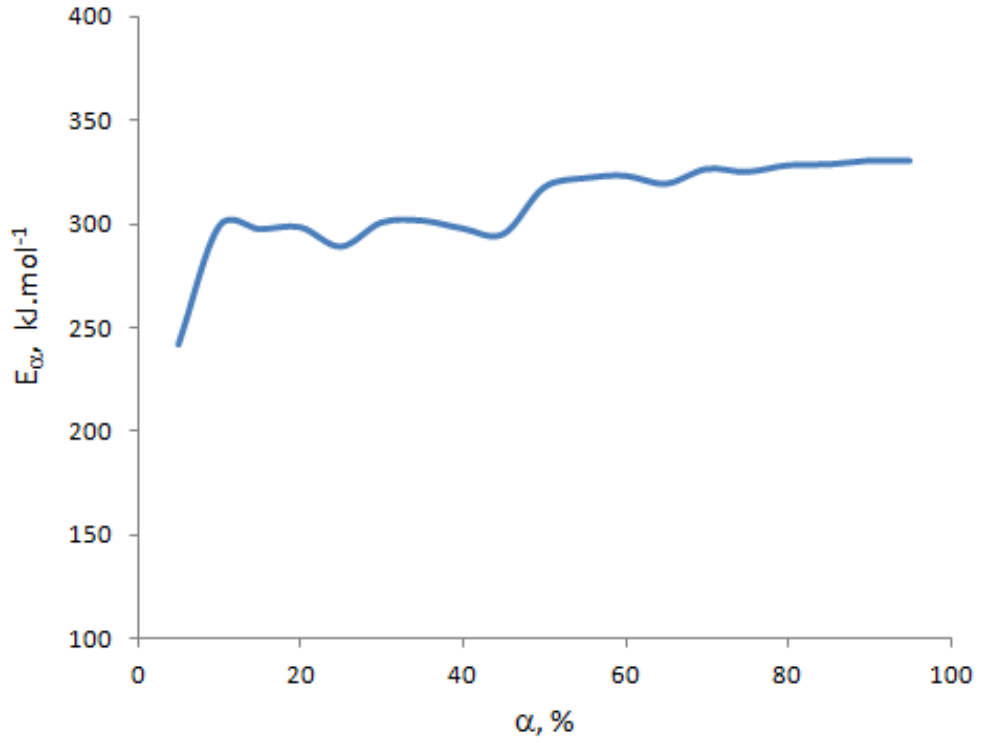
Şekil 6.9'da TEOS'tan üretilen kalsine edilmemiş SBA-15'in yapısındaki kopolimerin bozunması ve silanolün yoğunlaşmasının gerçekleştiği üç adımlı reaksiyon için gereken E_α değişimleri dönüşüm derecelerinin fonksiyonu olarak verilmiştir. Vyazovkin kinetik modeline göre ortalama E_α 2. adım için 121.96 ± 8.12 kJ/mol, 3. adım için 250.25 ± 24.27 kJ/mol ve 4. adım için 309.40 ± 14.91 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



(a)



(b)

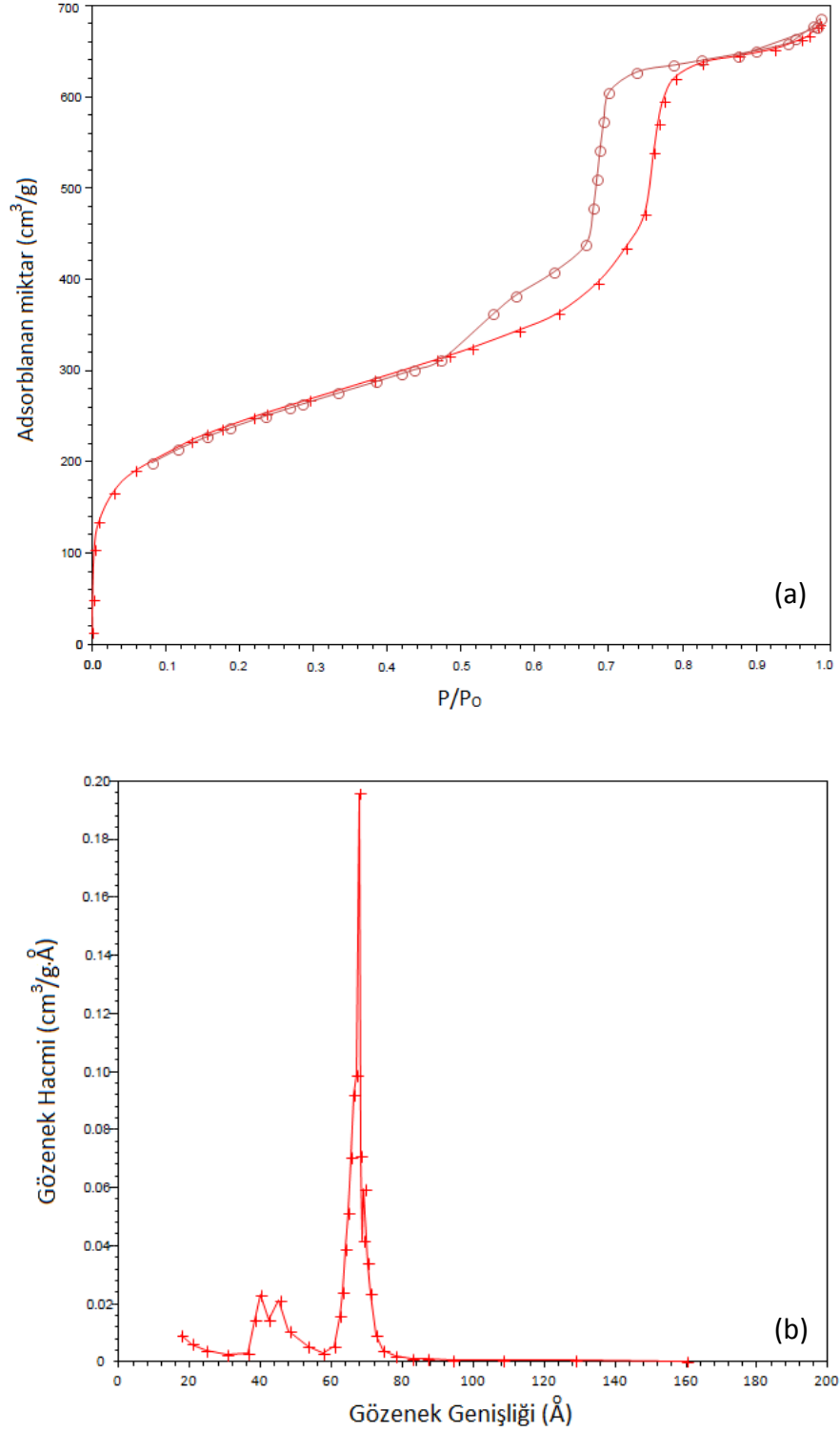


(c)

Şekil 6. 9 TEOS'tan üretilen SBA-15 için α 'nın fonksiyonu olarak E_{α} değişimleri a) 2.adım
b) 3. adım ve c) 4. adım

6.4.1.4 N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi

TEOS'tan üretilen SBA-15'in N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek dağılım grafiği Şekil 6.10 (a) ve (b)'de verilmektedir.

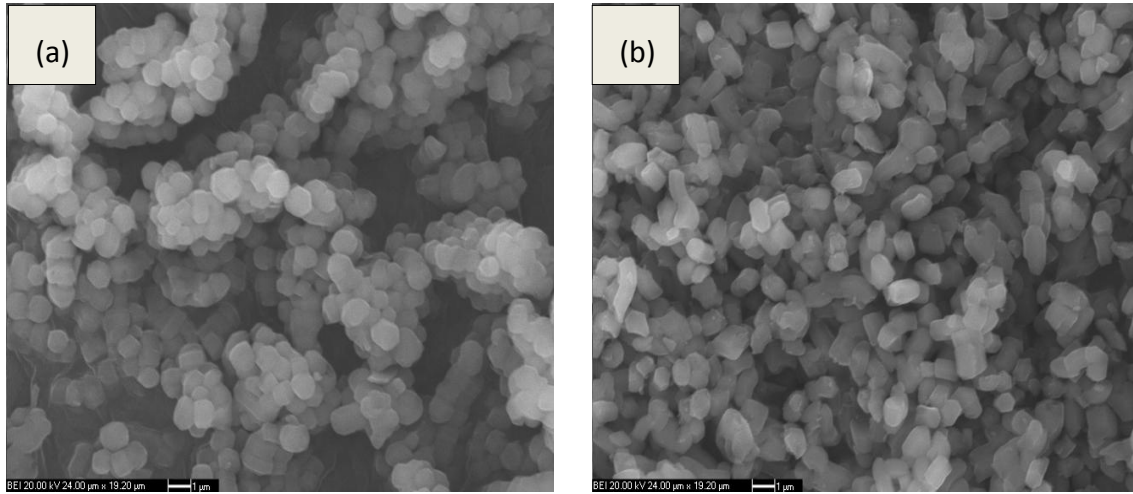


Şekil 6. 10 TEOS'tan üretilen SBA-15'in a) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (+ adsorpsiyon, o desorpsiyon), b) Gözenek dağılım grafiği

Şekil 6.10 (a) incelendiğinde literatürle uyumlu olarak SBA-15'in IUPAC sınıflandırmasına göre IV. tip N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğu ve H1-tipi histerisine sahip olduğu görülmektedir [152]. SBA-15'in yüzey alanı 848.95 m²/g, toplam gözenek hacmi 1.02 cm³/g ve ortalama gözenek genişliği 56.02 Å olarak bulunmuştur.

6.4.1.5 SEM Analizi

Kalsinasyon öncesi ve sonrasında elde edilen ürünlerin mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Şekil 6.11'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, literatürle uyumlu olarak tipik buğday benzeri morfolojiye sahip, bir araya gelmiş ortalama 1 µm boyuta sahip tekdüze ip benzeri şekiller dikkat çekmektedir [152]. Ayrıca, kalsinasyon işlemi sonucunda kristallerin boyutlarında azalma gözlenmektedir.



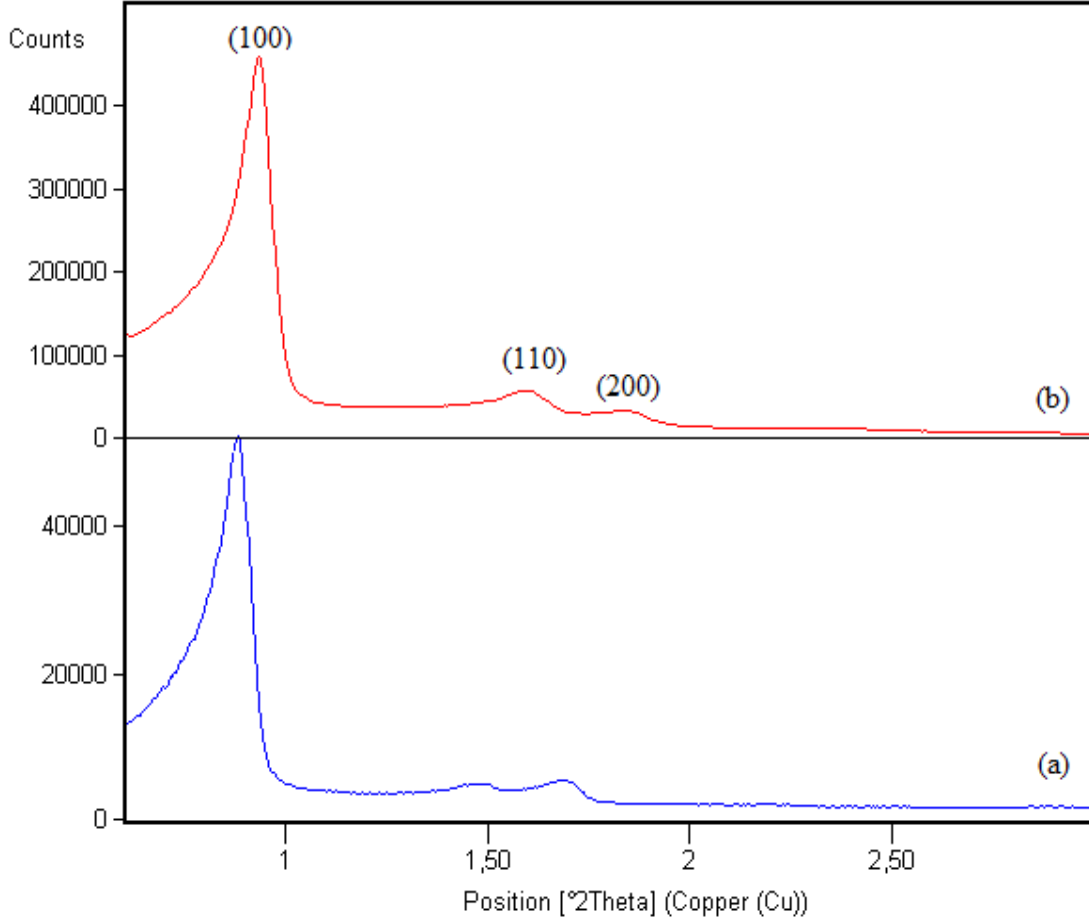
Şekil 6. 11 Elde edilen ürünlerin SEM görüntüsü a) Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün

6.4.2 Sodyum Silikattan

6.4.2.1 XRD Analizi

Şekil 6.12'de verilen XRD diyagramlarına göre sodyum metasilikattan elde SBA-15'in karakteristik difraksiyon pikleri (100, 110 ve 200) düşük açılarda görülmektedir. SBA-15 iki boyutlu p6mm hekzagonal yapıya sahiptir. Gözenek duvarlarının amorf yapısı

nedeniyle yüksek açılarda difraksiyon pikleri gözükmemektedir [4]. Kalsinasyon işlemi ile elde edilen SBA-15'in karakteristik difraksiyon piklerinin şiddetinin arttığı 110 ve 200 piklerinin daha belirgin hale geldiği görülmektedir. Ayrıca, kalsinasyon sonucunda karakteristik difraksiyon piklerinin daha yüksek açılara kaydığı gözlenmektedir.



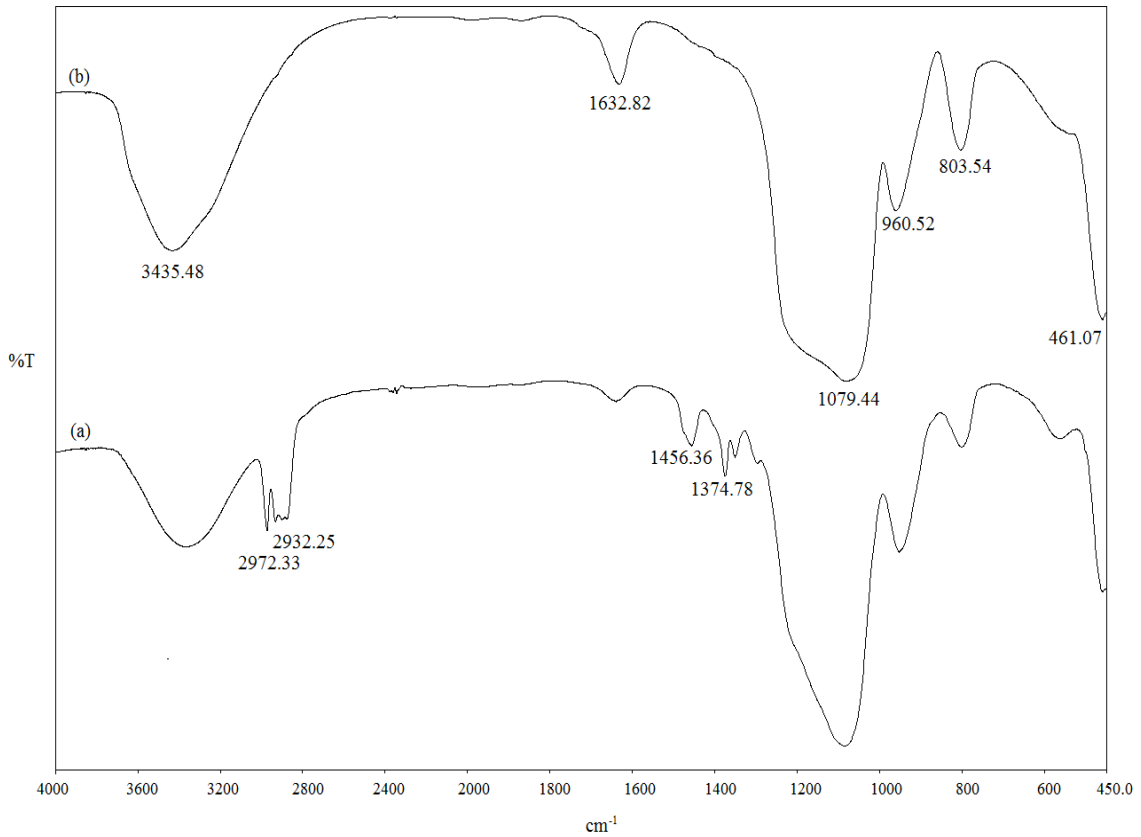
Şekil 6. 12 Üretilen ürünlerin XRD diyagramları a) Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün

6.4.2.2 FTIR Analizi

Elde edilen ürünün FTIR analizi $4000-450\text{ cm}^{-1}$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.13'e göre, 3435.48 cm^{-1} 'de silanol (Si-OH) grupları ucundaki O-H titreşimlerinden, 1079.44 ve 803.54 cm^{-1} 'de bulunan adsorpsiyon bantları asimetrik ve simetrik Si-O-Si gerilmelerinden, 461.07 cm^{-1} 'de Si-O-Si eğilmelerinden, 960.52 cm^{-1} 'de bulunan adsorpsiyon bandı ise yüzeydeki Si-OH titreşimlerinden, 1632.82 cm^{-1} 'de bulunan

adsorpsiyon bandı ise numune hazırlama sırasında malzemenin yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmış sudan kaynaklanmaktadır [149].

Üretilen SBA-15 numunesinin 550°C’de kalsinasyonu sonucu P123 kopolimerine ait 1456.36-1374.78 cm^{-1} ve 2972.33-2932.25 cm^{-1} ’de bulunan adsorpsiyon bantlarının tamamen kaybolduğu görülmüştür [150]. Bu durum kalsinasyon işlemi sonucunda P123 kopolimerin yapıdan tamamen uçurulduğunu göstermektedir.

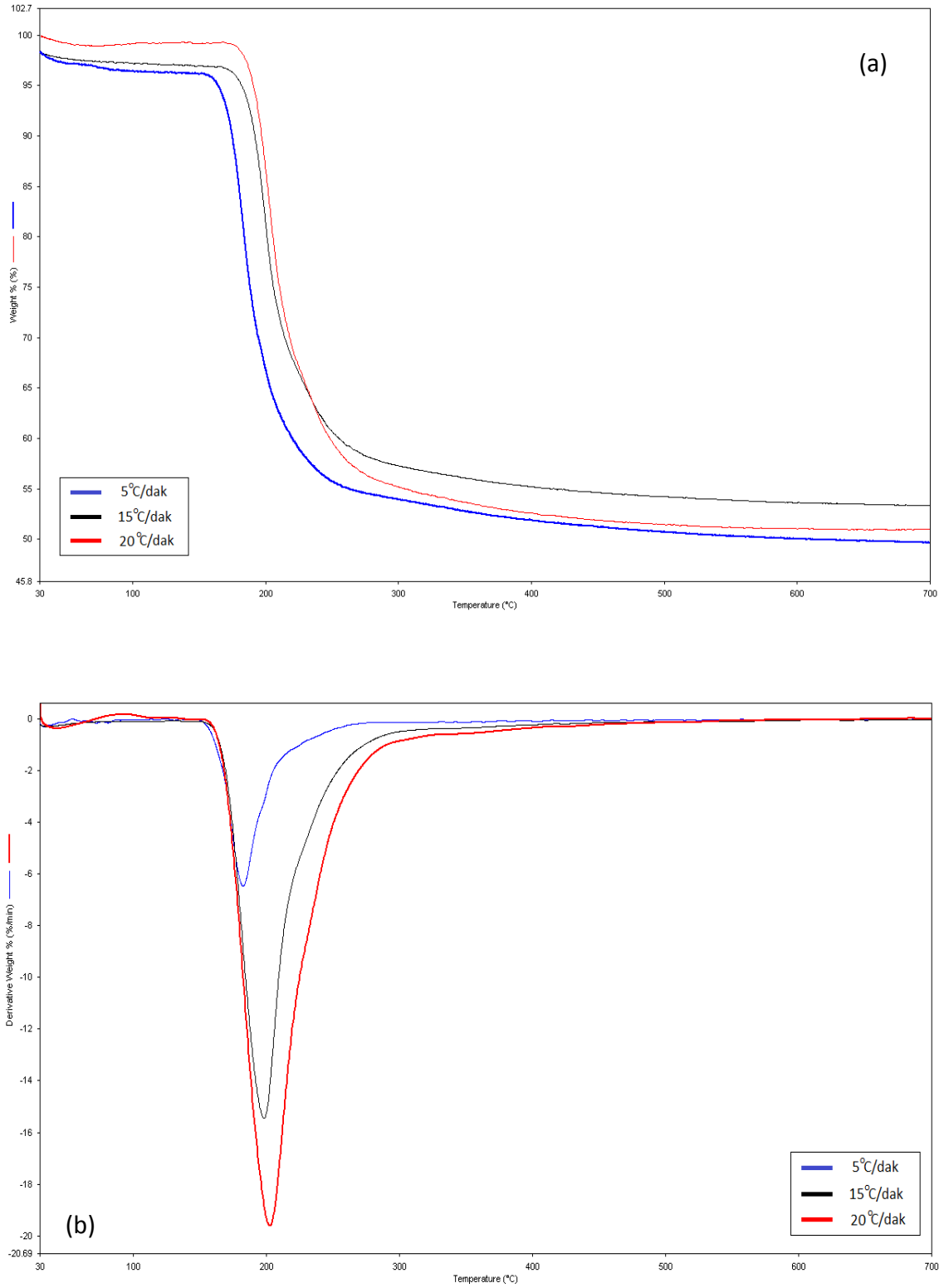


Şekil 6. 13 Elde edilen ürünlerin FTIR spektrumu a) Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün

6.4.2.3 TG/ DTG Analizi

Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürünün termal özellikleri azot atmosferi altında 5, 15 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında 30-900°C aralığında gerçekleştirilen TG/DTG analizi ile incelenmiştir (Şekil 6.14). TG/DTG eğrilerine göre SBA-15’in kütle azalmasının iki kademedeyi oluşturduğu belirlenmiştir. 5°C/dk ısıtma hızına ait TG/DTG eğrisi için 30-100°C sıcaklığı arasında oluşan kütle azalması (%1.90) fiziksel olarak adsorplanmış suyun desorpsiyonundan, 100-595°C arasındaki kütle azalması (%46.33) P123’ün

bozunmasından ve silanolün yoğunlaşmasından kaynaklanmaktadır [149]. Diğer ısıtma hızlarına bağlı olarak oluşan kütle kayıpları Çizelge 6.4’de verilmektedir.

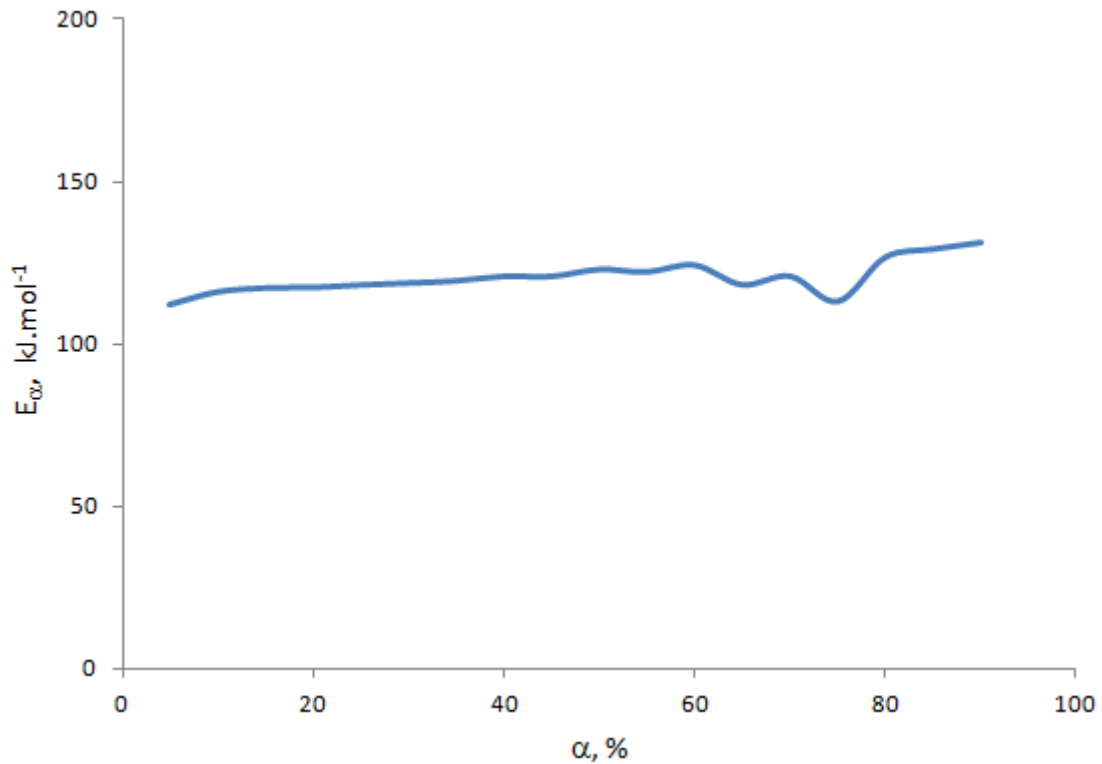


Şekil 6. 14 Kalsine edilmemiş ürünün farklı ısıtma hızlarındaki termal analiz eğrileri a) TG, b) DTG

Çizelge 6. 4 Sodyum silikattan üretilen SBA-15'in farklı ısıtma hızlarındaki kütle kayıpları

ISITMA HIZI (°C/dak)	REAKSİYON ADIMI	SICAKLIK ARALIĞI (°C)	KÜTLE KAYBI (%)
5	1.ADIM	30.00-100.11	1.90
	2.ADIM	100.11-594.87	46.33
15	1.ADIM	31.3-100.21	1.07
	2.ADIM	100.21-605.10	43.59
20	1.ADIM	32.3-101.97	0.67
	2.ADIM	101.97-606.00	48.13

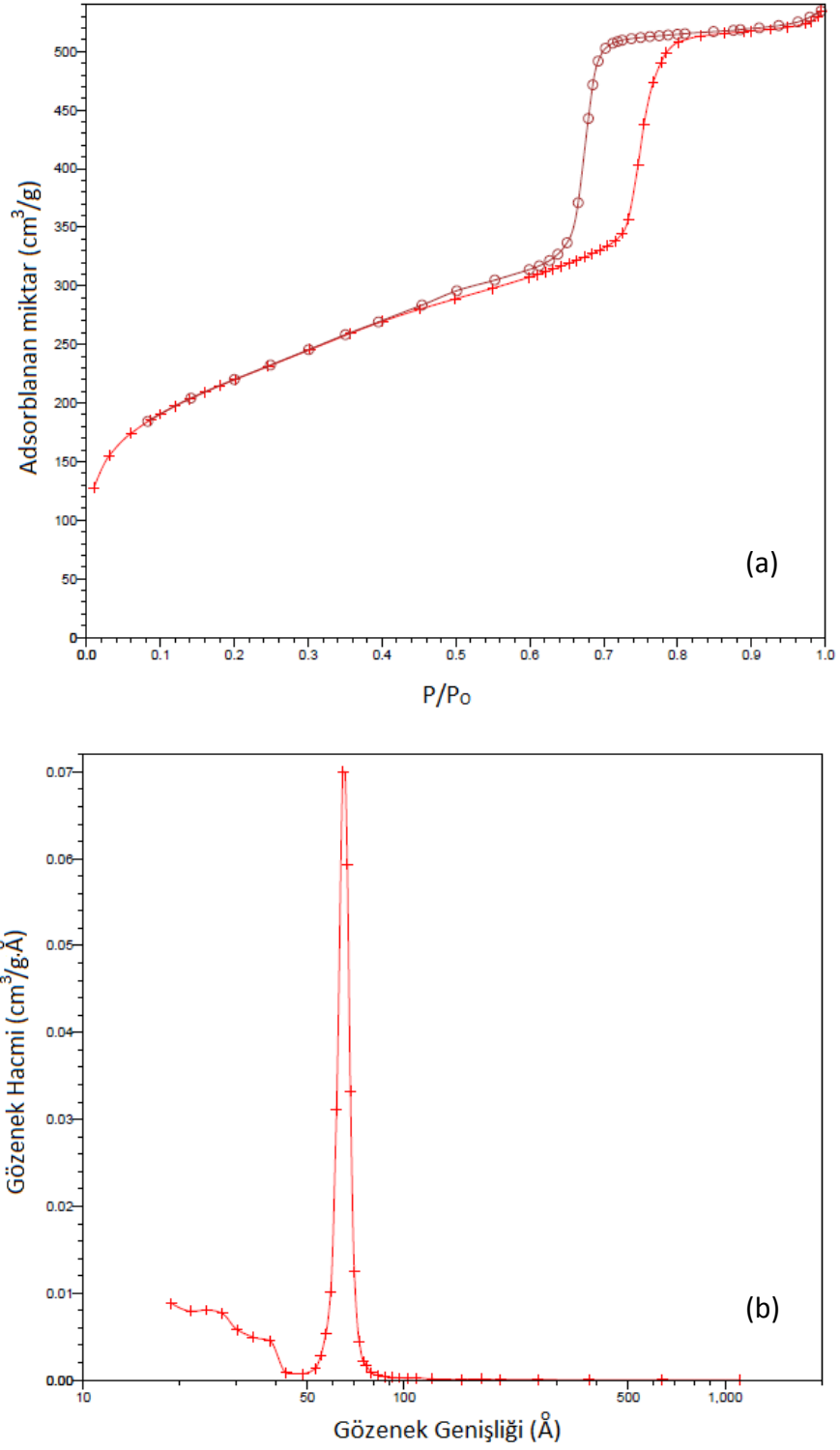
Şekil 6.15'de sodyum silikattan üretilen kalsine edilmemiş SBA-15'in yapısındaki kopolimerin bozunması ve silanolün yoğunlaşması reaksiyonu için gereken E_α değişimi dönüşüm derecesinin fonksiyonu olarak verilmiştir. Vyazovkin kinetik modeline göre hesaplanan ortalama E_α 119.88 ± 5.83 kJ/mol'dür.



Şekil 6. 15 Sodyum silikattan üretilen SBA-15 için α 'nın fonksiyonu olarak E_α değişimi

6.4.2.4 N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi

Sodyum silikattan üretilen SBA-15'in N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek dağılım grafiği Şekil 6.16 (a) ve (b)'de verilmektedir.

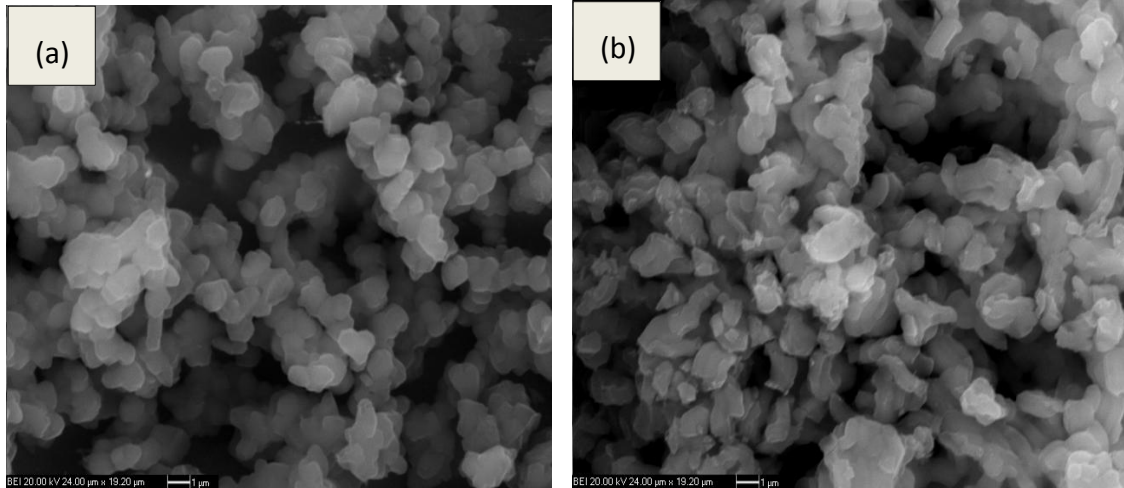


Şekil 6. 16 Sodyum silikattan üretilen SBA-15'in a) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (+ adsorpsiyon, o desorpsiyon), b) Gözenek dağılım grafiği

Şekil 6.16 (a) incelendiğinde SBA-15'in IUPAC sınıflandırmasına göre IV. tip N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğu ve H1-tipi histerisine sahip olduğu görülmektedir [152]. SBA-15'in yüzey alanı $762.88 \text{ m}^2/\text{g}$, toplam gözenek hacmi $0.81 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve ortalama gözenek genişliği 50.61 Å olarak bulunmuştur.

6.4.2.5 SEM Analizi

Kalsinasyon öncesi ve sonrasında elde edilen ürünlerin mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir. Şekil 6.17'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, literatürle uyumlu olarak tipik buğday benzeri morfolojiye sahip, bir araya gelmiş ortalama 1 µm boyuta sahip tekdüze ip benzeri şekiller dikkat çekmektedir [152]. Ayrıca, kalsinasyon işlemi sonucunda kristallerin boyutlarında azalma gözlenmektedir.



Şekil 6. 17 Elde edilen ürünlerin SEM görüntüsü a) Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün

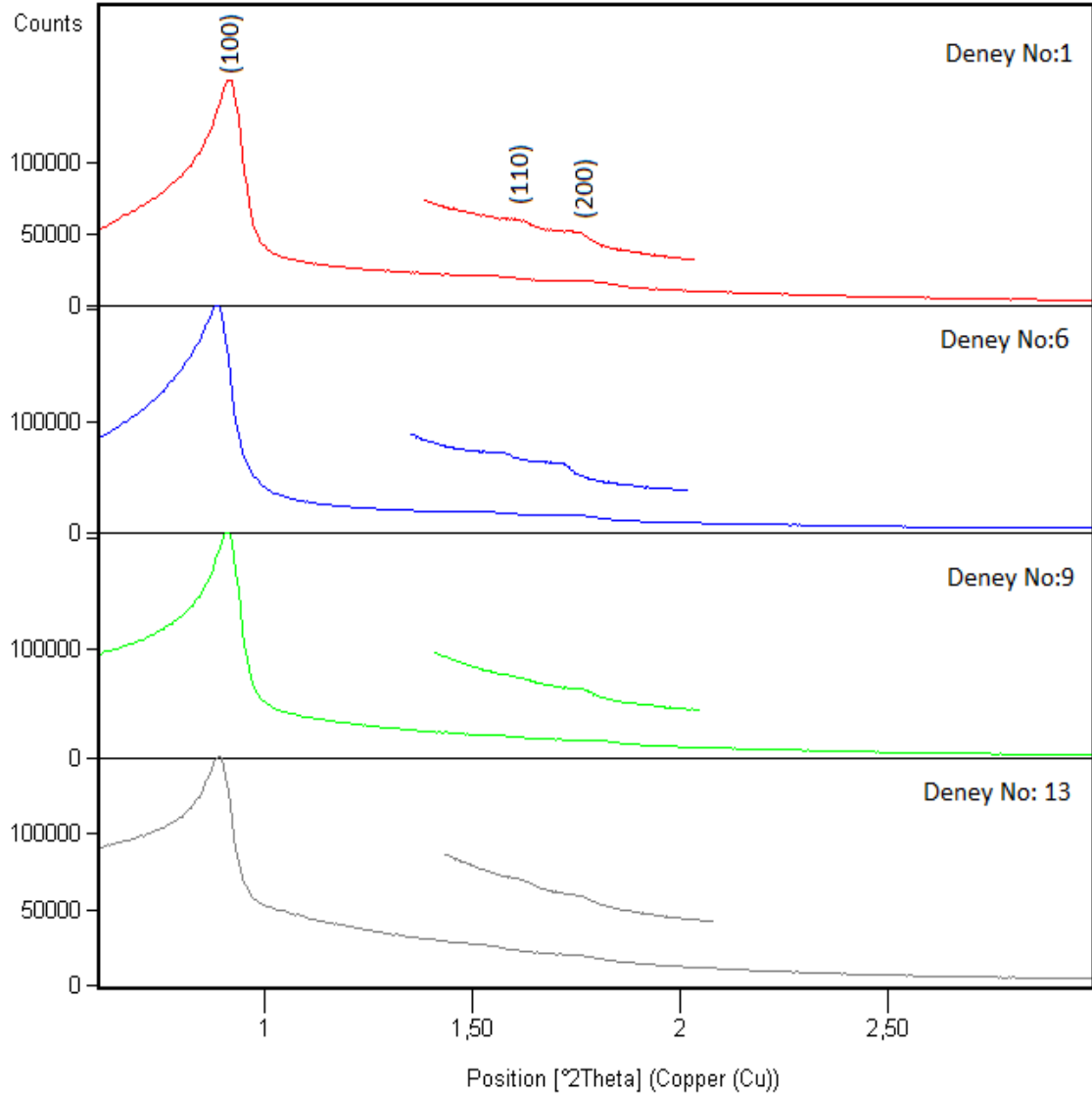
6.5 Arıtma Çamurundan SBA-15 Üretimi

Fraksiyonel faktöriyel tasarım deney planına göre yapılan deneyler sonucunda arıtma çamurundan elde edilen ürünlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD, FTIR, SEM ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir.

6.5.1 XRD Analizleri

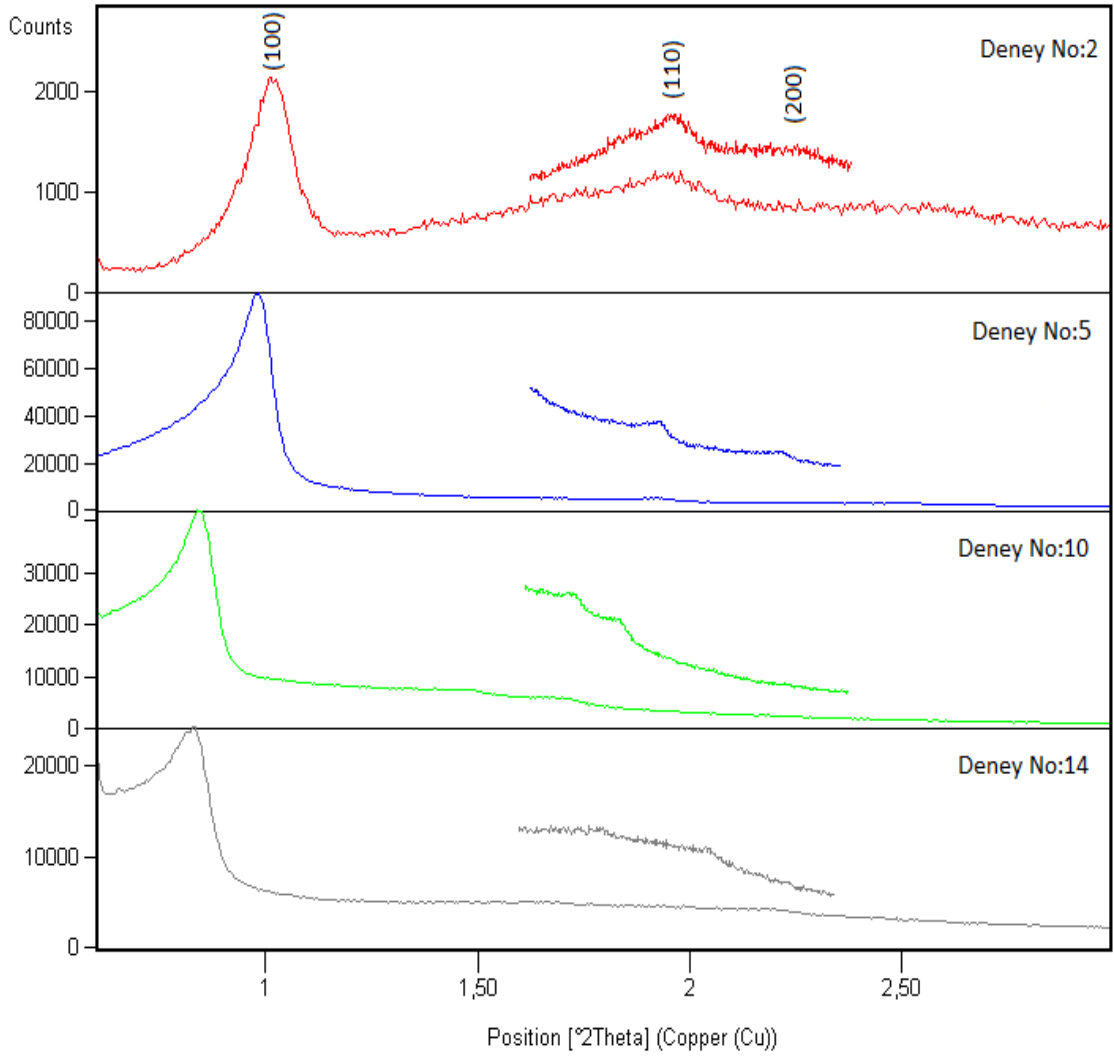
Şekil 6.18'de füzyon işlemi için hazırlanan NaOH/çamur oranının 1 ve füzyon sonucu elde edilen karışımların liç süresinin 16 saat olduğu deneylere ait XRD diyagramları

verilmektedir. Diyagramlar incelendiğinde, 0-3° düşük 2θ açısı bölgesinde yüksek şiddetteki (100) piki ile zayıf şiddetteki (110) ve (200) pikleri görülmektedir. Bu karakteristik pikler düzenli iki boyutlu p6mm hekzagonal SBA-15 yapısına işaret etmektedir.



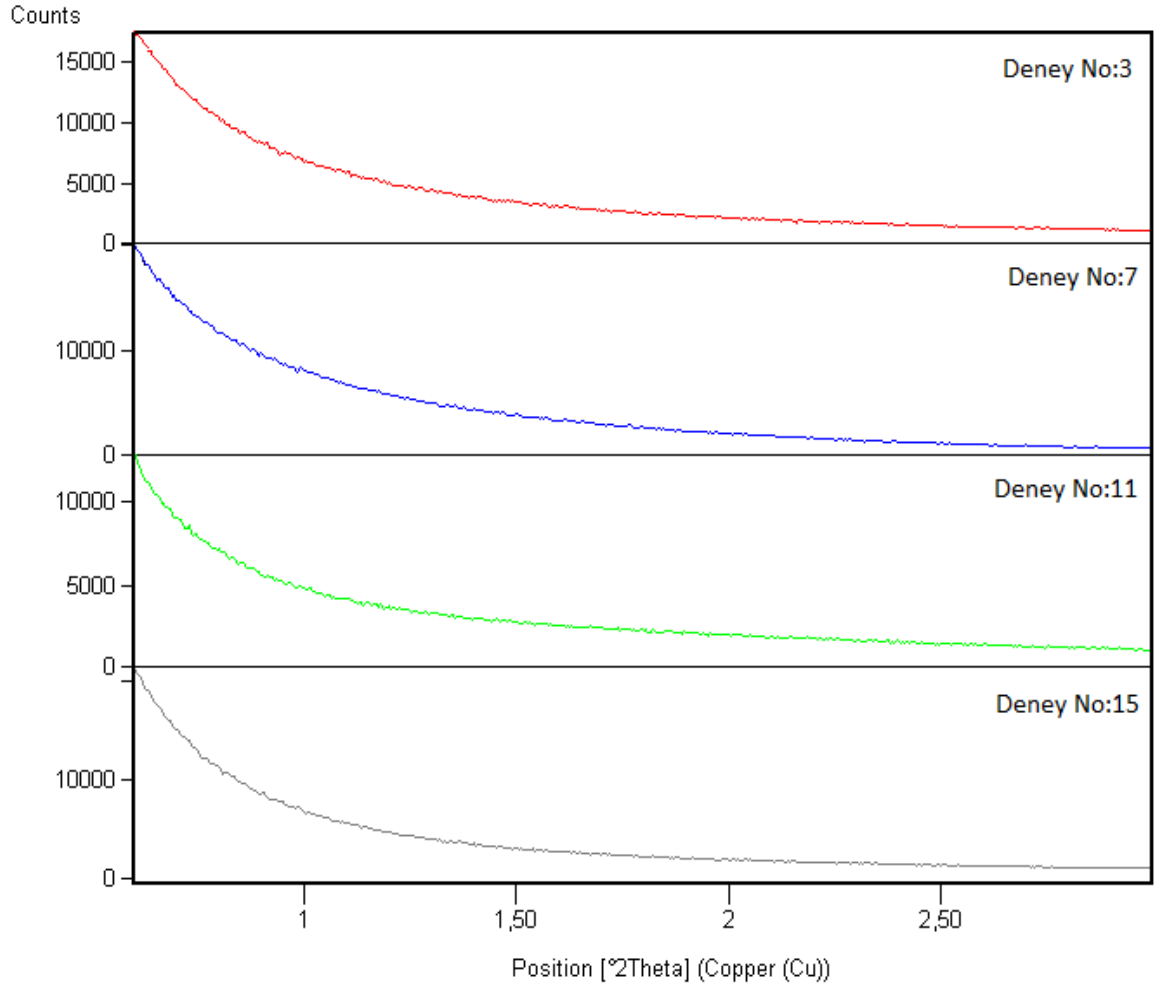
Şekil 6. 18 NaOH/çamur oranının 1, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin XRD diyagramları

Şekil 6.19'da füzyon işlemi için hazırlanan NaOH/çamur oranının 1 ve füzyon sonucu elde edilen karışımların liç süresinin 24 saat olduğu deneylere ait XRD diyagramları incelendiğinde, 0-3° düşük 2θ açısı bölgesinde yüksek şiddetteki (100) piki ile zayıf şiddetteki (110) ve (200) pikleri görülmektedir. Bu karakteristik pikler düzenli iki boyutlu p6mm hekzagonal SBA-15 yapısına işaret etmektedir.



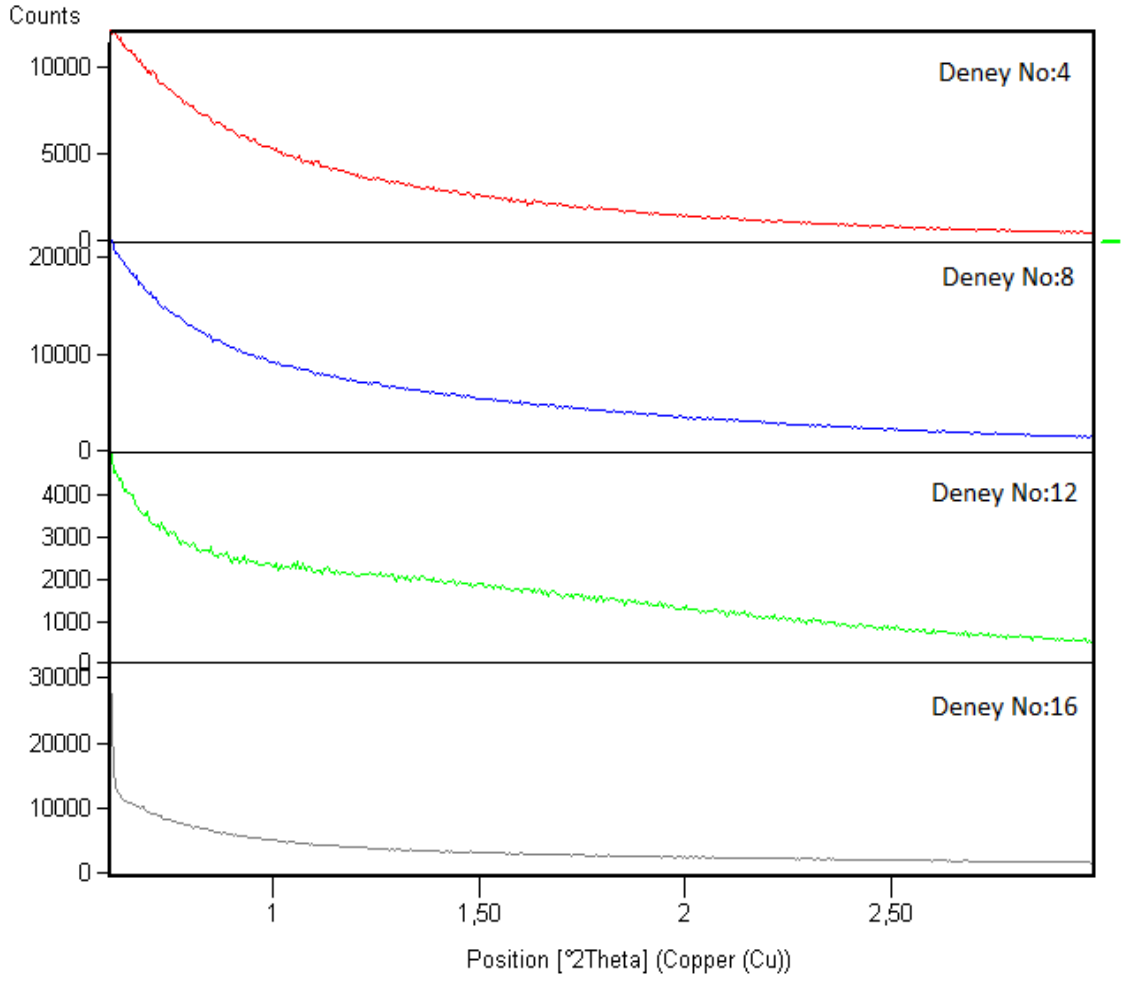
Şekil 6. 19 NaOH/çamur oranının 1, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin XRD diyagramları

Şekil 6.20’de füzyon işlemi için hazırlanan NaOH/çamur oranının 1.5 ve füzyon sonucu elde edilen karışımların liç süresinin 16 saat olduğu deneylere ait XRD diyagramları verilmektedir. Diyagramlar incelendiğinde, (100), (110) ve (200) piklerinin kaybolduğu, düzenli gözenek yapısının bozulduğu görülmüştür.



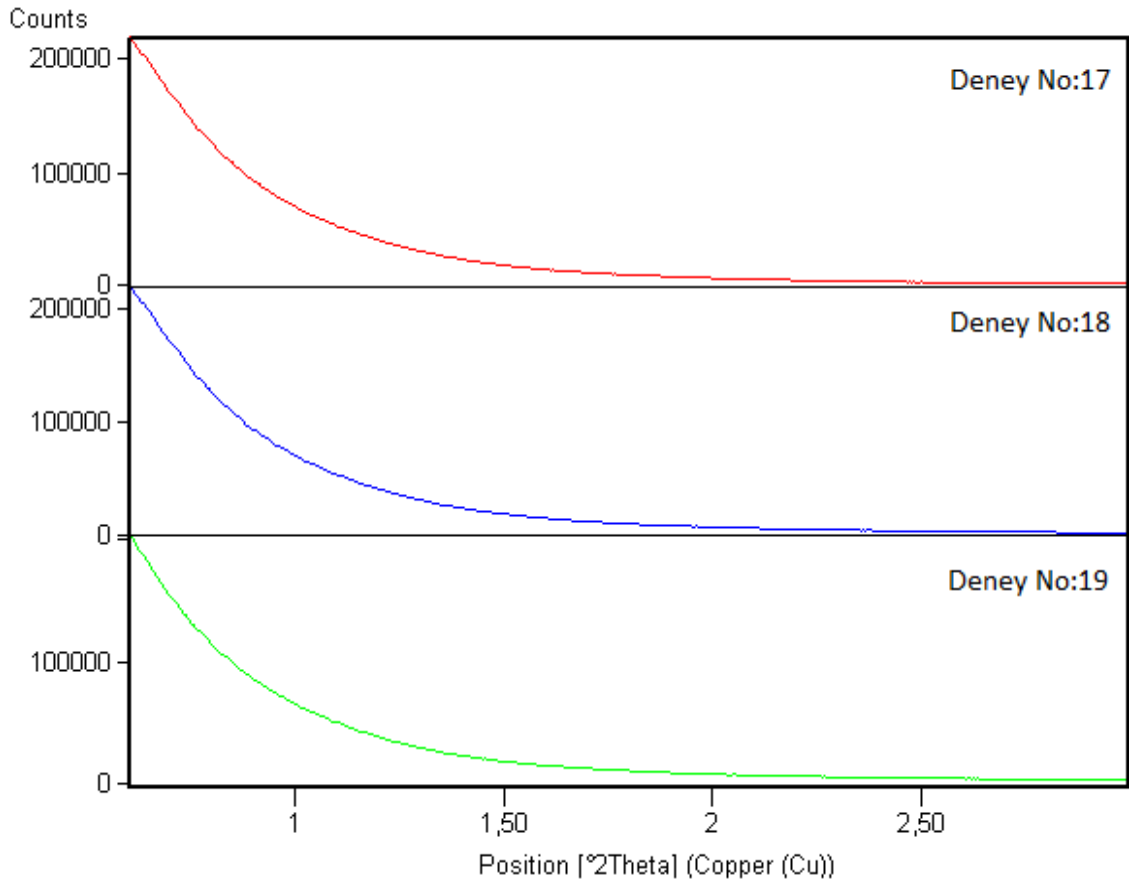
Şekil 6. 20 NaOH/çamur oranının 1.5, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin XRD diyagramları

Şekil 6.21’de verilmekte olan NaOH/çamur oranının 1.5 ve liç süresinin 24 saat olduğu deneylere ait XRD diyagramları verilmektedir. Diyagramlar incelendiğinde, SBA-15’in karakteristik (100), (110) ve (200) piklerinin kaybolduğu, düzenli gözenek yapısının bozulduğu görülmüştür.



Şekil 6. 21 NaOH/çamur oranının 1.5, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin XRD diyagramları

Şekil 6.22’de verilmekte olan NaOH/çamur oranının 1.25 ve liç süresinin 20 saat olduğu deneylere ait deneylere ait XRD diyagramları verilmektedir. Diyagramlar incelendiğinde, SBA-15’in karakteristik (100), (110) ve (200) piklerinin kaybolduğu, düzenli gözenek yapısının ise bozulduğu görülmüştür.

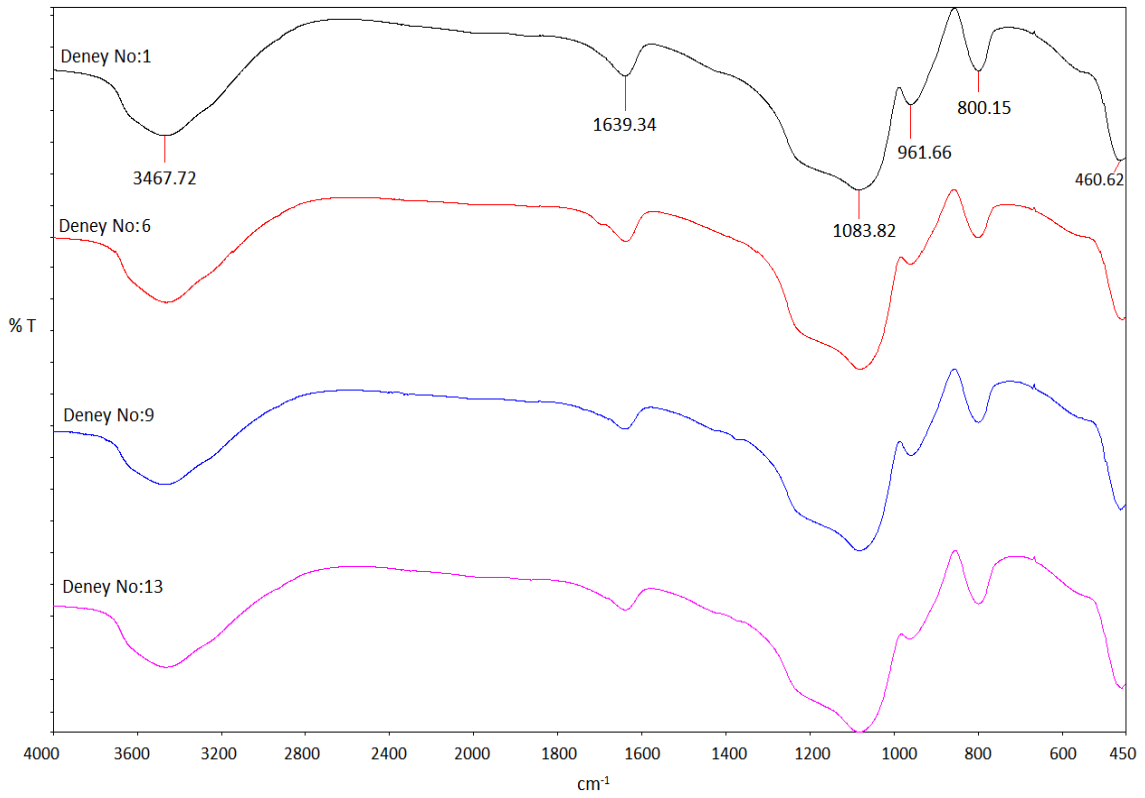


Şekil 6. 22 NaOH/çamur oranının 1.25, liç süresinin 20 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin XRD diyagramları

Sonuç olarak, XRD ve FTIR analizleri incelendiğinde NaOH/çamur oranının 1 olduğu durumlarda yapılan deneylerde düzenli iki boyutlu hekzagonal yapıya sahip SBA-15'in üretildiği görülmüştür.

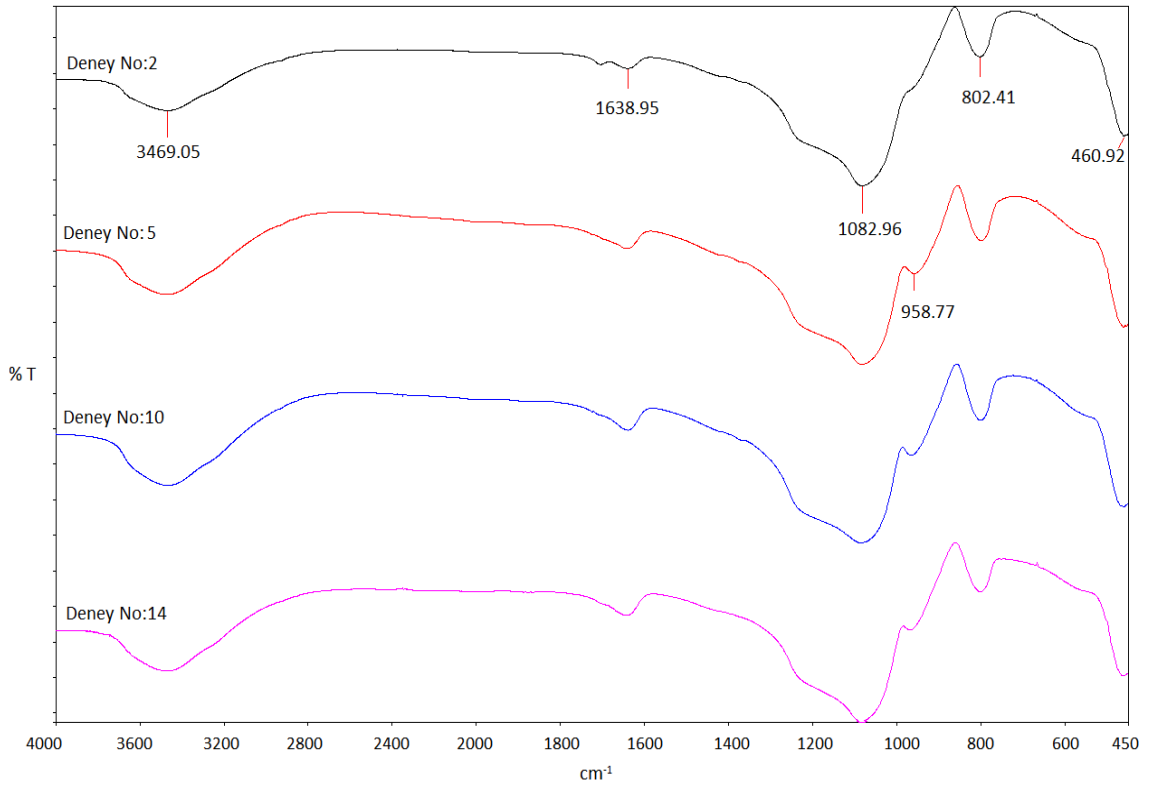
6.5.2 FTIR Analizleri

Şekil 6.23'de füzyon işlemi için hazırlanan NaOH/çamur oranının 1 ve füzyon sonucu elde edilen karışımların liç süresinin 16 saat olduğu deneylere ait FTIR spektrumları verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, 3467.72 cm^{-1} 'de silanol (Si-OH) grupları ucundaki O-H titreşimlerinden, 1083.82 ve 800.15 cm^{-1} 'de bulunan adsorpsiyon bantları asimetrik ve simetrik Si-O-Si gerilmelerinden, 460.62 cm^{-1} 'de Si-O-Si eğilmelerinden, 961.66 cm^{-1} 'de bulunan adsorpsiyon bandı ise yüzeydeki Si-OH titreşimlerinden, 1639.34 cm^{-1} 'de bulunan adsorpsiyon bandı ise numune hazırlama sırasında malzemenin yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmış sudan kaynaklanmaktadır [149].



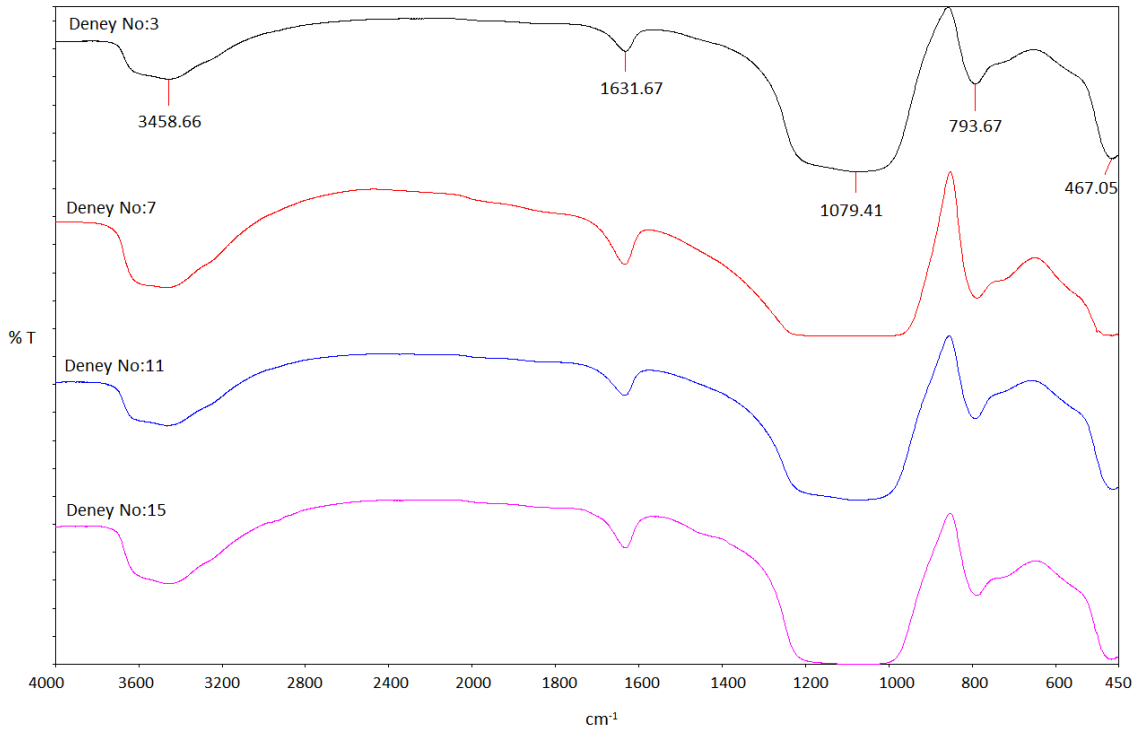
Şekil 6. 23 NaOH/çamur oranının 1, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin FTIR spektrumları

Şekil 6.24’de verilmekte olan NaOH/çamur oranının 1 ve liç süresinin 24 saat olduğu deneylere ait FTIR spektrumları incelendiğinde, 3469.05 cm^{-1} ’de silanol (Si-OH) grupları ucundaki O-H titreşimleri, 1082.96 ve 802.41 cm^{-1} ’de bulunan adsorpsiyon bantlarında asimetric ve simetric Si-O-Si gerilmeleri, 460.92 cm^{-1} ’de Si-O-Si bükülmeleri, 1638.95 cm^{-1} ’de bulunan adsorpsiyon bandında ise numune hazırlama sırasında malzemenin yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmış su bandı titreşimleri gözlenmektedir [149]. 958.77 cm^{-1} ’de bulunan Si-OH titreşimleri 2 nolu deneyde çok az belirgin olmak üzere diğer tüm deneylere ait spektrumlarda görülmektedir.



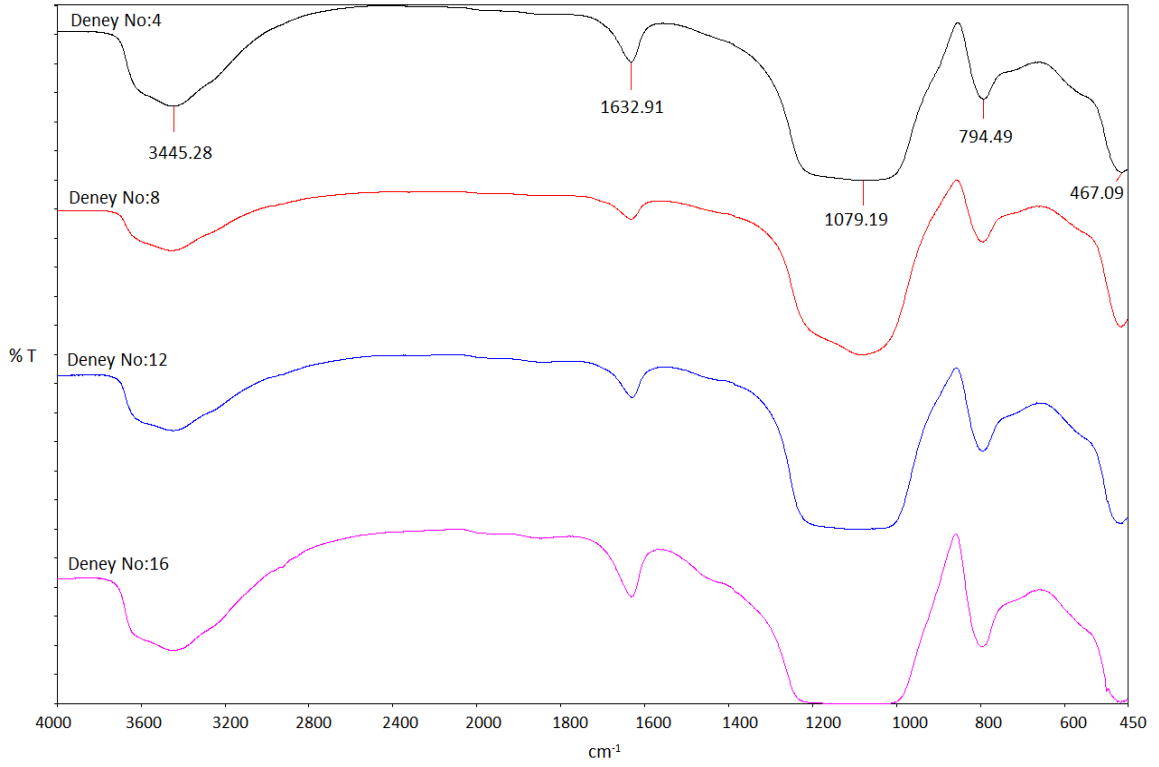
Şekil 6. 24 NaOH/çamur oranının 1, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin FTIR spektrumları

Şekil 6.25’de verilmekte olan NaOH/çamur oranının 1.5 ve liç süresinin 16 saat olduğu deneylere ait FTIR spektrumları incelendiğinde, 3458.66 cm^{-1} ’de silanol (Si-OH) grupları ucundaki O-H titreşimleri, 467.05 cm^{-1} ’de Si-O-Si bükülmeleri, 1631.67 cm^{-1} ’de bulunan adsorpsiyon bandında ise numune hazırlama sırasında malzemenin yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmış su bandı titreşimleri görülmektedir [149]. Bu deney grubuna ait sonuçlar NaOH/çamur oranının 1 ve liç süresinin 16 saat olduğu deneylerle karşılaştırıldığında, 961.66 cm^{-1} dalga sayısındaki absorpsiyon bölgesinde görülen Si-OH titreşimlerinin kaybolduğu gözlenmektedir. Ayrıca, asimetrik ve simetrik Si-O-Si gerilme titreşimlerinden kaynaklanan 1083.82 cm^{-1} ’deki bandın 1079.41 cm^{-1} ’e, 800.15 cm^{-1} ’deki bandın ise 793.67 cm^{-1} ’e kaydığı belirlenmiştir.



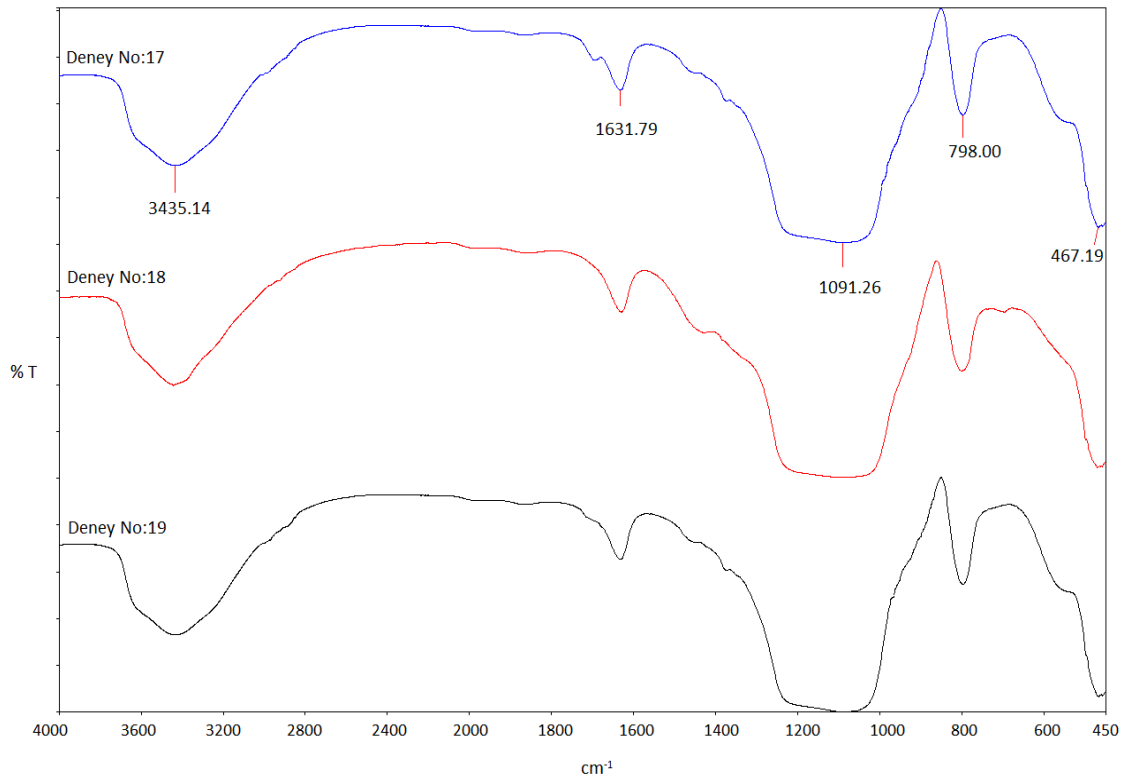
Şekil 6. 25 NaOH/çamur oranının 1.5, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin FTIR spektrumları

Şekil 6.26'da verilmekte olan NaOH/çamur oranının 1.5 ve liç süresinin 24 saat olduğu deneylere ait FTIR spektrumları incelendiğinde, 3445.28 cm^{-1} 'de silanol (Si-OH) grupları ucundaki O-H titreşimleri, 467.09 cm^{-1} 'de Si-O-Si bükülmeleri, 1632.91 cm^{-1} 'de bulunan adsorpsiyon bandında ise numune hazırlama sırasında malzemenin yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmış su bandı titreşimleri görülmektedir [149]. Bu deney grubuna ait sonuçlar NaOH/çamur oranının 1 ve liç süresinin 24 saat olduğu deneylerle karşılaştırıldığında, 958.77 cm^{-1} dalga sayısındaki absorpsiyon bölgesinde görülen Si-OH titreşimlerinin kaybolduğu gözlenmektedir. Ayrıca, asimetrik ve simetrik Si-O-Si gerilme titreşimlerinden kaynaklanan 1082.96 cm^{-1} 'deki bandın 1079.19 cm^{-1} 'e, 802.41 cm^{-1} 'deki bandın ise 794.49 cm^{-1} 'e kaydığı belirlenmiştir.



Şekil 6. 26 NaOH/çamur oranının 1.5, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin FTIR spektrumları

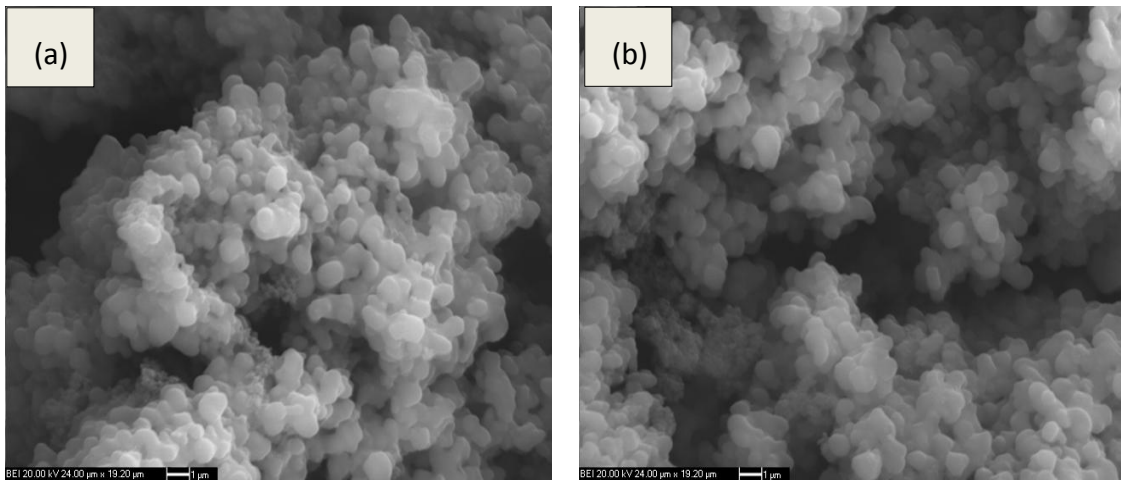
Şekil 6.27’de verilmekte olan NaOH/çamur oranının 1.25 ve liç süresinin 20 saat olduğu deneylere ait FTIR spektrumları incelendiğinde, 3435.14 cm^{-1} ’de silanol (Si-OH) grupları ucundaki O-H titreşimleri, 467.19 cm^{-1} ’de Si-O-Si bükülmeleri, 1631.79 cm^{-1} ’de bulunan adsorpsiyon bandında ise numune hazırlama sırasında malzemenin yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmış su bandı titreşimleri görülmektedir [149]. Bu deney grubuna ait sonuçlar NaOH/çamur oranının 1 ve liç süresinin 16 saat olduğu deneylerle karşılaştırıldığında, 961.66 cm^{-1} dalga sayısındaki absorpsiyon bölgesinde görülen Si-OH titreşimlerinin kaybolduğu gözlenmektedir. Ayrıca, asimetrik ve simetrik Si-O-Si gerilme titreşimlerinden kaynaklanan 1083.82 cm^{-1} ’deki bandın 1091.26 cm^{-1} ’e, 800.15 cm^{-1} ’deki bandın ise 798.00 cm^{-1} ’e kaydığı belirlenmiştir.

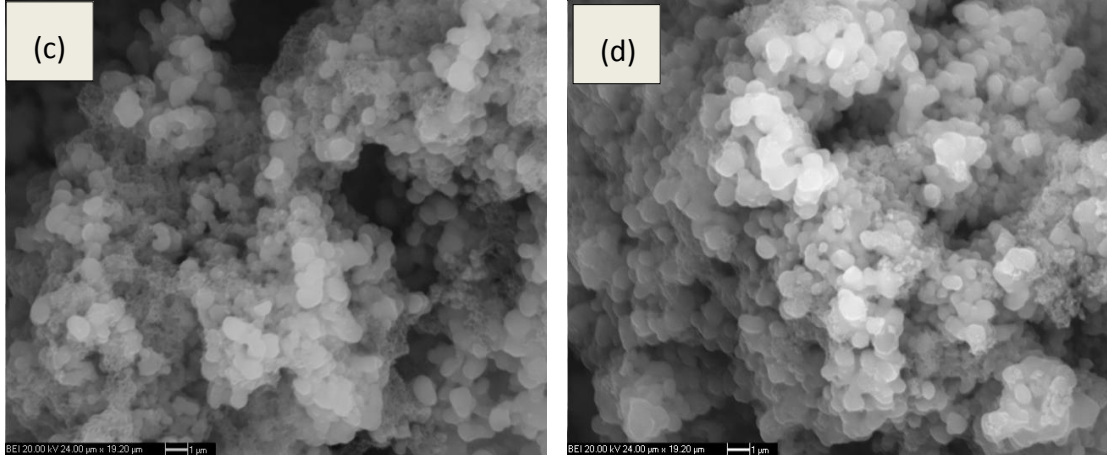


Şekil 6. 27 NaOH/çamur oranının 1.25, liç süresinin 20 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin FTIR spektrumları

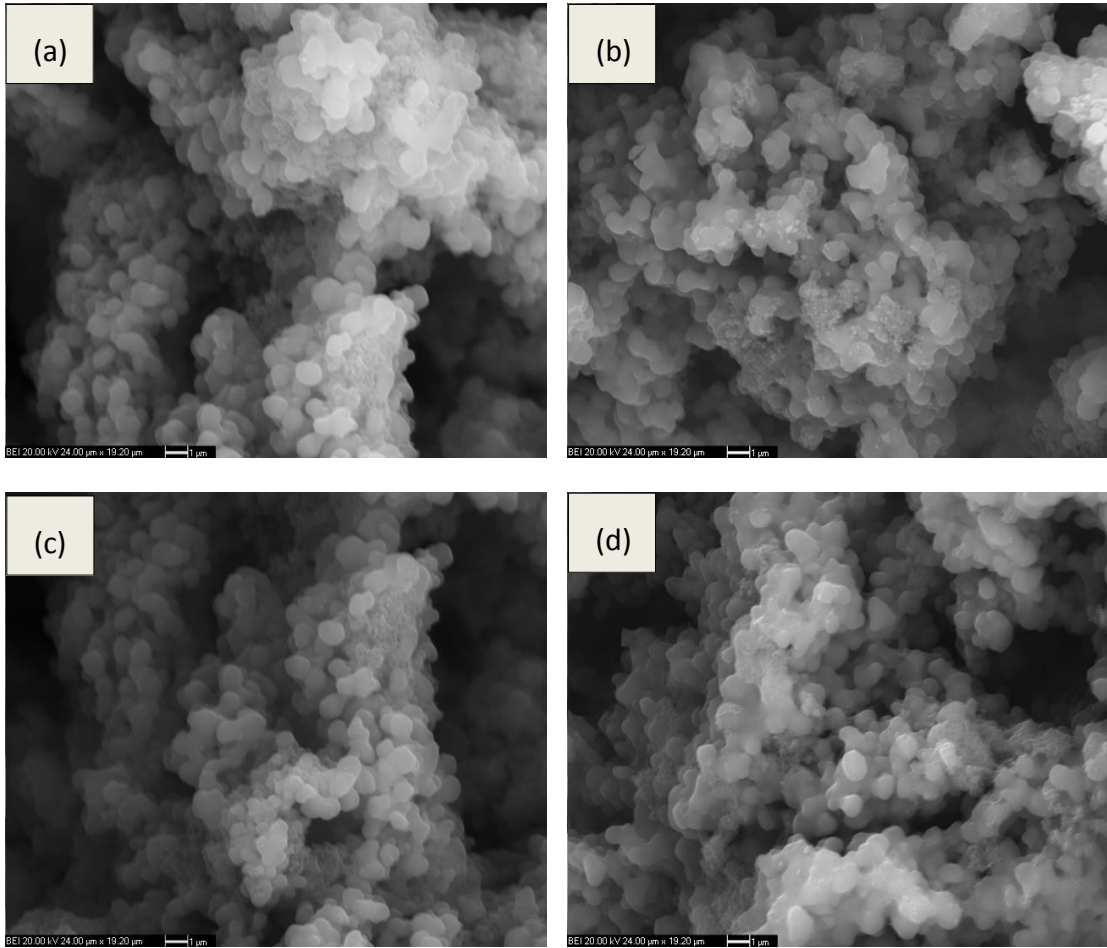
6.5.3 SEM Analizleri

Şekil 6.28'de verilmekte olan NaOH/çamur oranının 1 ve liç süresinin 16 saat olduğu deneylere ait SEM görüntüleri incelendiğinde, tipik buğday benzeri morfolojiye sahip, bir araya gelmiş ortalama 1 μm boyuta sahip tekdüze ip benzeri şekiller dikkat çekmektedir.





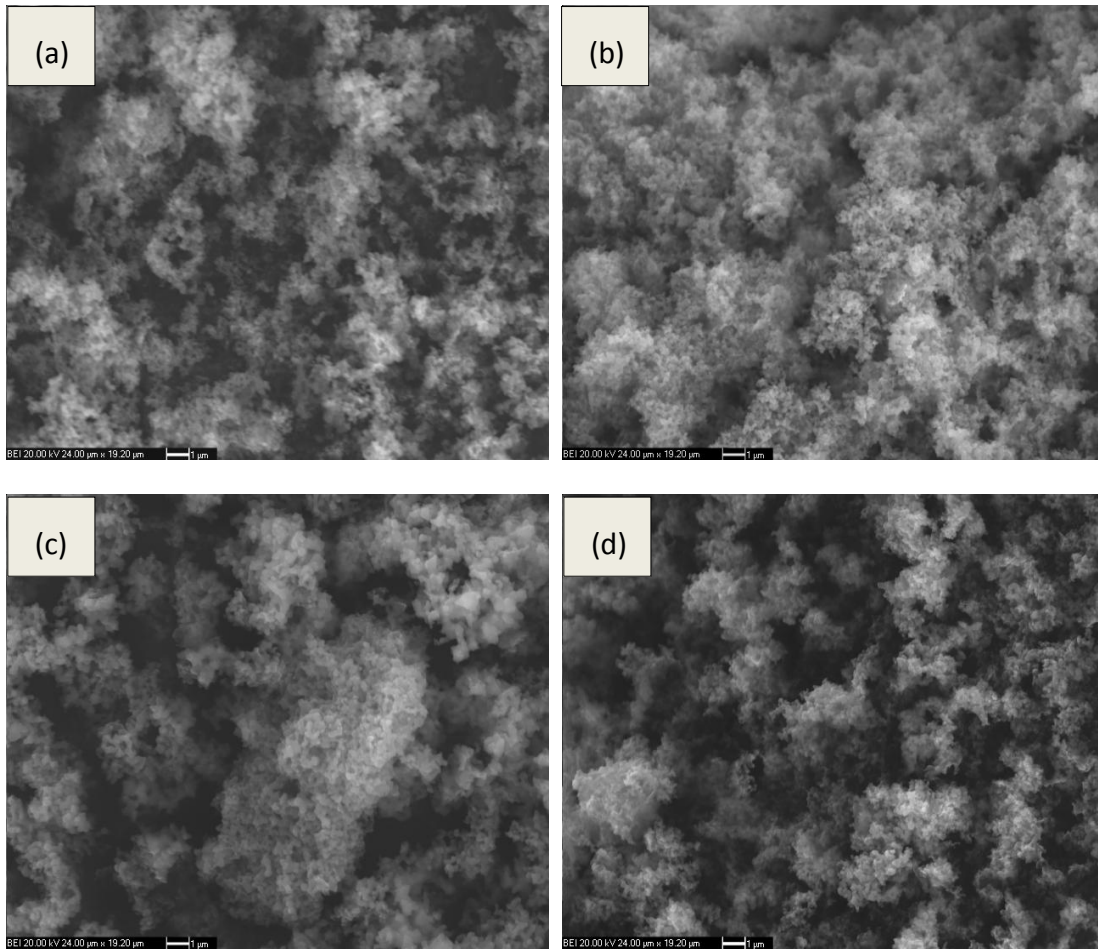
Şekil 6. 28 NaOH/çamur oranının 1, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin SEM görüntüleri a) Deney no:1, b) Deney no:6, c) Deney no:9 ve d) Deney no:13



Şekil 6. 29 NaOH/çamur oranının 1, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin SEM görüntüleri a) Deney no:2, b) Deney no:5, c) Deney no:10 ve d) Deney no:14

Şekil 6.29’da verilmekte olan NaOH/çamur oranının 1 ve liç süresinin 24 saat olduğu deneylere ait SEM görüntüleri incelendiğinde, tipik buğday benzeri morfolojiye sahip, bir araya gelmiş ortalama 1 µm boyuta sahip tekdüze ip benzeri şekiller dikkat çekmektedir.

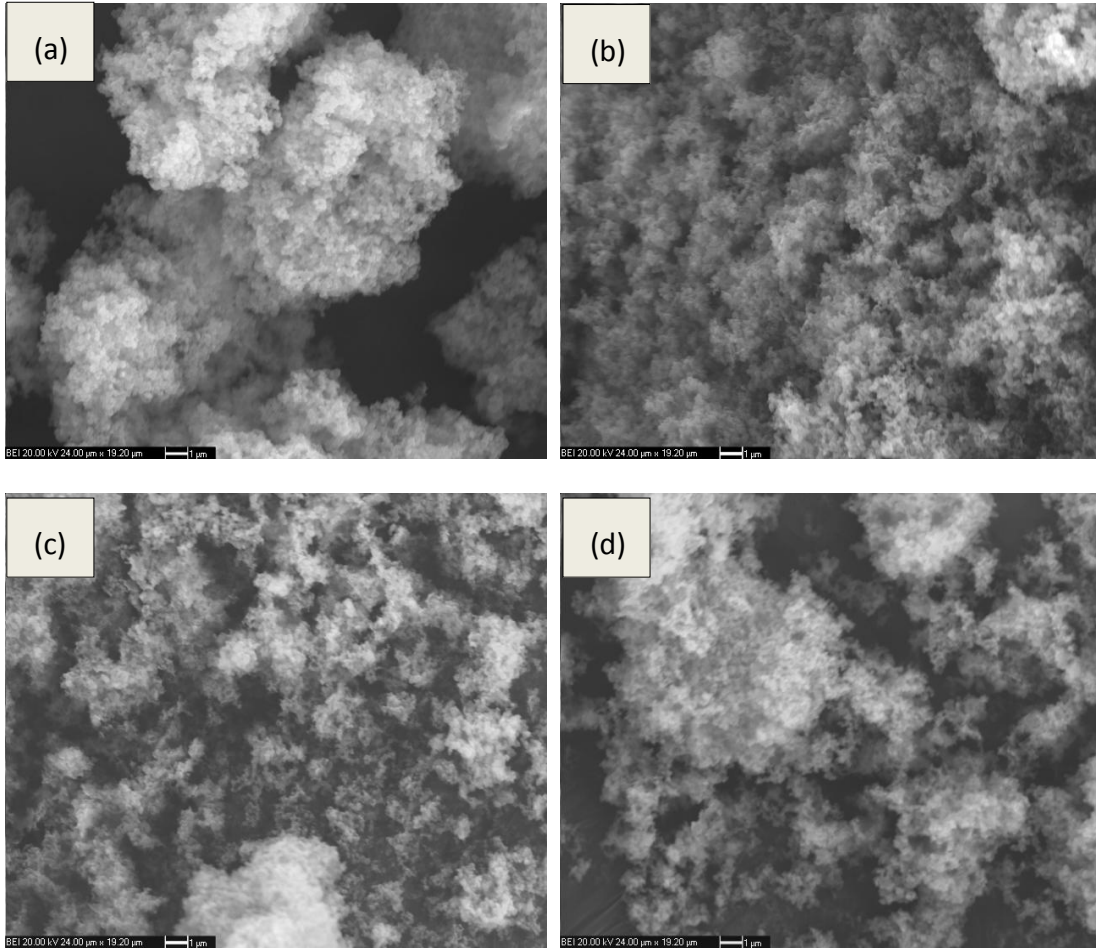
Şekil 6.30’da verilmekte olan NaOH/çamur oranının 1.5 ve liç süresinin 16 saat olduğu deneylere ait SEM görüntüleri incelendiğinde, tipik buğday benzeri morfolojinin bozulduğu görülmektedir. Buna ek olarak, topaklanmış nano boyuttaki parçacıklar dikkat çekmektedir.



Şekil 6. 30 NaOH/çamur oranının 1.5, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin SEM görüntüleri a) Deney no:3, b) Deney no:7, c) Deney no:11 ve d) Deney no:15

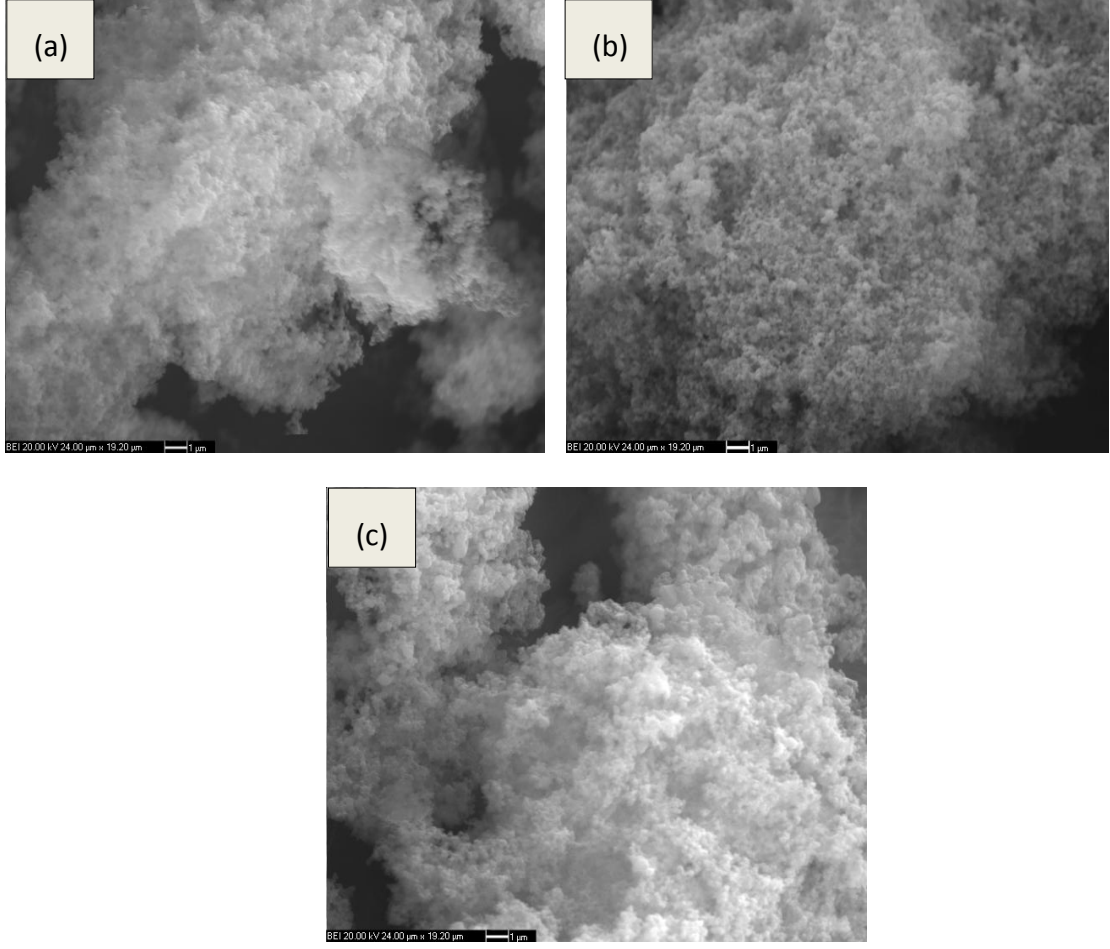
Şekil 6.31’de verilmekte olan NaOH/çamur oranının 1.5 ve liç süresinin 24 saat olduğu deneylere ait SEM görüntüleri incelendiğinde, tipik buğday benzeri morfolojinin

bozulduğu gör÷lmektedir. Buna ek olarak, topaklanmış nano boyuttaki parçacıklar dikkat çekmektedir.



Şekil 6. 31 NaOH/çamur oranının 1.5, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin SEM görüntüleri a) Deney no:4, b) Deney no:8, c) Deney no:12 ve d) Deney no:16

Şekil 6.32’de verilmekte olan NaOH/çamur oranının 1.25 ve liç süresinin 20 saat olduğu deneylere ait SEM görüntüleri incelendiğinde, tipik buğday benzeri morfolojinin bozulduğu gör÷lmektedir. Buna ek olarak, topaklanmış nano boyuttaki parçacıklar dikkat çekmektedir.



Şekil 6. 32 NaOH/çamur oranının 1.25, liç süresinin 20 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin SEM görüntüleri a) Deney no:17, b) Deney no:18 ve c) Deney no:19

6.5.4 Fraksiyonel Faktöriyel Tasarım

Çizelge 6.5’de fraksiyonel faktöriyel tasarım modeli ile belirlenen 19 adet deney sonucunda elde edilen numunelerin S_{BET} , PV, d_{100} ve a_o değerleri verilmiştir. Çizelge incelendiğinde potansiyel cevap çıktısı olan a_o değerinin d_{100} değeri olmadığı için bazı deneyler sonucunda hesaplanamadığı görülmüştür. Bu nedenle, tasarım aşamasında a_o değeri nicel bir çıktı olarak değil nitel bir çıktı (var yada yok) olarak değerlendirilmiştir.

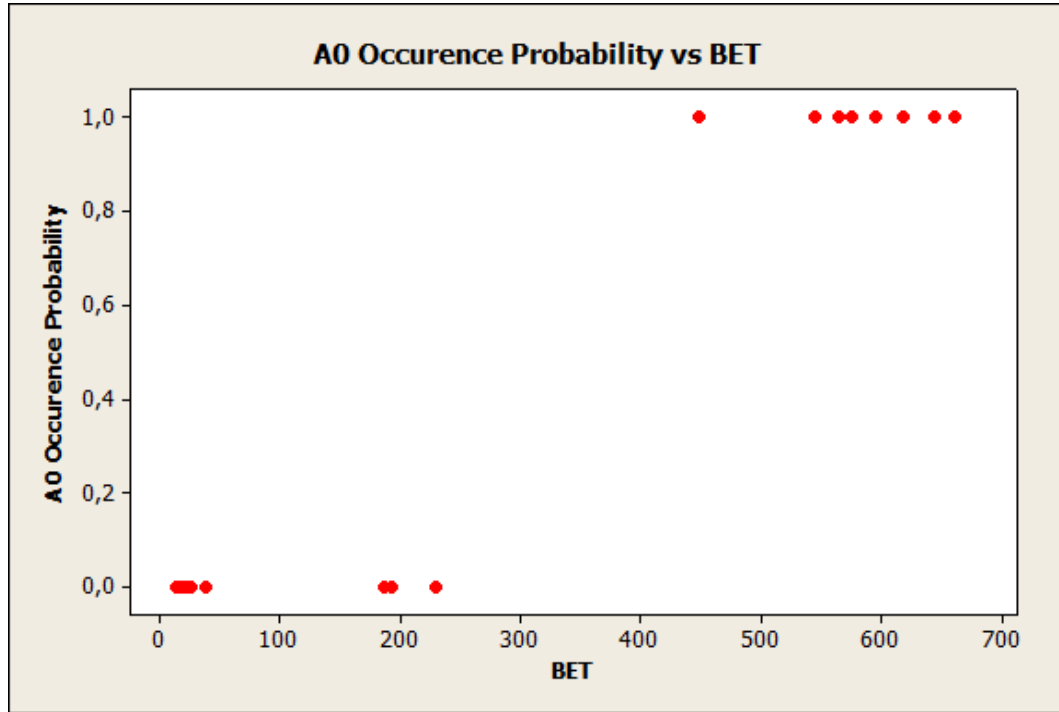
Çizelge 6. 5 Deneysel tasarıma göre belirlenen deneyler sonucu elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri

DENEY NO	S_{BET} (m ² /g)	PV (cm ³ /g)	d_{100} (Å)	a_0 (Å)
1	618.78	0.6194	95.43	110.19
2	448.05	0.4269	87.53	101.07
3	26.65	0.0491	-	*
4	37.59	0.0448	-	*
5	661.59	0.6231	89.17	102.97
6	564.81	0.4354	98.39	113.61
7	17.69	0.0326	-	*
8	19.87	0.0384	-	*
9	644.71	0.6453	95.92	110.75
10	575.71	0.7246	103.13	119.09
11	14.41	0.0173	-	*
12	19.14	0.0354	-	*
13	594.61	0.6993	98.07	113.25
14	544.37	0.5083	105.47	121.78
15	21.28	0.0398	-	*
16	20.82	0.0219	-	*
17	229.03	1.0306	-	*
18	187.45	0.8913	-	*
19	193.25	0.9244	-	*

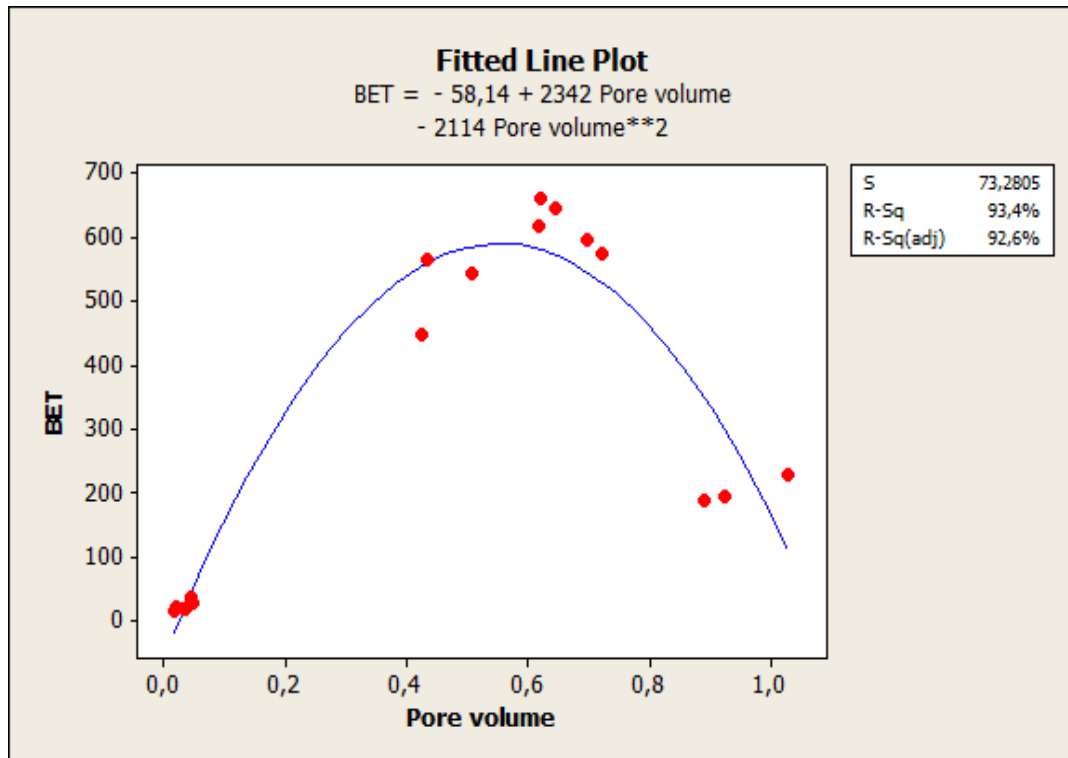
* d_{100} değeri olmadığı için hesaplanamamıştır

Potansiyel cevap çıktıları olan a_0 ve S_{BET} değerleri arasındaki ilişki, ikili lojistik regresyon analizi yapılarak incelenmiştir. Şekil 6.33 incelendiğinde S_{BET} değeri 14.41 ile 229.03

m^2/g arasında olduğunda a_0 'ın olma olasılığı 0 iken, 448.05 ile 661.59 m^2/g değeri arasında a_0 'ın olma olasılığının %100 olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, a_0 'ın olması için S_{BET} değerinin 448 m^2/g üzerinde olması gerektiği belirlenmiştir.



Şekil 6. 33 a_0 ve S_{BET} değerleri arasındaki ilişki

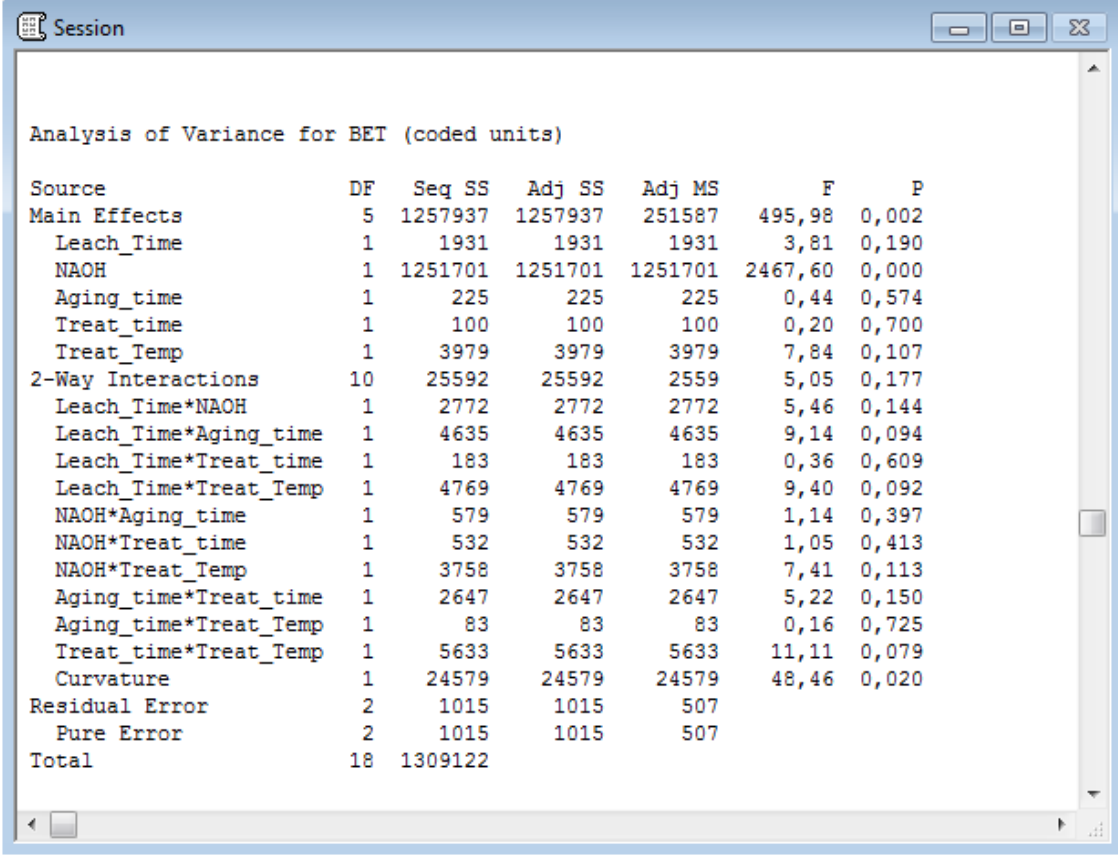


Şekil 6. 34 S_{BET} ve PV değerleri arasındaki ilişki

S_{BET} ve PV değerleri arasındaki ilişki basit regresyon analizi yapılarak incelenmiştir. Şekil 6.34 incelendiğinde S_{BET} değeri düşükken ($15 \text{ m}^2/\text{g}$ civarında iken) PV değeri de minimum değerdedir. S_{BET} değerinin artması ve maksimum değere ulaşmasıyla PV değeri de artmıştır. S_{BET} değerinin $200 \text{ m}^2/\text{g}$ civarına düştüğünde ise PV değerinin maksimuma ulaştığı görülmüştür.

6.5.4.1 Varyans Analizi (ANOVA)

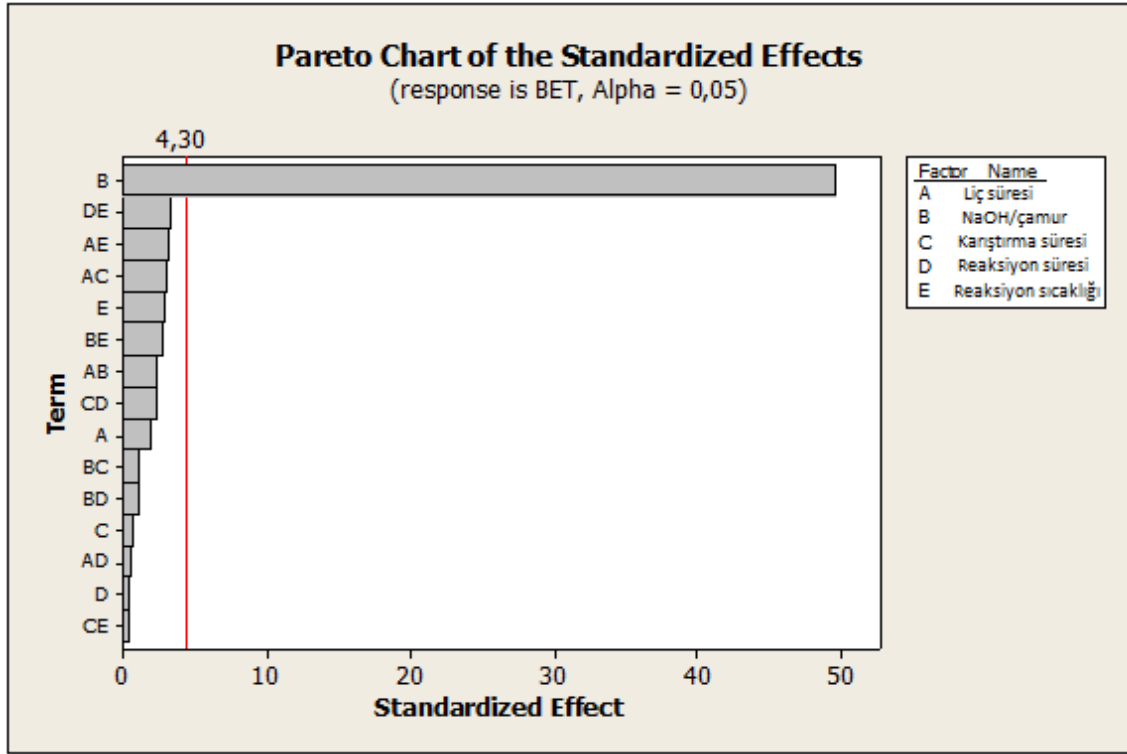
Varyans analizi deneysel faktörlerin S_{BET} değerini nasıl etkilediğini analiz etmede kullanılmaktadır. Şekil 6.35’de deneysel faktör ve faktörlerin ikili etkileşimlerinin varyans analizi verilmektedir. Şekilde verilen p değeri hangi etkilerin istatistiksel olarak önemli olduğunu belirlemede kullanılmaktadır. Eğer p değeri 0.05’de küçük ise bu varyans istatistiksel olarak önemli demektir. Buna göre, varyans analizi, tüm ikili ve tekli etkileşimler göz önünde bulundurularak adım adım yapılmıştır.



Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	5	1257937	1257937	251587	495,98	0,002
Leach_Time	1	1931	1931	1931	3,81	0,190
NAOH	1	1251701	1251701	1251701	2467,60	0,000
Aging_time	1	225	225	225	0,44	0,574
Treat_time	1	100	100	100	0,20	0,700
Treat_Temp	1	3979	3979	3979	7,84	0,107
2-Way Interactions	10	25592	25592	2559	5,05	0,177
Leach_Time*NAOH	1	2772	2772	2772	5,46	0,144
Leach_Time*Aging_time	1	4635	4635	4635	9,14	0,094
Leach_Time*Treat_time	1	183	183	183	0,36	0,609
Leach_Time*Treat_Temp	1	4769	4769	4769	9,40	0,092
NAOH*Aging_time	1	579	579	579	1,14	0,397
NAOH*Treat_time	1	532	532	532	1,05	0,413
NAOH*Treat_Temp	1	3758	3758	3758	7,41	0,113
Aging_time*Treat_time	1	2647	2647	2647	5,22	0,150
Aging_time*Treat_Temp	1	83	83	83	0,16	0,725
Treat_time*Treat_Temp	1	5633	5633	5633	11,11	0,079
Curvature	1	24579	24579	24579	48,46	0,020
Residual Error	2	1015	1015	507		
Pure Error	2	1015	1015	507		
Total	18	1309122				

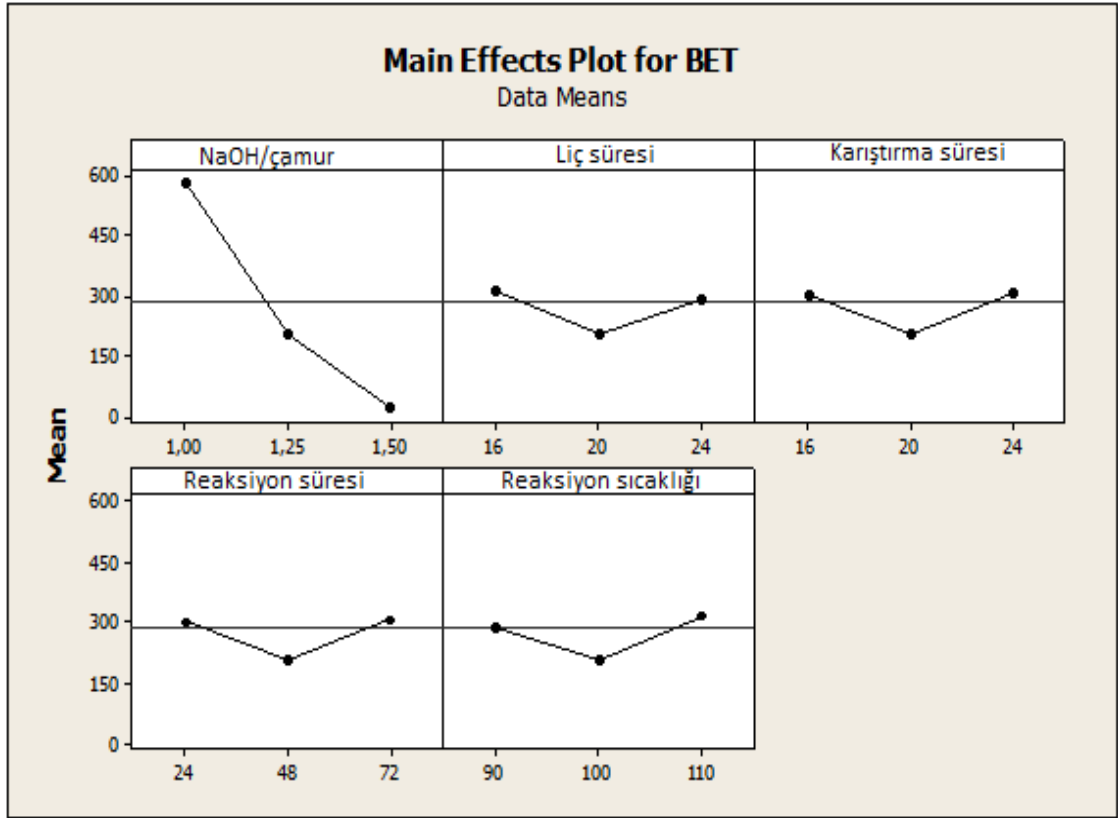
Şekil 6. 35 Varyans analizi sonuçları (ikili etkileşimlerle birlikte)

Şekil 6.36'da deneysel faktör ve faktörlerin ikili etkileşimleri için oluşturulan Pareto grafiği verilmektedir. Pareto grafiği analizinde eşik çizgisini geçen faktörler sistemi en çok etkileyen faktörlerdir. Burada 0.05 anlamlılık düzeyinde eşik değerinin 4.30 olduğu bulunmuştur. Eşik değerini geçen tek faktörün ise B (NaOH/çamur oranı) olduğu görülmektedir.



Şekil 6. 36 Pareto grafiği (Çıktı BET, $\alpha= 0.05$)

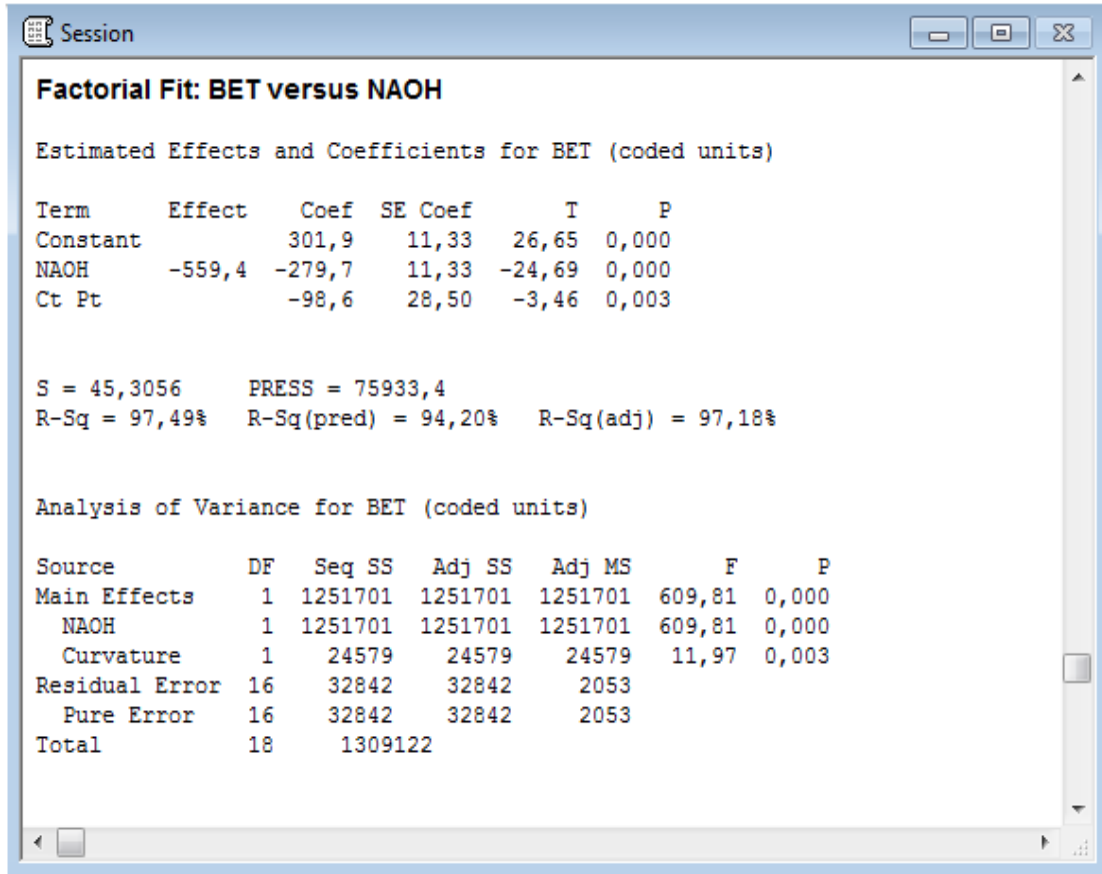
Her deneysel faktörün, S_{BET} değeri üzerine etkisi hakkında bilgi edinmek için, ana faktör etkileri grafiği oluşturulmuştur (Şekil 6.37). Grafikteki ortalama değeri, çalışmadaki tüm değişkenlerin alt, orta ve üst seviyedeki deneysel çıktılarının ortalaması olarak hesaplanmıştır. Buna göre X_1 (NaOH/çamur oranı) faktörü için düşük seviyeden yüksek seviyeye çıkıldıkça, S_{BET} değerinin azaldığı gözlenmektedir. Böylece X_1 için optimum seviye üst seviye yani 1 olarak bulunmuştur. Diğer faktörlerde ise seviye değeri değiştikçe önemli ve anlamlı bir değişimin olmadığı görülmektedir.



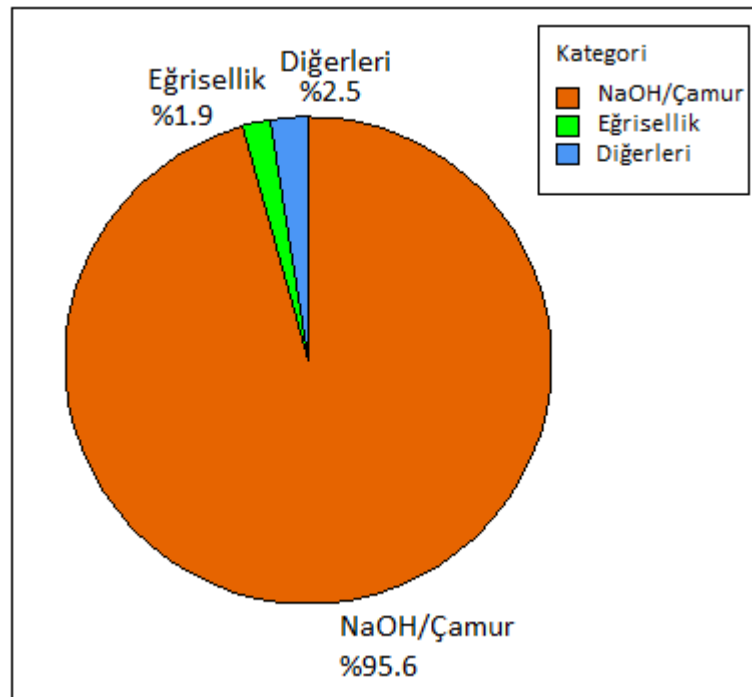
Şekil 6. 37 Ana faktör etkileri grafiği

p değerinin 0.05'den büyük olduğu etkiler elenerek varyans analizi tekrar edilmiş ve S_{BET} değerini etkileyen tek etkenin NaOH/çamur oranı olduğu bulunmuştur. Bununla beraber optimum koşullarda SBA-15 üretebilmek için bu değer 1 olması gerektiği belirlenmiştir. Şekil 6.38'de son adımda gerçekleştirilen regresyon ve varyans analizi sonuçları verilmektedir. Buna göre NaOH/çamur oranının 1 olduğu durumlarda yapılan deneylerde elde edilen ürünlerin S_{BET} değerinin "Ortalama $S_{BET} \pm S$ " formülüne göre "581.58±45.31" aralığında olması gerektiği hesaplanmıştır.

Son adımda gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları pasta grafiğine dökülerek Şekil 6.39'da verilmektedir. Pasta grafiği incelendiğinde S_{BET} değeri üzerinde, NaOH/çamur oranının tek başına etkisine göre, dış etkiler ile diğer parametrelerin etkisinin çok az olduğu görülmektedir.



Şekil 6. 38 Regresyon ve varyans analizi sonuçları



Şekil 6. 39 Varyans analizi sonuçlarının pasta grafiği

Böylece fraksiyonel faktöriyel deneysel tasarım koşullarında yapılan deneylerden elde edilen deneysel verilerin değerlendirilmesine ait model denklem aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$Y = 1700.37 - 1118.79 X_1 \quad (6.2)$$

6.5.4.2 Cevap Çıktısının Optimizasyonu

Yapılan deneysel tasarım sonucunda ikili etkileşimlerin önemli bir etkisi olmadığı gözlemlendiği için, Şekil 6.37’de verilen ana faktör etkileri grafiğinden de görüleceği gibi en iyi koşullarda arıtma çamurundan SBA-15 üretmek için, kullanılan NaOH/çamur oranının 1 olması gerekmektedir. Ayrıca, cevap çıktısı üzerinde diğer parametrelerin önemli bir etkisinin olmadığı gözlemlendiği için optimum koşulları belirlerken üretim maliyetini arttırmayacak yönde deneysel koşullar seçilmiştir. Sonuç olarak arıtma çamurundan SBA-15 üretiminde optimum koşul, NaOH/çamur oranı:1, çamurun içinden Si almak için liç süresi 16 sa, reaksiyon çözeltisinin karıştırılma süresi 16 sa, reaksiyon süresi 16 sa ve sıcaklığı 90°C olarak belirlenmiştir.

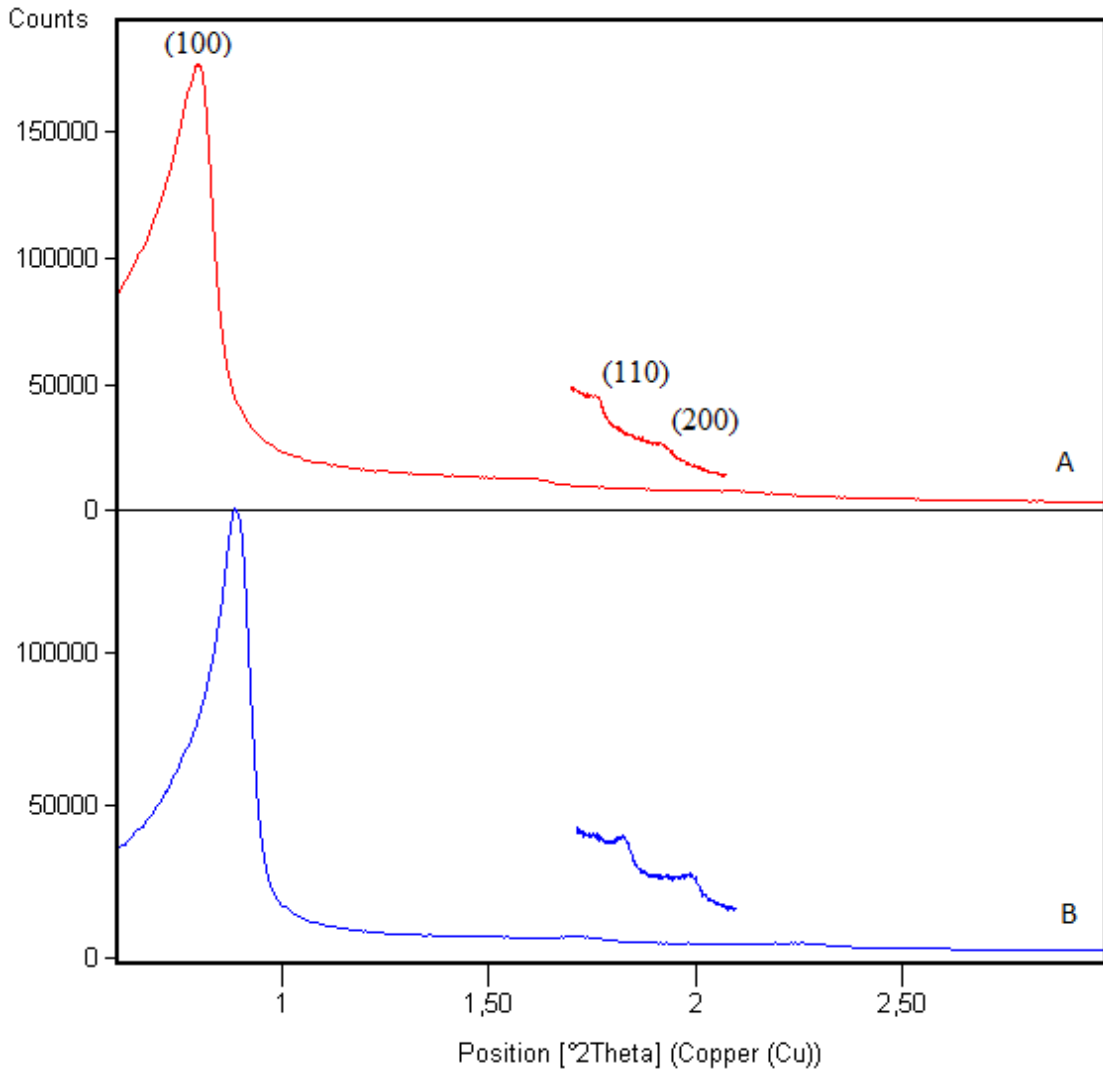
6.5.4.3 Kontrol Analizi

Deneysel tasarım sonucu elde edilen verinin doğruluğunun kontrolü için deneysel tasarım planı haricinde iki farklı kombinasyon denenerek üretim yapılmış ve elde edilen ürünlerin XRD ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.1’de kontrol analizi için yapılan deneylerin planı verilmektedir.

Çizelge 6. 6 Kontrol deney planı

DENEY ADI	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
A	1	16	16	24	90
B	1	24	24	16	110

Şekil 6.40’da kontrol analiz planına göre yapılan deneyler sonucu elde edilen ürünlere ait XRD diyagramları verilmektedir. Diyagramlar incelendiğinde, 0-3° düşük 2θ açılı bölgesinde yüksek şiddetteki (100) piki ile zayıf şiddetteki (110) ve (200) pikleri görülmektedir. Buna göre, düzenli iki boyutlu p6mm hekzagonal SBA-15 yapısının oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 6. 40 Kontrol analizi için yapılan deneyler sonucu elde edilen ürünlerin XRD diyagramları

Çizelge 6.7’de kontrol analiz planına göre yapılan deneyler sonucu elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri verilmektedir. Elde edilen S_{BET} değerlerinin “ 581.58 ± 45.31 ” aralığına girdiği görülmüştür. Böylece deneysel sistemimizde SBA-15 üretimi üzerine dışarıdan başka bir etki olmadığı, deneysel parametrelerden ise sadece NaOH/çamur oranının etkili olduğu kanıtlanmıştır.

Çizelge 6. 7 Deneysel tasarıma göre belirlenen deneyler sonucu elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri

DENEY ADI	S_{BET} (m ² /g)	PV (cm ³ /g)	d_{100} (Å)	a_0 (Å)
A	603.84	0.4878	109.05	125.92
B	582.13	0.6138	98.37	113.59

6.5.5 Tasarım Dışı Yapılan Ek Çalışmalar

Deneysel tasarım sonuçları incelendiğinde arıtma çamurundan SBA-15 üretiminde tek etkili parametrenin NaOH/çamur oranı olduğu belirlenmiştir. Tasarım aşamasında NaOH/çamur oranı, benzer bir çalışma olmaması nedeniyle bentonitten mezogözenekli Al-MCM-41 üretiminde kullanılan NaOH/bentonit oranına göre belirlenmiştir [138]. Bu amaçla NaOH/çamur oranının 1'den küçük olduğu durumda, sonuçların nasıl değiştiğini gözlemlemek amacıyla NaOH/katı oranının 0.8 olduğu tasarım dışı ek deneyler yapılmıştır. Çizelge 6. 8'de tasarım dışı yapılan deney planı verilmektedir.

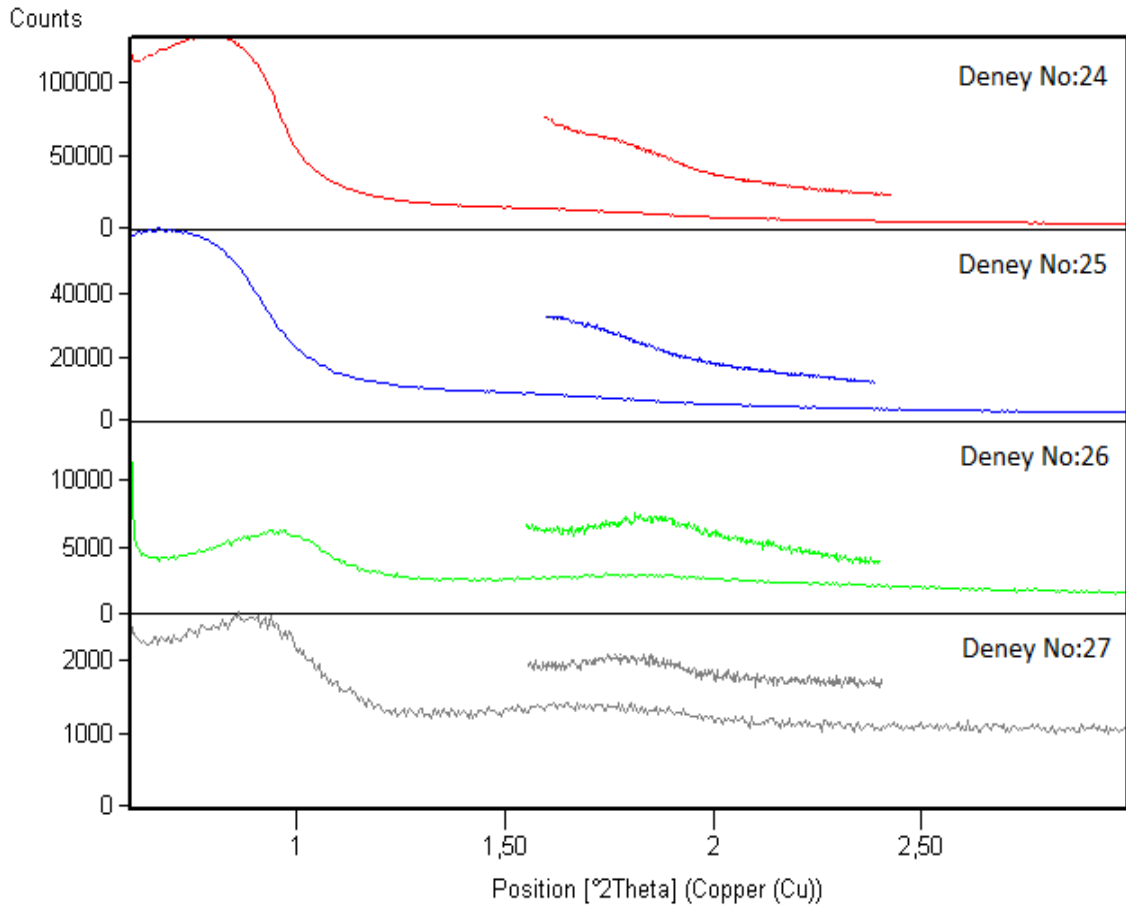
Çizelge 6. 8 Tasarım dışı yapılan deney planı

DENEY NO	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
20	0.8	24	24	72	110
21	0.8	24	24	24	90
22	0.8	24	16	24	110
23	0.8	24	16	72	90
24	0.8	16	24	24	110
25	0.8	16	24	72	90
26	0.8	16	16	24	90
27	0.8	16	16	72	110

NaOH/çamur oranı 0.8 olarak hazırlanan karışımların farklı sürelerdeki liçlerine göre elde edilen çözeltilerinin Si, Al ve Na iyon konsantrasyonları ICP/OES cihazı ile belirlenmiştir. Çizelge 6. 9’da verilmekte olan analiz sonuçlarına göre, liç süresi arttıkça Si ve Al iyon konsantrasyonlarının arttığı gözlenmiştir [148].

Çizelge 6. 9 Füzyon işlemi sonucunda elde edilen çözeltilerin kimyasal analiz sonuçları

NaOH/ÇAMUR (g/g)	LiÇ SÜRESİ (saat)	Si (ppm)	Al (ppm)	Na (ppm)
0.8	16	24080	896	68741
	24	25445	972	69670

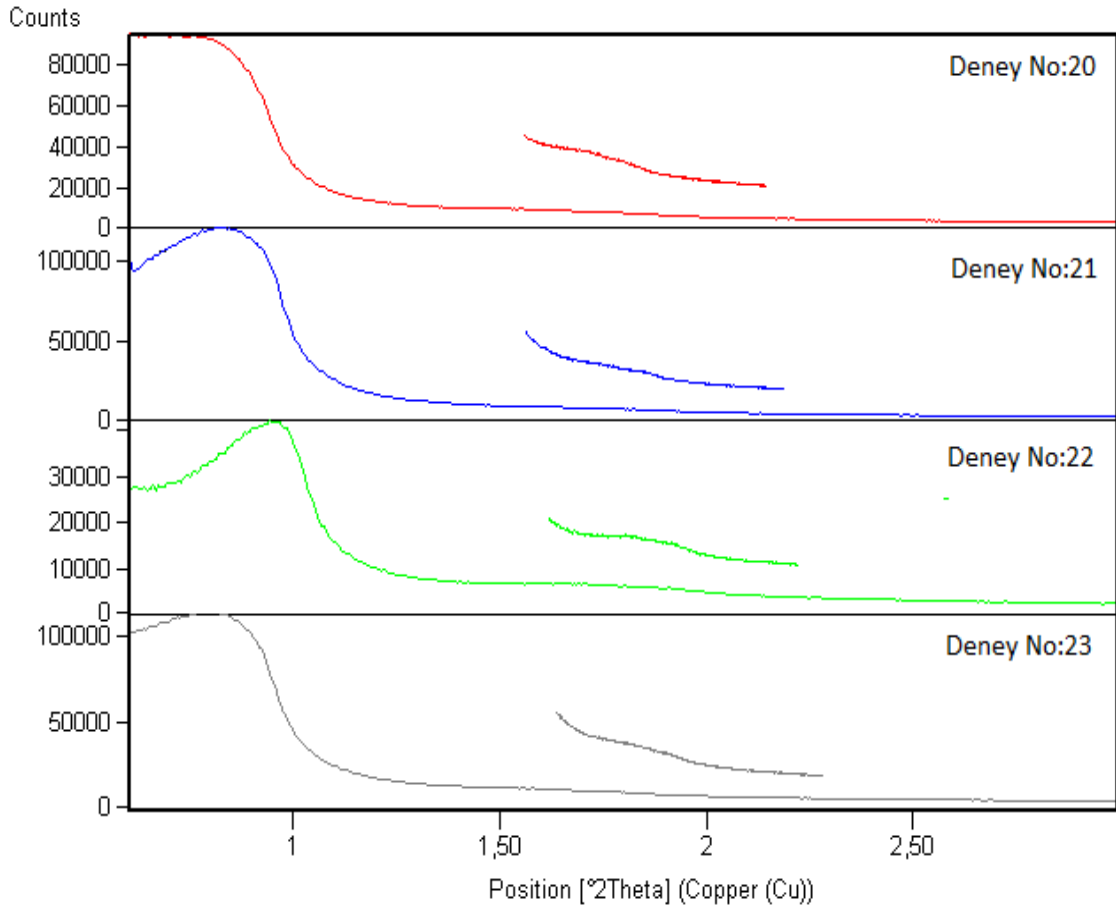


Şekil 6. 41 NaOH/çamur oranının 0.8, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin XRD diyagramları

Şekil 6.41’de füzyon işlemi için hazırlanan NaOH/çamur oranının 0.8 ve füzyon sonucu elde edilen karışımların liç süresinin 16 saat olduğu deneylere ait XRD diyagramları

verilmektedir. Diyagramlar incelendiğinde, 0-3° düşük 2θ açısı bölgesinde yüksek şiddetteki (100) pikinin oluştuğu ve (110) ile (200) piklerinin ise kaybolduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak düzenli gözenek yapısının tam olarak oluşmadığı gözlenmiştir.

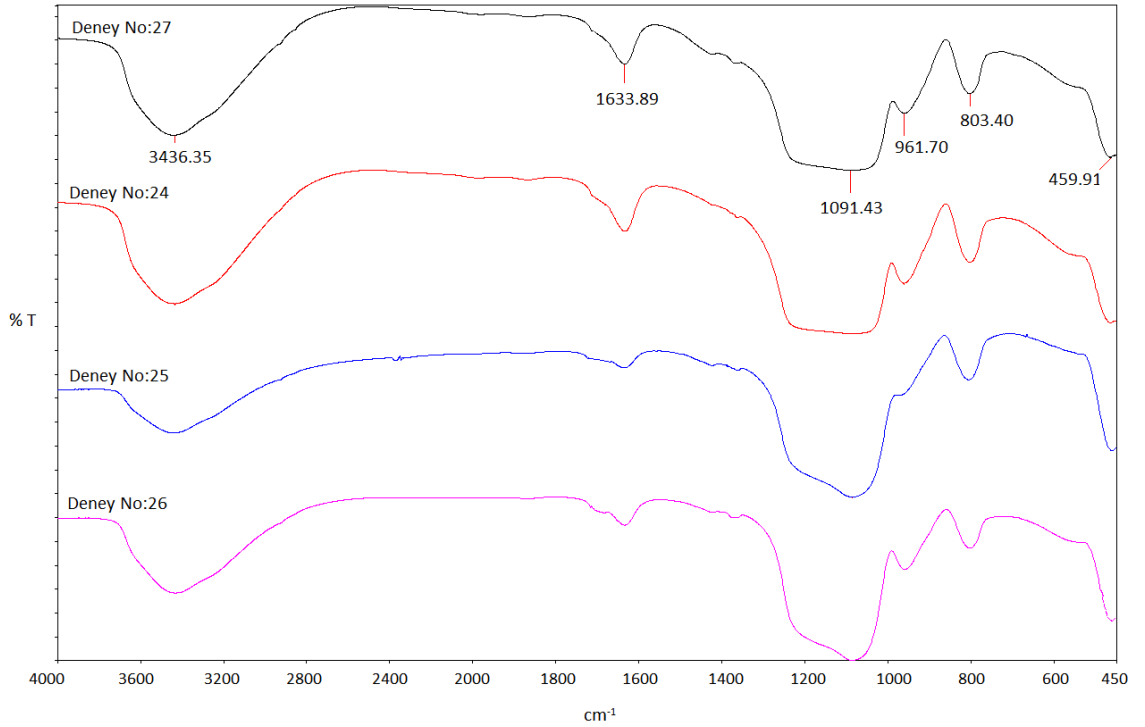
Şekil 6.42’de füzyon işlemi için hazırlanan NaOH/çamur oranının 0.8 ve füzyon sonucu elde edilen karışımların liç süresinin 24 saat olduğu deneylere ait XRD diyagramları verilmektedir. Diyagramlar incelendiğinde, 0-3° düşük 2θ açısı bölgesinde yüksek şiddetteki (100) pikinin oluştuğu ve (110) ile (200) piklerinin ise kaybolduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak düzenli gözenek yapısının tam olarak oluşmadığı gözlenmiştir.



Şekil 6. 42 NaOH/çamur oranının 0.8, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin XRD diyagramları

Şekil 6.43’de verilmekte olan NaOH/çamur oranının 0.8 ve liç süresinin 16 saat olduğu deneylere ait FTIR spektrumları incelendiğinde, 3436.35 cm⁻¹’de silanol (Si-OH) grupları

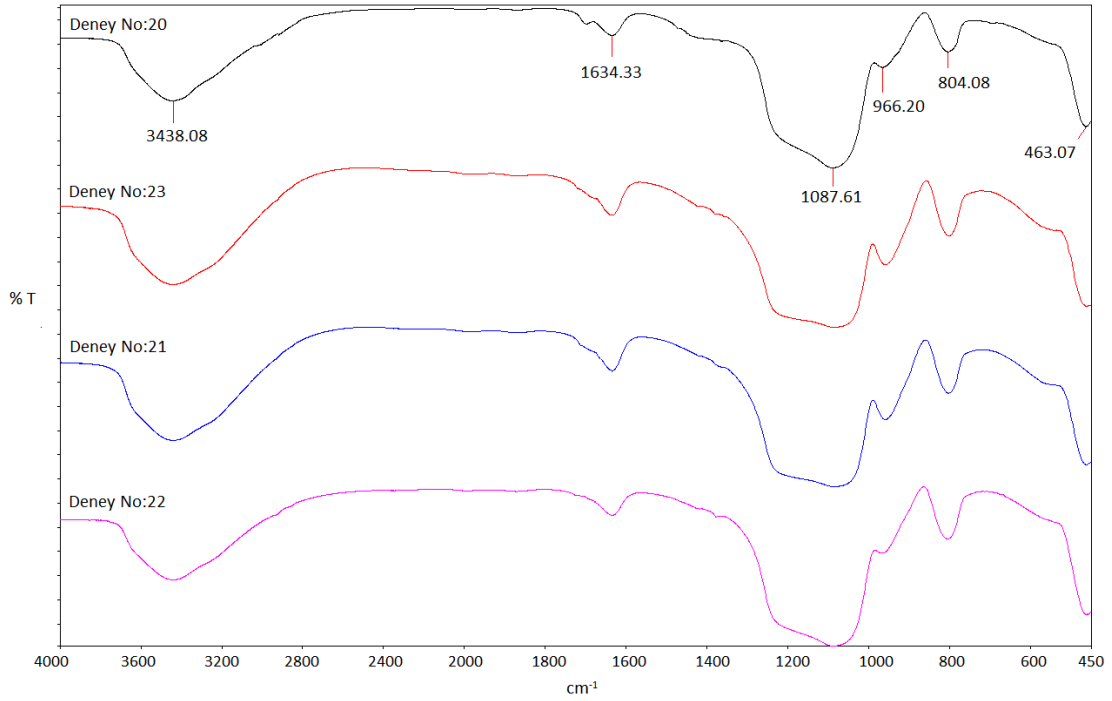
ucundaki O-H titreşimleri, 459.91 cm^{-1} 'de Si-O-Si bükülmeleri, 961.70 cm^{-1} 'de bulunan adsorpsiyon bandı ise yüzeydeki Si-OH titreşimleri, 1633.89 cm^{-1} 'de bulunan adsorpsiyon bandında ise numune hazırlama sırasında malzemenin yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmış su bandı titreşimleri görülmektedir [149]. Bu deney grubuna ait sonuçlar NaOH/çamur oranının 1 ve liç süresinin 16 saat olduğu deneylerle karşılaştırıldığında, asimetrik ve simetrik Si-O-Si gerilme titreşimlerinden kaynaklanan 1083.82 cm^{-1} 'deki bandın 1091.43 cm^{-1} 'e, 800.15 cm^{-1} 'deki bandın ise 803.40 cm^{-1} 'e kaydığı belirlenmiştir.



Şekil 6. 43 NaOH/çamur oranının 0.8, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin FTIR spektrumları

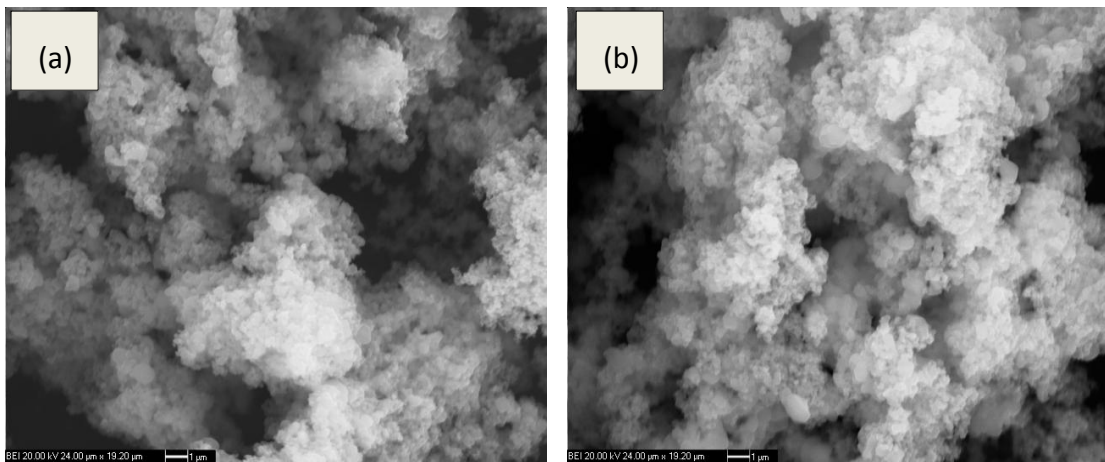
Şekil 6.44'de verilmekte olan NaOH/çamur oranının 0.8 ve liç süresinin 24 saat olduğu deneylere ait FTIR spektrumları incelendiğinde, 3438.08 cm^{-1} 'de silanol (Si-OH) grupları ucundaki O-H titreşimleri, 1087.61 ve 804.08 cm^{-1} 'de bulunan adsorpsiyon bantlarında asimetrik ve simetrik Si-O-Si gerilmeleri, 463.07 cm^{-1} 'de Si-O-Si bükülmeleri, 966.20 cm^{-1} 'de bulunan adsorpsiyon bandı ise yüzeydeki Si-OH titreşimleri, 1634.33 cm^{-1} 'de bulunan adsorpsiyon bandında ise numune hazırlama sırasında malzemenin yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmış su bandı titreşimleri görülmektedir [149]. Bu deney grubuna ait sonuçlar NaOH/çamur oranının 1 ve liç

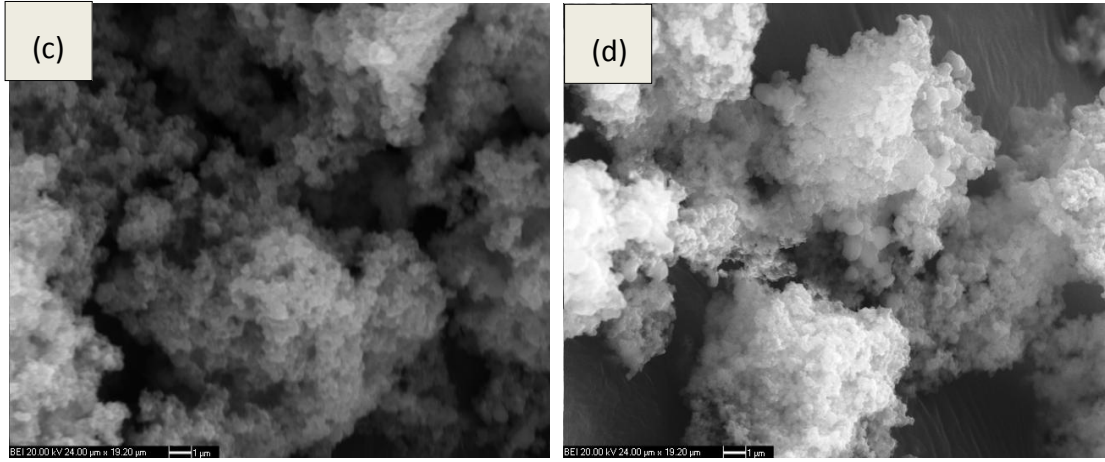
süresinin 24 saat olduğu deneylerle karşılaştırıldığında, asimetrik ve simetrik Si-O-Si gerilme titreşimlerinden kaynaklanan 1082.96 cm^{-1} 'deki bandın 1087.61 cm^{-1} 'e, 802.41 cm^{-1} 'deki bandın ise 804.08 cm^{-1} 'e kaydığı belirlenmiştir.



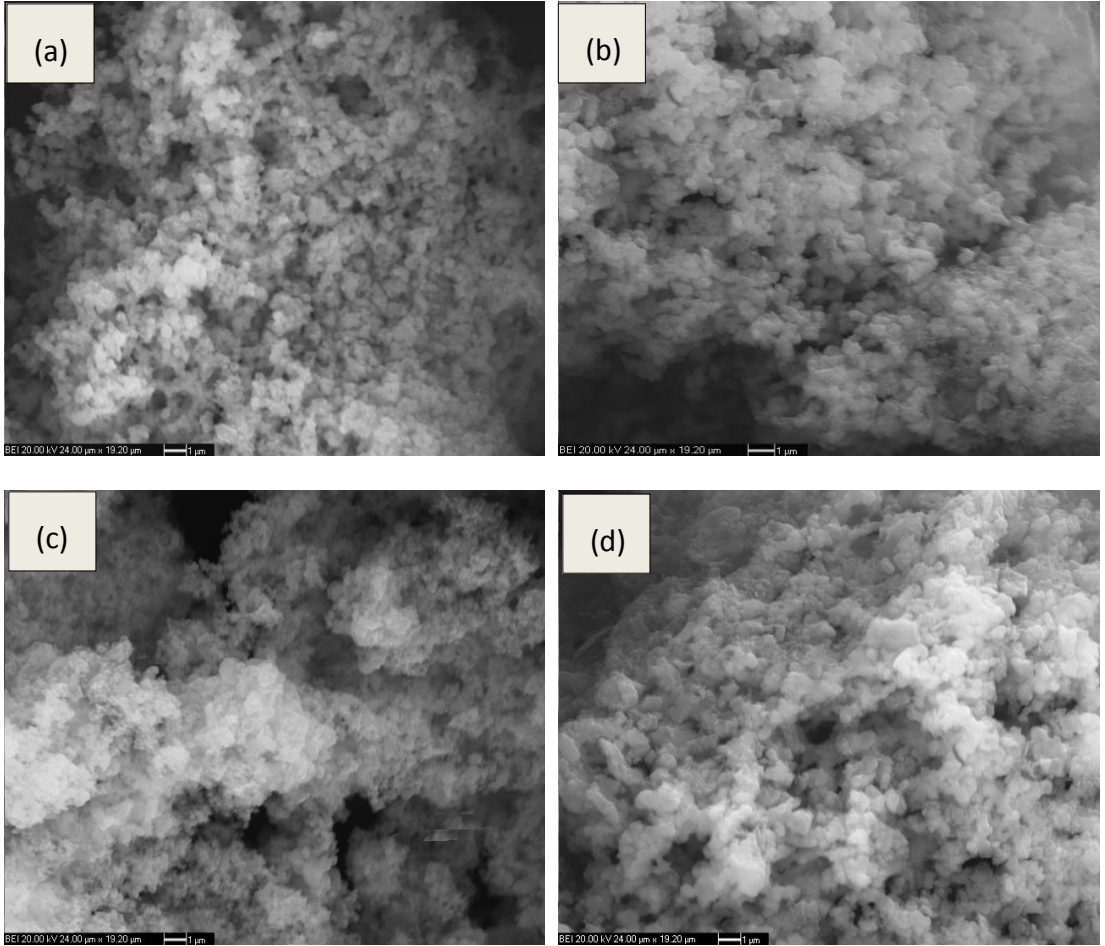
Şekil 6. 44 NaOH/çamur oranının 0.8, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin FTIR spektrumları

Şekil 6.45’de verilmekte olan NaOH/çamur oranının 0.8 ve liç süresinin 16 saat olduğu deneylere ait SEM görüntüleri incelendiğinde, tipik buğday benzeri morfolojiye benzer bir araya gelmiş tekdüze ip benzeri şekiller ile birlikte topaklanmış nano boyuttaki parçacıklar dikkat çekmektedir.





Şekil 6. 45 NaOH/çamur oranının 0.8, liç süresinin 16 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin SEM görüntüleri a) Deney no:24, b) Deney no:25, c) Deney no:26 ve d) Deney no:27



Şekil 6. 46 NaOH/çamur oranının 0.8, liç süresinin 24 saat olduğu füzyon karışımından üretilen ürünlerin SEM görüntüleri a) Deney no:20, b) Deney no:21, c) Deney no:22 ve d) Deney no:23

Şekil 6.46’da verilmekte olan NaOH/çamur oranının 0.8 ve liç süresinin 24 saat olduğu deneylere ait SEM görüntüleri incelendiğinde, tipik buğday benzeri morfolojiye benzer bir araya gelmiş tekdüze ip benzeri şekiller ile birlikte topaklanmış nano boyuttaki parçacıklar dikkat çekmektedir.

Tasarım dışı yapılan deneyler sonucu elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri Çizelge 6.10’da verilmektedir. Çizelge incelendiğinde NaOH/çamur oranının 0.8 olduğu durumda elde edilen ürünlerin S_{BET} ve a_0 değerleri yüksek olmasına rağmen düzenli gözenek yapılı SBA-15’in tam olarak oluşmadığı XRD analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir. Bu nedenle, arıtma çamurundan SBA-15 üretiminde optimum NaOH/çamur oranının 1 olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 6. 10 Tasarım dışı yapılan deneyler sonucu elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri

DENEY NO	S_{BET} (m ² /g)	PV (cm ³ /g)	d_{100} (Å)	a_0 (Å)
20	482.10	0.5110	99.30	114.66
21	564.37	0.5107	93.57	108.05
22	475.94	0.4839	87.91	101.51
23	607.44	0.5795	94.98	109.68
24	602.98	0.5725	98.44	113.67
25	448.66	0.5155	102.25	118.07
26	595.69	0.5771	92.66	107.00
27	488.42	0.5285	92.21	106.47

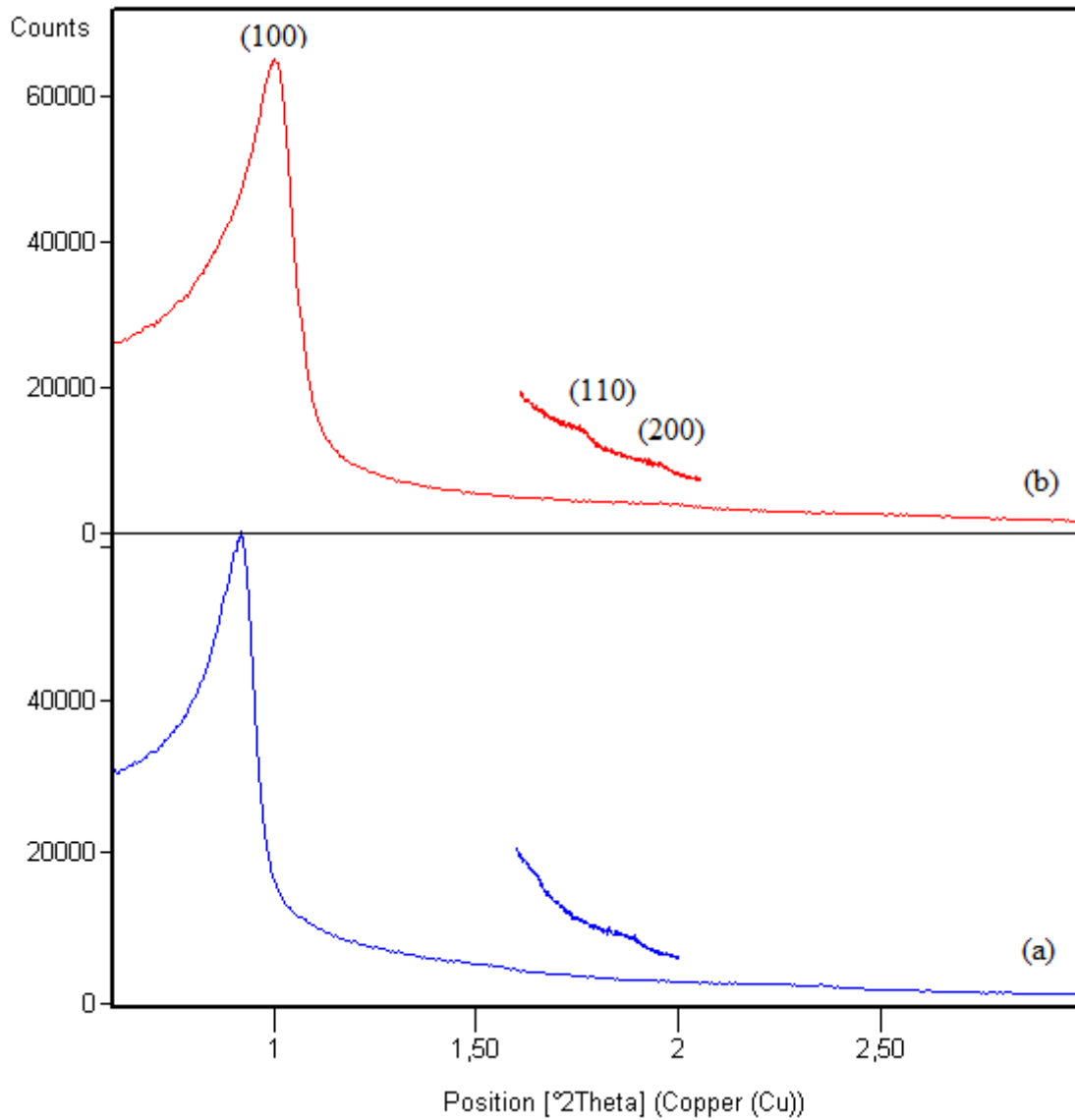
6.5.6 Optimum Koşullarda Atıktan Üretilen SBA-15’in Karakterizasyonu

DeneySEL tasarım sonucu atıktan SBA-15 üretimi üzerinde tek etkili parametrenin NaOH/çamur oranının olduğu belirlenmiştir. Tasarım kapsamında yapılan NaOH/çamur oranının 1 olduğu tüm deneylerde düzenli gözenek yapısına sahip SBA-15 üretiminin gerçekleştiği görülmüştür. SBA-15 üretiminde maliyeti düşürmek için optimum koşul NaOH/çamur oranı:1, çamurun içinden Si almak için liç süresi 16 sa, reaksiyon

çözeltisinin karıştırılma süresi 16 sa, reaksiyon süresi 16 sa ve sıcaklığı 90°C olarak belirlenmiştir. Bu koşullara göre sentezlenen ürünün XRD, FTIR, TG/DTG, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

6.5.6.1 XRD Analizi

Optimum koşullarda atıktan üretilen SBA-15'in XRD diyagramı Şekil 6.47'de verilmektedir.

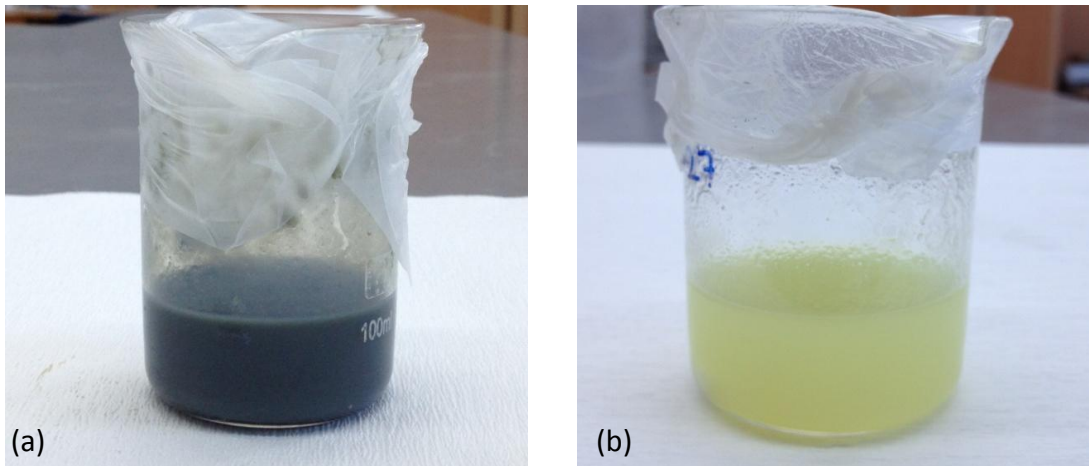


Şekil 6. 47 Üretilen ürünlerin XRD diyagramları a) Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün

XRD diyagramlarına göre SBA-15'in karakteristik difraksiyon pikleri (100, 110 ve 200) düşük açılarda görülmektedir. SBA-15 iki boyutlu p6mm hekzagonal yapıya sahiptir. Gözenek duvarlarının amorf yapısı nedeniyle yüksek açılarda difraksiyon pikleri gözükmemektedir [4]. Kalsinasyon işlemi ile SBA-15'in karakteristik difraksiyon piklerinin şiddetinin arttığı ve 110 ile 200 piklerinin daha belirgin hale geldiği görülmektedir. Ayrıca, kalsinasyon sonucunda karakteristik difraksiyon piklerinin daha yüksek açılara kaydığı gözlenmektedir.

6.5.6.2 Siyanür Analizi

Optimum koşullarda üretilen üründe siyanür olup olmadığı TS 12271 nolu "Atıklar-Standard Deney Metodları ile Siyanür Tespiti" yöntemine göre belirlenmiştir. Elde edilen bazik ve asidik çözeltilerin görünümü Şekil 6.48'de verilmektedir. Asidik çözeltide görülen açık sarı renk oluşumu numunede siyanür olmadığını kanıtlamaktadır.

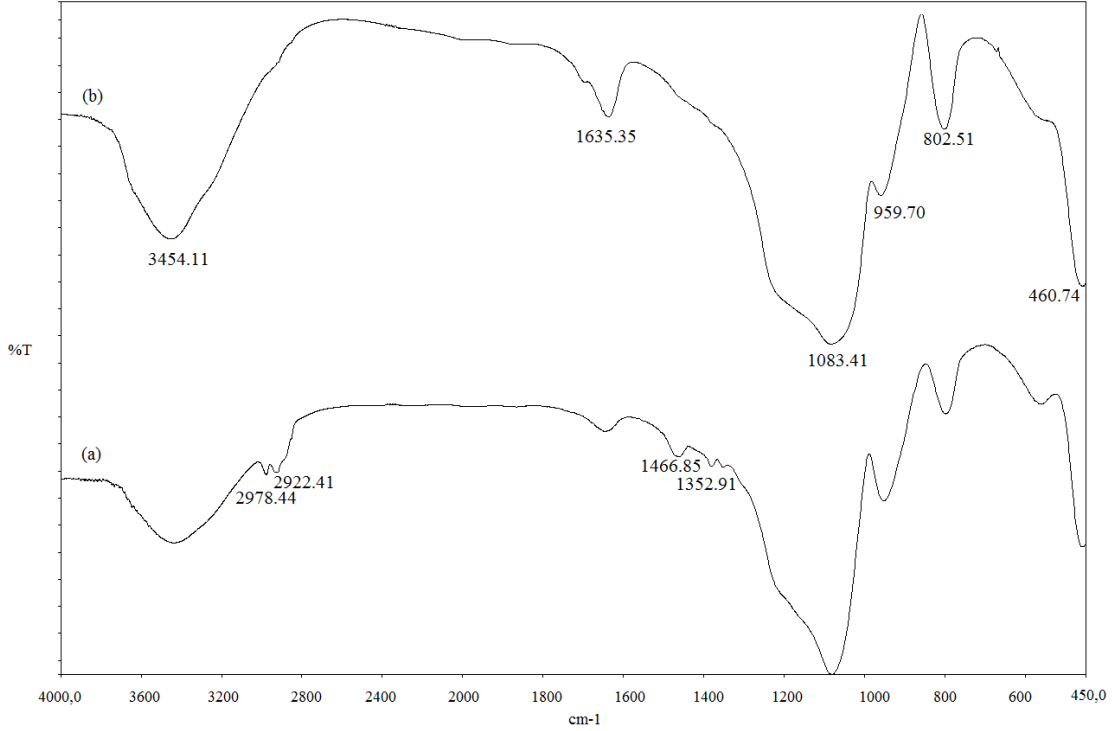


Şekil 6. 48 Elde edilen ürünün siyanür analizi için hazırlanan çözelti a) Bazik b) Asidik

6.5.6.3 FTIR Analizi

Optimum koşullarda üretilen ürünün FTIR analizi $4000-450\text{ cm}^{-1}$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.49'a göre, 3454.11 cm^{-1} 'de silanol (Si-OH) grupları ucundaki O-H titreşimlerinden, 1083.41 ve 802.51 cm^{-1} 'de bulunan adsorpsiyon bantları asimetrik ve simetrik Si-O-Si gerilmelerinden, 460.74 cm^{-1} 'de Si-O-Si eğilmelerinden, 959.70 cm^{-1} 'de bulunan adsorpsiyon bandı ise yüzeydeki Si-OH titreşimlerinden, 1635.35 cm^{-1} 'de bulunan adsorpsiyon bandı ise numune hazırlama sırasında malzemenin yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmış sudan kaynaklanmaktadır [149].

Üretilen SBA-15 numunesinin 550°C’de kalsinasyonu sonucu P123 kopolimerine ait 1466.85-1352.91 cm^{-1} ve 2978.44-2922.41 cm^{-1} ’de bulunan adsorpsiyon bantlarının tamamen kaybolduğu görülmüştür [150]. Bu durum kalsinasyon işlemi sonucunda P123 kopolimerin yapıdan tamamen giderildiğini göstermektedir.

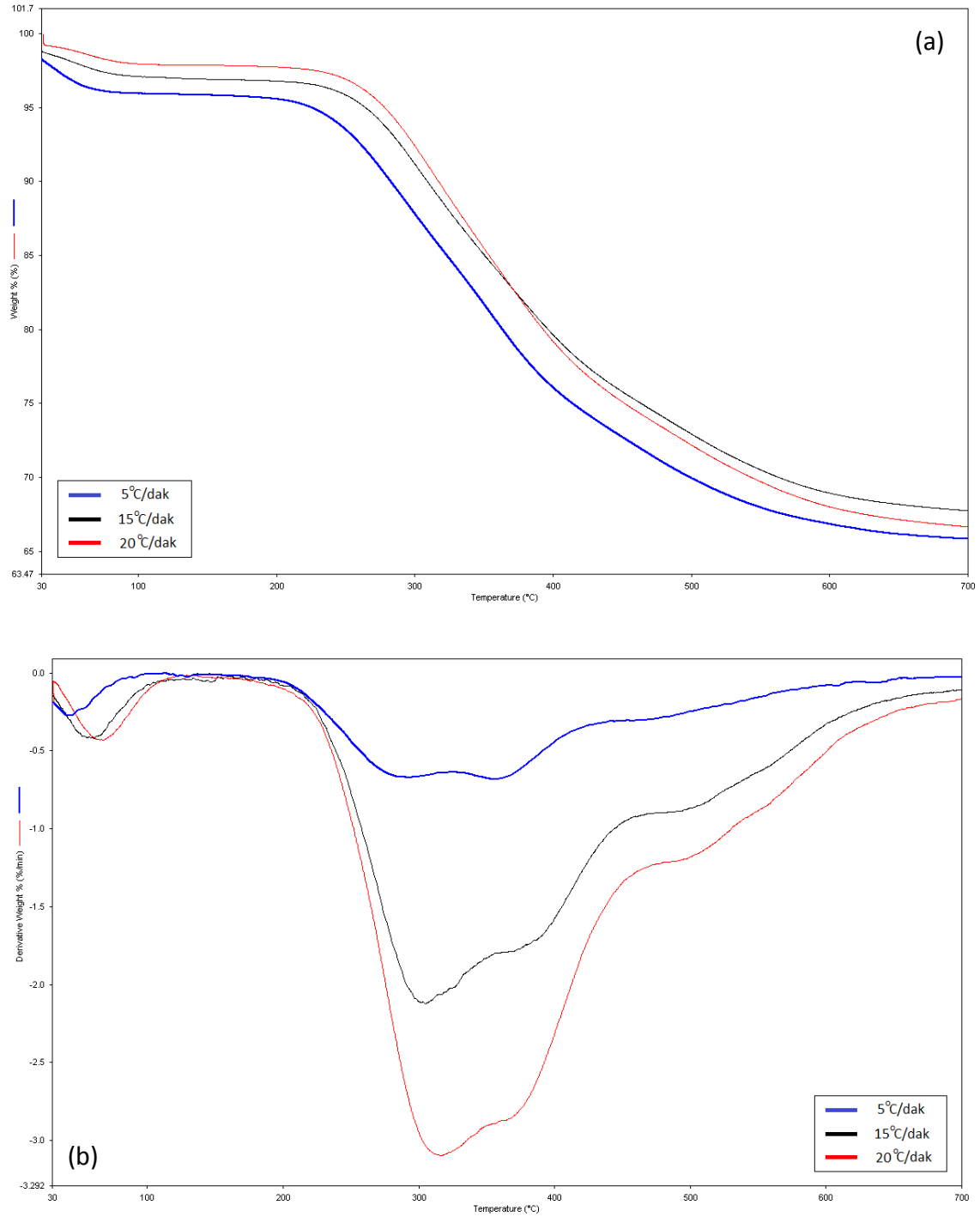


Şekil 6. 49 Elde edilen ürünlerin FTIR spektrumu a) Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün

6.5.6.4 TG/ DTG Analizi

Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürünün termal özellikleri azot atmosferi altında 5, 15 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında 30-700°C aralığında gerçekleştirilen TG/DTG analizi ile incelenmiştir (Şekil 6.50). TG/DTG eğrilerine göre SBA-15’in kütle azalmasının dört kademedeki olduğu belirlenmiştir. 5°C/dk ısıtma hızına ait TG/DTG eğrisi için 30-95°C sıcaklığı arasında oluşan ilk kütle azalması (%2.37) fiziksel olarak adsorplanmış suyun desorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. 95-665°C sıcaklık aralığında görülen üç ardışık reaksiyon ise P123 bozunması ve silanolün yoğunlaşması sonucu oluşmaktadır ve toplam kütle kaybı %29.90’dır [149]. Sonuç olarak optimum koşullarda üretilen kalsine edilmemiş SBA-15’in yapısındaki kopolimerin uzaklaştırılması reaksiyon adımları TEOS’tan üretilen SBA-15’in yapısındaki kopolimerin uzaklaştırılması reaksiyon

adımlarına benzemektedir. Diğer ısıtma hızlarına bağlı olarak oluşan kütle kayıpları Çizelge 6.11’de verilmektedir.

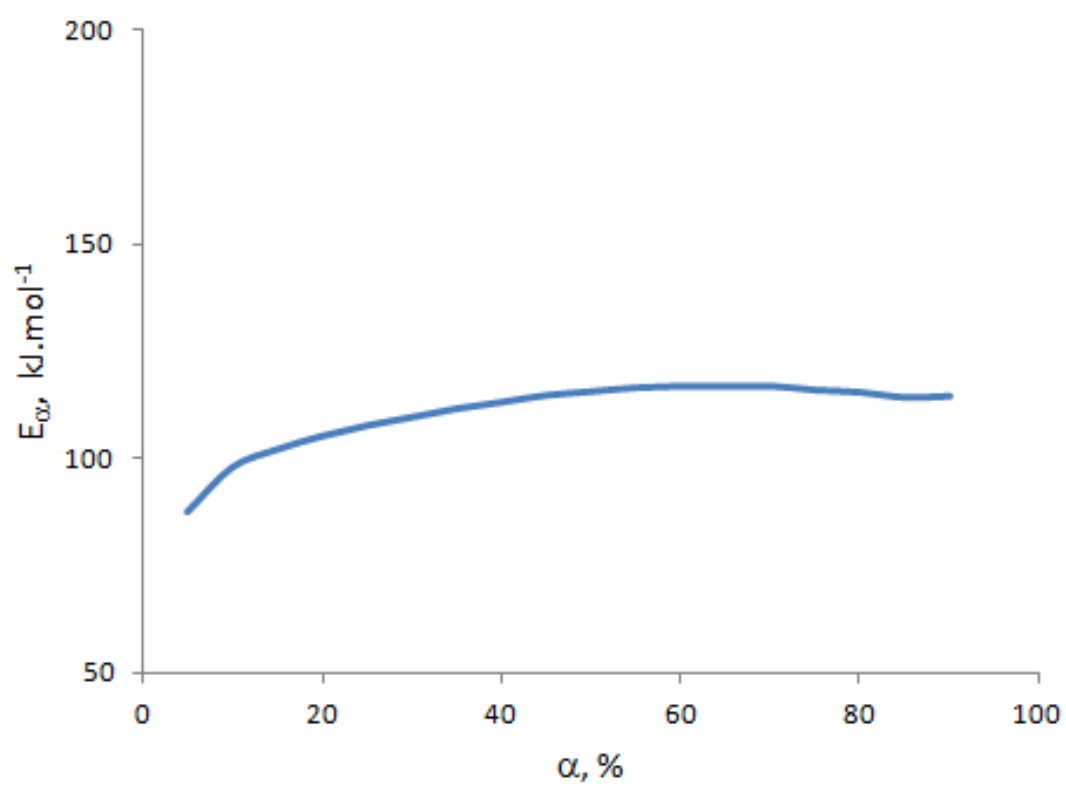


Şekil 6. 50 Kalsine edilmemiş ürünün farklı ısıtma hızlarındaki termal analiz eğrileri a) TG, b) DTG

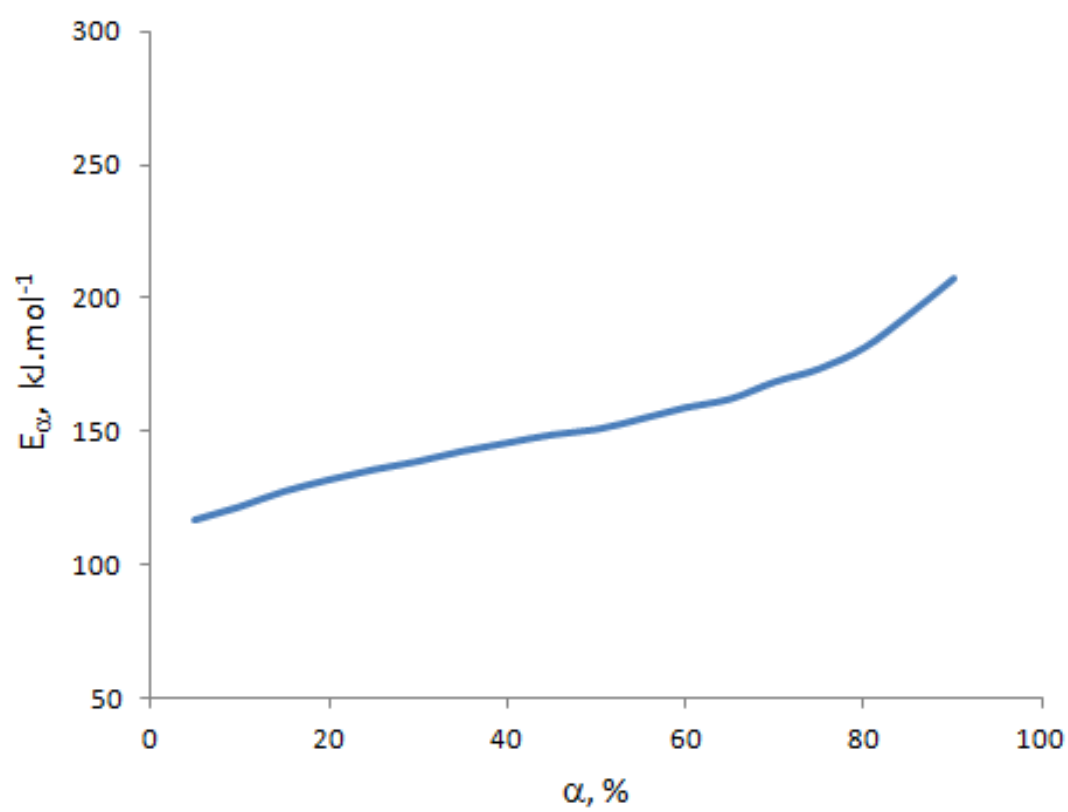
Çizelge 6. 11 Optimum koşullarda üretilen SBA-15'in farklı ısıtma hızlarındaki kütle kayıpları

ISITMA HIZI (°C/dak)	REAKSİYON ADIMI	SICAKLIK ARALIĞI (°C)	KÜTLE KAYBI (%)
5	1.ADIM	30.00-94.91	2.37
	2.ADIM	94.91-325.28	11.20
	3.ADIM	325.28-446.17	11.80
	4.ADIM	446.17-664.09	6.90
15	1.ADIM	30.23-119.33	1.76
	2.ADIM	119.33-356.67	12.72
	3.ADIM	356.67-465.12	9.39
	4.ADIM	465.12-670.14	6.93
20	1.ADIM	31.25-123.89	2.05
	2.ADIM	123.89-357.89	13.44
	3.ADIM	357.89-470.49	10.56
	4.ADIM	470.49-676.54	7.01

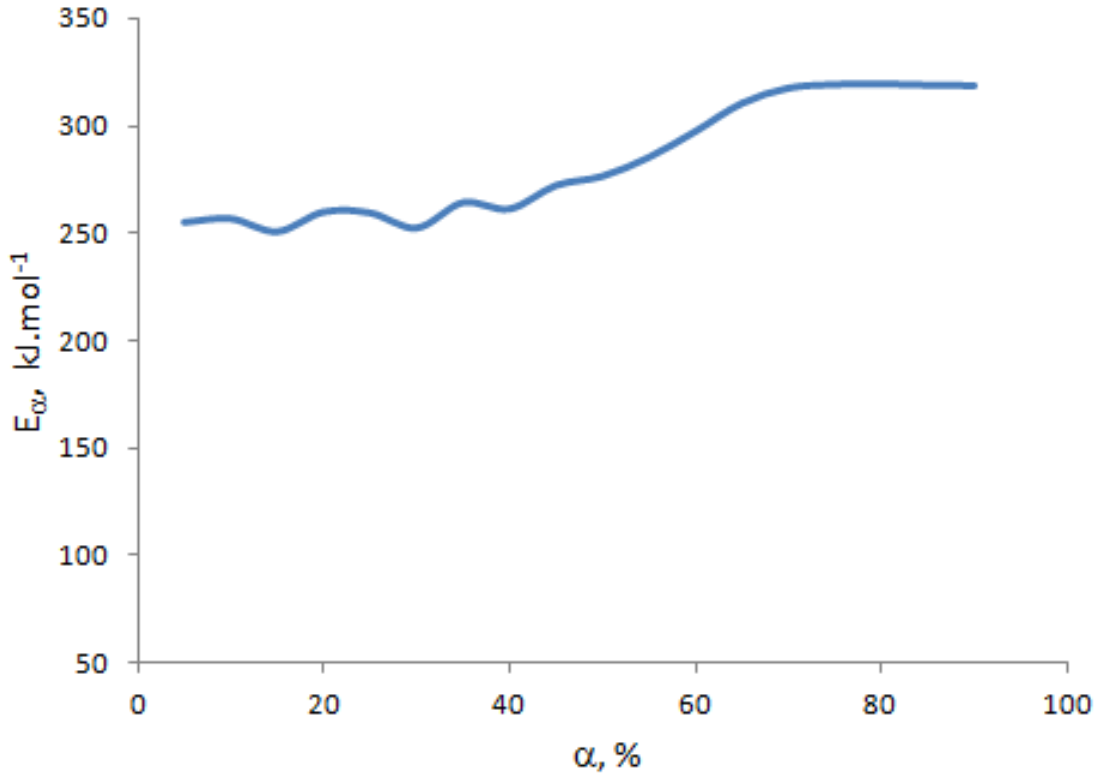
Şekil 6.51'de optimum koşullarda üretilen kalsine edilmemiş SBA-15'in yapısındaki kopolimerin bozunması ve silanolün yoğunlaşmasının gerçekleştiği üç adımlı reaksiyon için gereken E_a değişimleri α fonksiyonu olarak verilmiştir. Vyazovkin kinetik modeline göre ortalama aktivasyon enerjisi 2. adım için 110.93 ± 8.07 kJ/mol, 3. adım için 153.76 ± 24.60 kJ/mol ve 4. adım için 282.79 ± 27.59 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



(a)



(b)

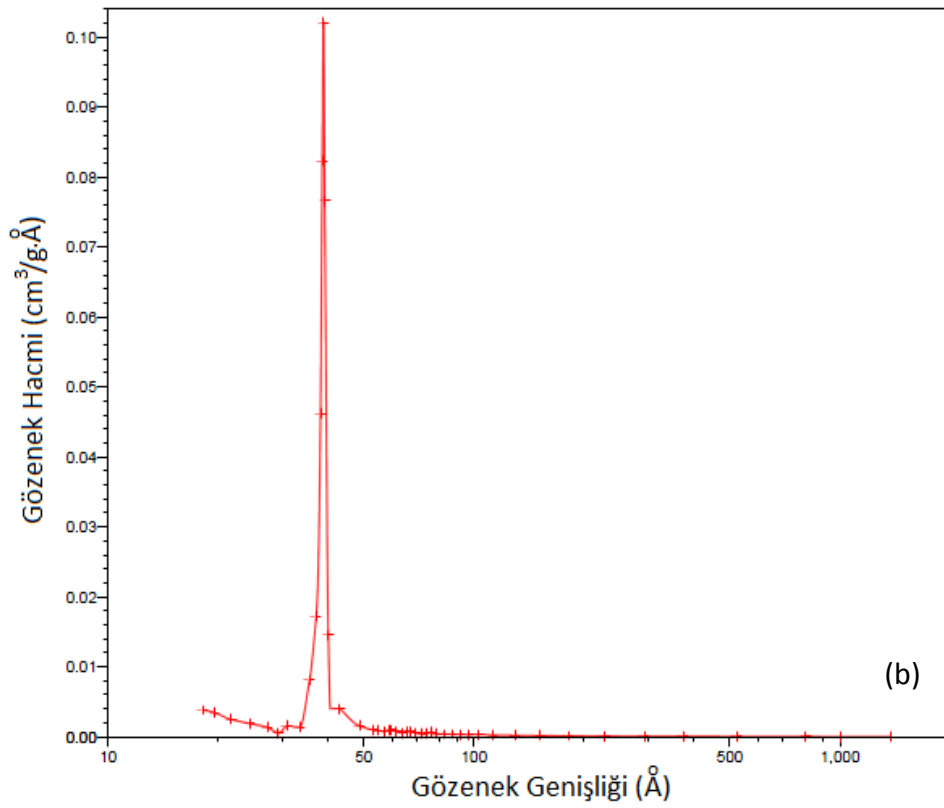
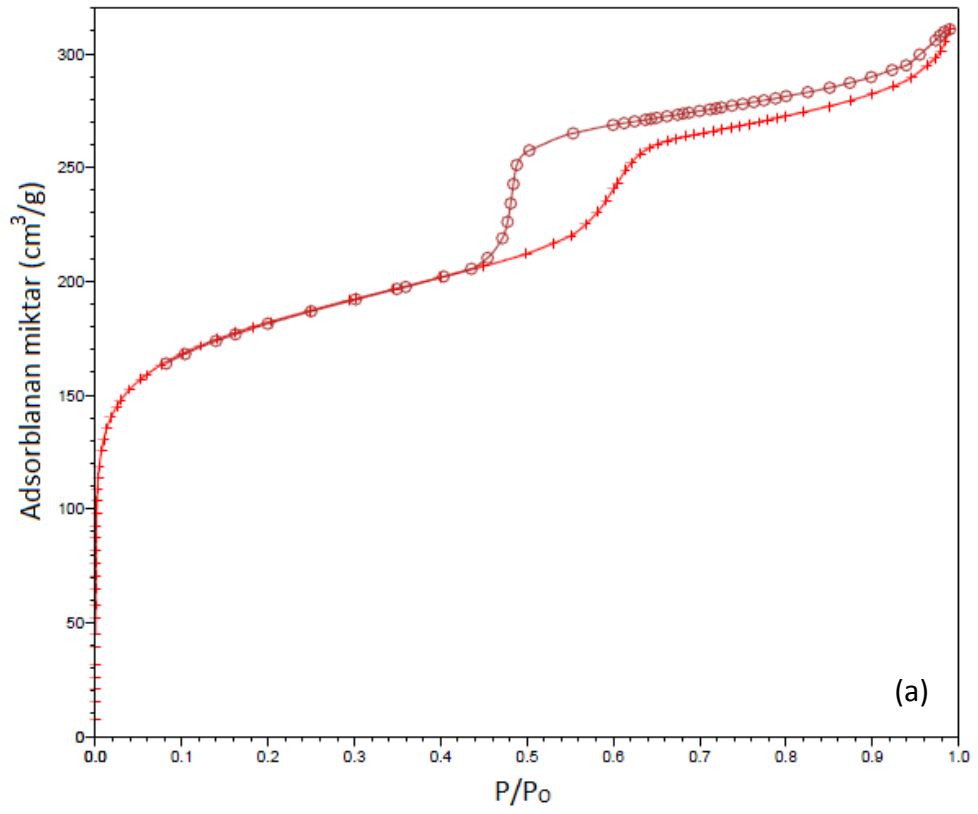


(c)

Şekil 6. 51 Optimum koşullarda üretilen SBA-15 için α 'nın fonksiyonu olarak E_{α} değişimleri a) 2.adım b) 3. adım ve c) 4. adım

6.5.6.5 N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon Analizi

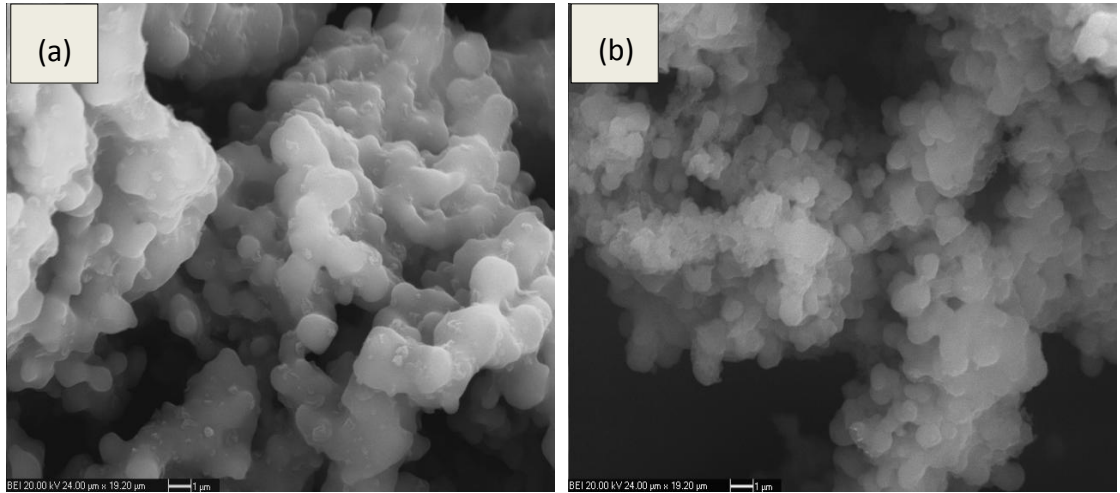
Optimum koşullarda üretilen SBA-15'in N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek dağılım grafiği Şekil 6.52 (a) ve (b)'de verilmektedir. Şekil 6.52 (a) incelendiğinde SBA-15'in IUPAC sınıflandırmasına göre IV. tip N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğu ve H1-tipi histerisine sahip olduğu görülmektedir [153]. IV. tip izoterm, mezogözenekli yapıları içeren katılara ait adsorbsiyon/desorpsiyon izotermdir. SBA-15'in yüzey alanı 591.93 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.45 cm³/g ve ortalama gözenek genişliği 44.03 Å olarak bulunmuştur.



Şekil 6. 52 Optimum koşullarda üretilen SBA-15'in a) N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (+ adsorpsiyon, o desorpsiyon), b) Gözenek dağılım grafiği

6.5.6.6 SEM Analizi

Kalsinasyon öncesi ve sonrasında elde edilen optimum ürünün mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir. Şekil 6.53’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, literatürle uyumlu olarak tipik buğday benzeri morfolojiye sahip, bir araya gelmiş ortalama 1 μm boyuta sahip tekdüze ip benzeri şekiller dikkat çekmektedir [152]. Ayrıca, kalsinasyon işlemi sonucunda kristallerin boyutlarında azalma gözlenmektedir.

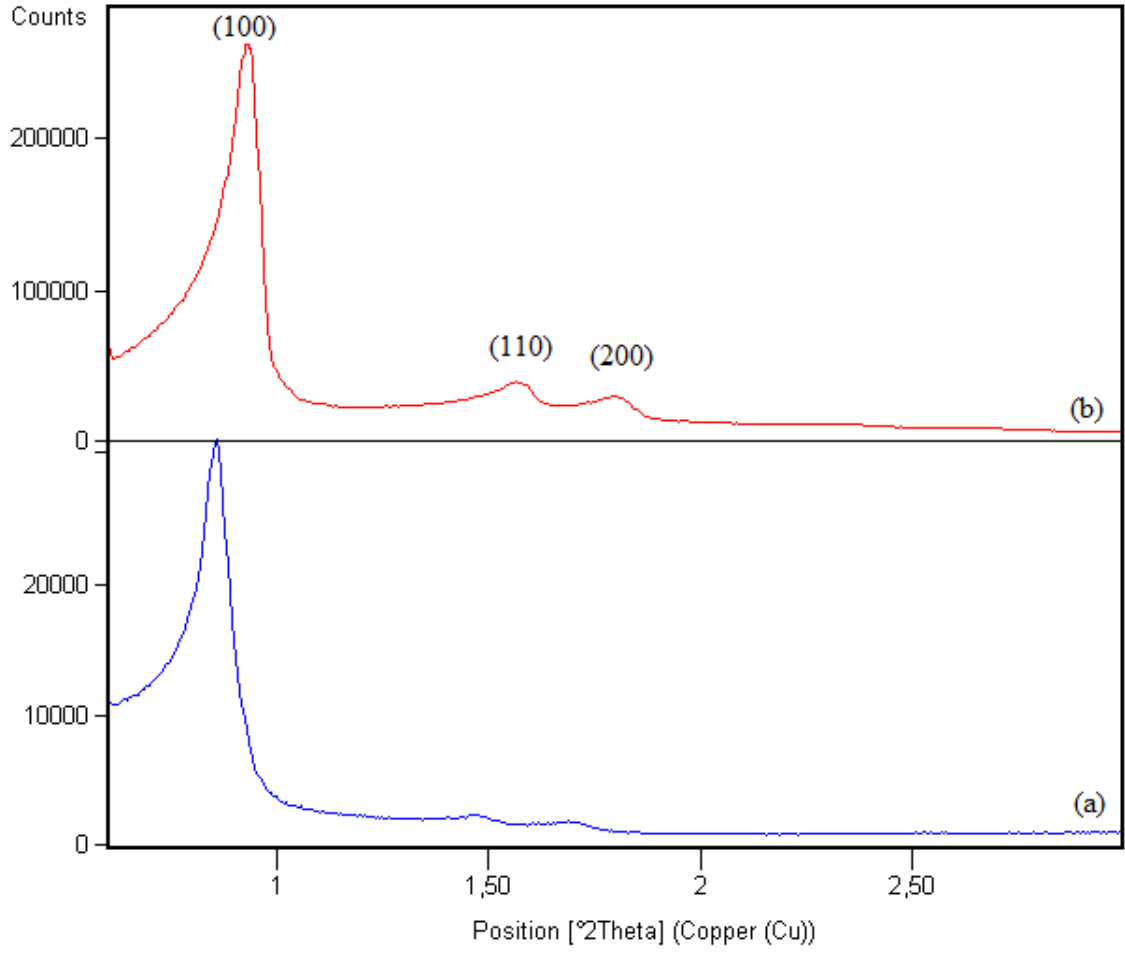


Şekil 6. 53 Elde edilen optimum ürünün SEM görüntüsü a) Kalsinasyon öncesinde elde edilen ürün b) Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün

6.5.7 Fonksiyonelleştirme Sonucu Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu

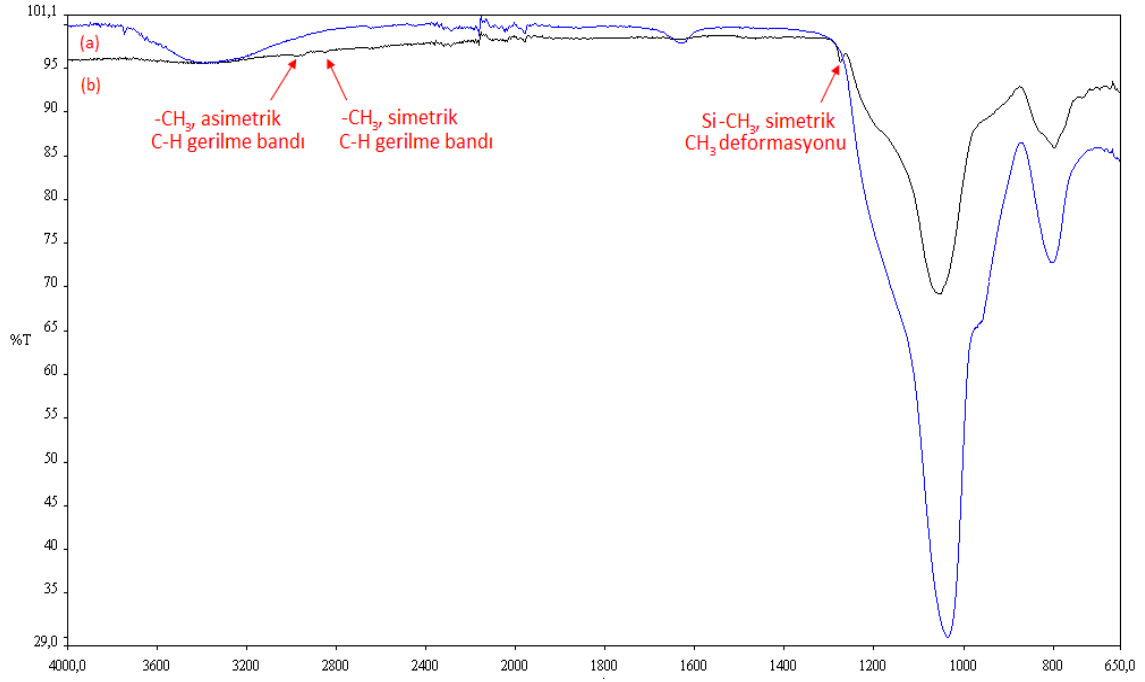
6.5.7.1 TMMS-SBA-15_T

Şekil 6.54’de verilen XRD diyagramlarına göre SBA-15_T, TMMS ile fonksiyonelleştirildiğinde karakteristik difraksiyon piklerinin (100, 110 ve 200) bozulmadığını sadece şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Analiz sonucu, fonksiyonelleştirme işlemi ile düzenli hegzagonal yapının bozulmadığı ve TMMS’in sadece SBA-15_T’nin yüzeyi üzerinde etkileşime girdiğini göstermektedir. Ayrıca, fonksiyonelleştirme işlemi sonucunda piklerin daha düşük açılara kaydığı gözlenmektedir.



Şekil 6. 54 Elde edilen ürünlerin XRD diyagramları a) TMMS-SBA-15_T ve b) SBA-15_T

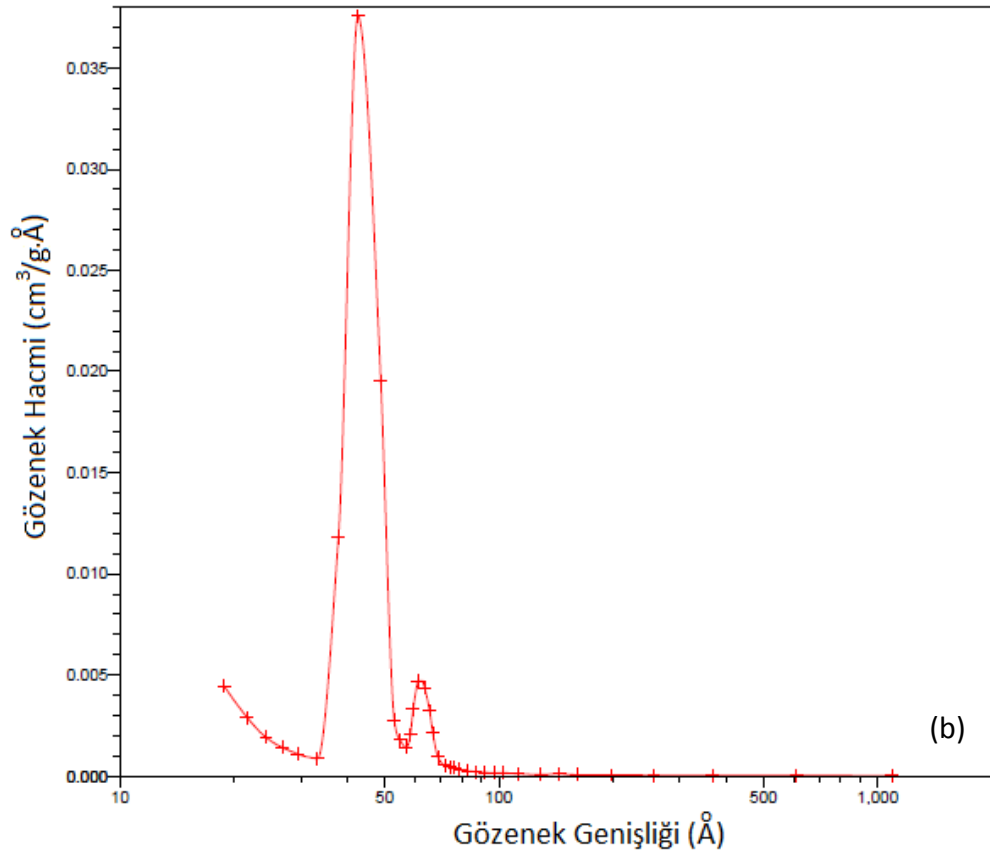
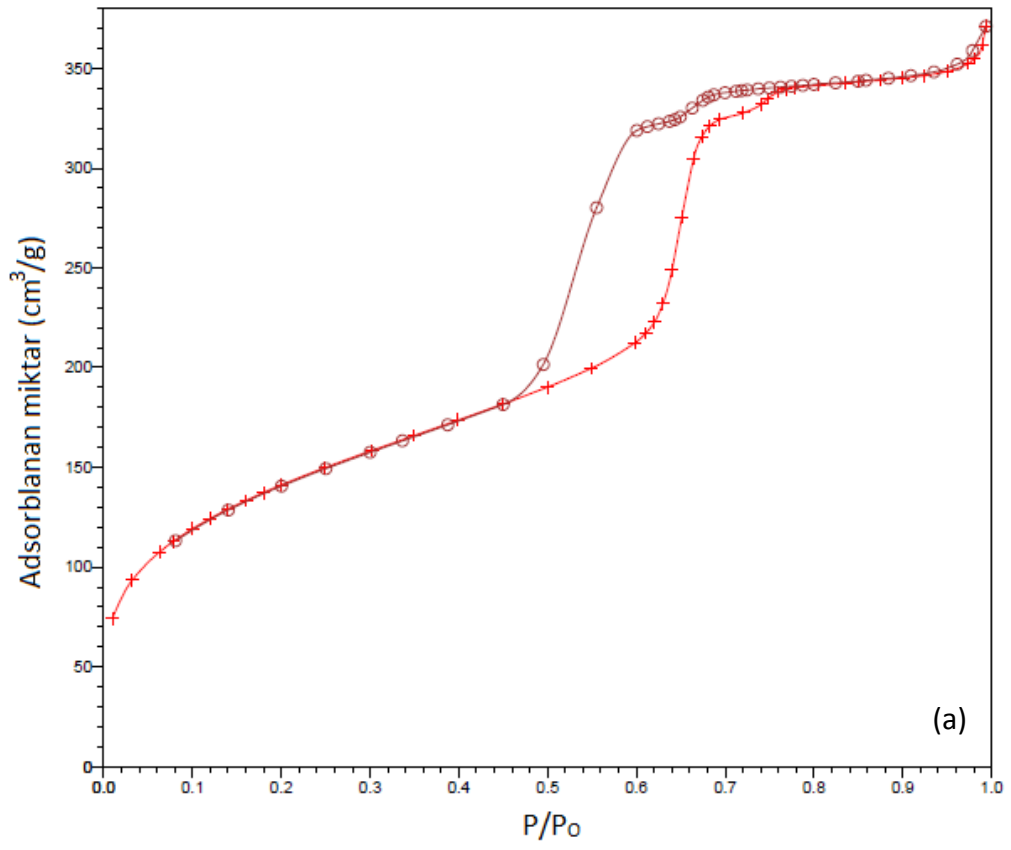
TMMS-SBA-15_T'nin yapısında meydana gelen değişimi incelemek amacıyla 4000-650 cm^{-1} dalga boyu aralığında FTIR/ATR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.55'de verilen TMMS-SBA-15_T ve SBA-15_T'nin FTIR spektrumları incelendiğinde, fonksiyonelleştirilmiş SBA-15_T'ye ait spektrumda yeni bant oluşumları görülmektedir. 2851 ve 2972 cm^{-1} 'de oluşan metil grubuna ait simetrik ve asimetrik C-H gerilme bandları, 1274 cm^{-1} 'de simetrik CH_3 deformasyon titreşimleri gözlenmektedir. Ayrıca 968 cm^{-1} 'de bulunan Si-OH titreşimleri, fonksiyonelleştirme işlemi sonucunda Si- CH_3 'ün silanol grubu ile yer değiştirmesi sonucunda kaybolmuştur [154].



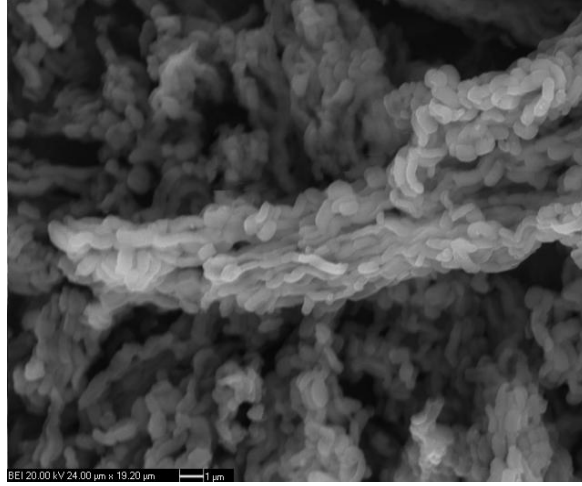
Şekil 6. 55 Elde edilen ürünlerin FTIR spektrumları a) SBA-15_T b) TMMS-SBA-15_T

TMMS-SBA-15_T'nin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek dağılım grafiği Şekil 6.56 (a) ve (b)'de verilmektedir. Şekil 6.56 (a) incelendiğinde TMMS-SBA-15_T'nin IUPAC sınıflandırmasına göre IV. tip N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğu ve H1-tipi histerisine sahip olduğu görülmektedir. Fonksiyonelleştirme işleminden sonra mezogözenekli yapının korunduğu gözlenmektedir. Ayrıca, SBA-15_T'nin fonksiyonelleştirilme ile yüzey alanının 497.85 m²/g'a, toplam gözenek hacminin 0.54 cm³/g'a ve ortalama gözenek genişliğinin 46.01 Å'a düştüğü belirlenmiştir. Bunun nedeni silika iç yüzeyindeki silanol gruplarının metil grupları ile yer değiştirmesi ve bunun sonucunda gözenek duvar kalınlıklarını arttırmasından kaynaklanmaktadır.

TMMS-SBA-15_T'nin mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir. Şekil 6.57'de verilen SEM görüntüsü incelendiğinde, tipik buğday benzeri morfolojisinin bozulmadığı fakat kristallerin boyuna uzadığı gözlenmiştir.



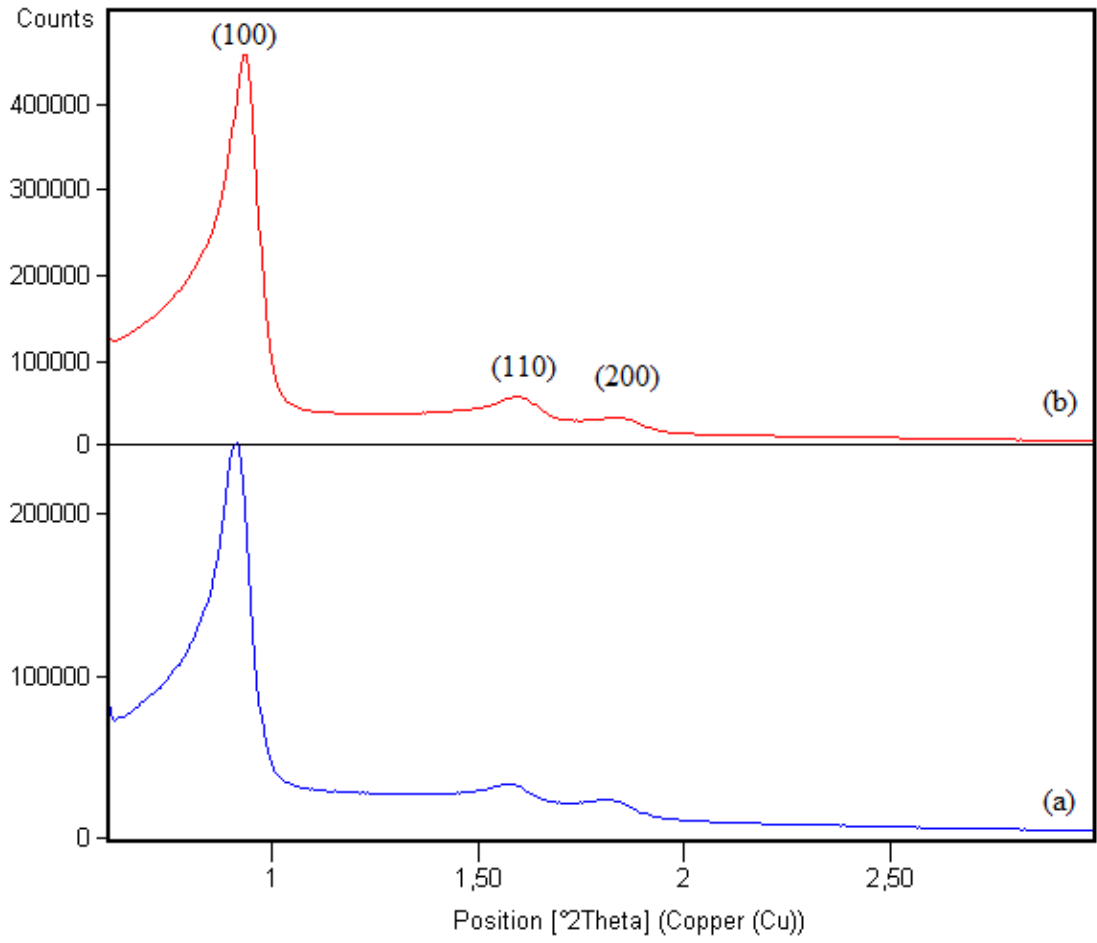
Şekil 6. 56 TMMS-SBA-15'nin a) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (+ adsorpsiyon, o desorpsiyon), b) Gözenek dağılım grafiği



Şekil 6. 57 TMMS-SBA-15_T'ye ait SEM görüntüsü

6.5.7.2 TMMS-SBA-15_{SS}

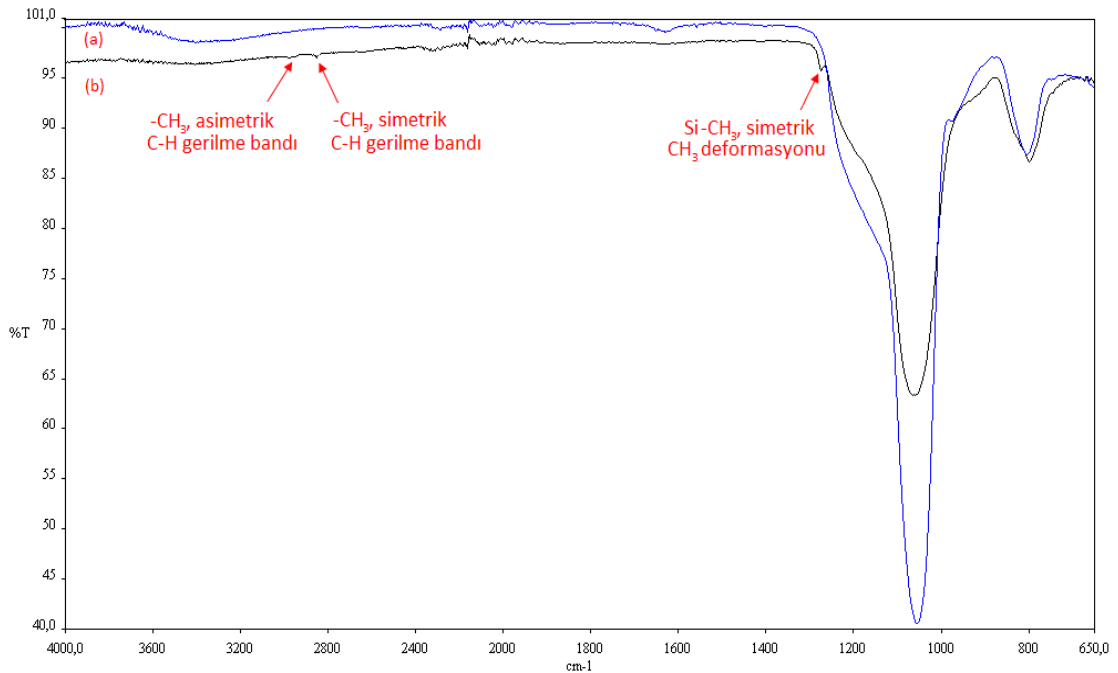
TMMS ile fonksiyonelleştirilen SBA-15_{SS}'in XRD diyagramı Şekil 6.58'de verilmektedir.



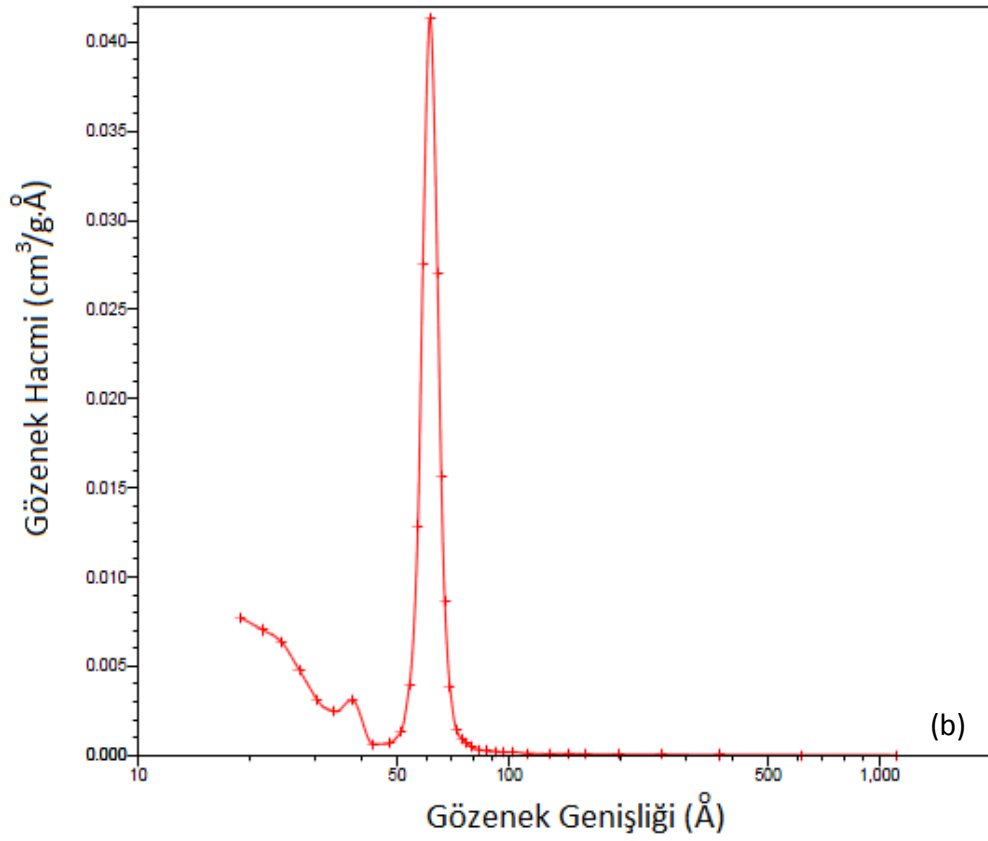
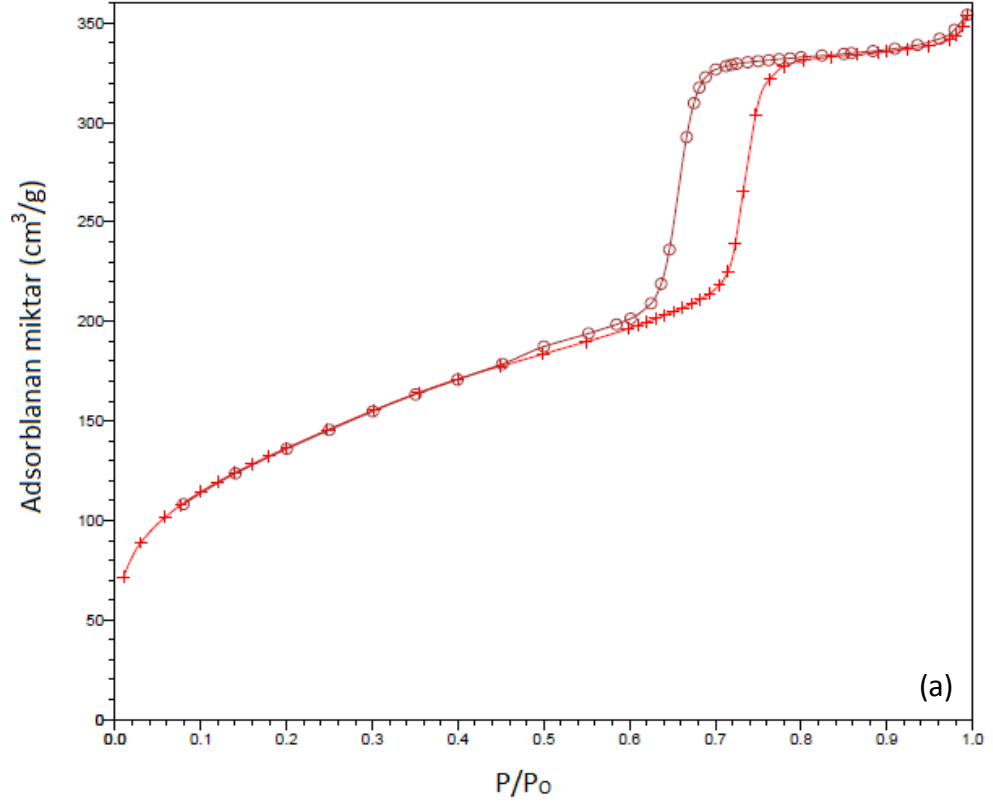
Şekil 6. 58 Elde edilen ürünlerin XRD diyagramları a) TMMS-SBA-15SS ve b) SBA-15_{SS}

XRD diyagramlarına göre SBA-15_{SS} TMMS ile fonksiyonelleştirildiğinde karakteristik difraksiyon piklerinin (100, 110 ve 200) bozulmadığını sadece şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Analiz sonucu, fonksiyonelleştirme işlemi ile düzenli hekzagonal yapının bozulmadığı ve TMMS'in sadece SBA-15_{SS}'in yüzeyi üzerinde etkileşime girdiğini göstermektedir. Ayrıca, fonksiyonelleştirme işlemi sonucunda piklerin daha düşük açılara kaydığı gözlenmektedir.

TMMS-SBA-15_{SS}'in yapısında meydana gelen değişimi incelemek amacıyla 4000-650 cm⁻¹ dalga boyu aralığında FTIR/ATR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.59'da verilen TMMS-SBA-15_{SS} ve SBA-15_{SS}'in FTIR spektrumları incelendiğinde, TMMS ile fonksiyonelleştirilmiş SBA-15_{SS}'e ait spektrumda yeni bant oluşumları görülmektedir. 2846 ve 2967 cm⁻¹'de oluşan metil grubuna ait simetrik ve asimetrik C-H gerilme bandları, 1274 cm⁻¹'de simetrik CH₃ deformasyon titreşimleri gözlenmektedir. Ayrıca 971 cm⁻¹'de bulunan Si-OH titreşimleri, fonksiyonelleştirme işlemi sonucunda Si-CH₃'ün silanol grubu ile yer değiştirmesi sonucunda kaybolmuştur [154].



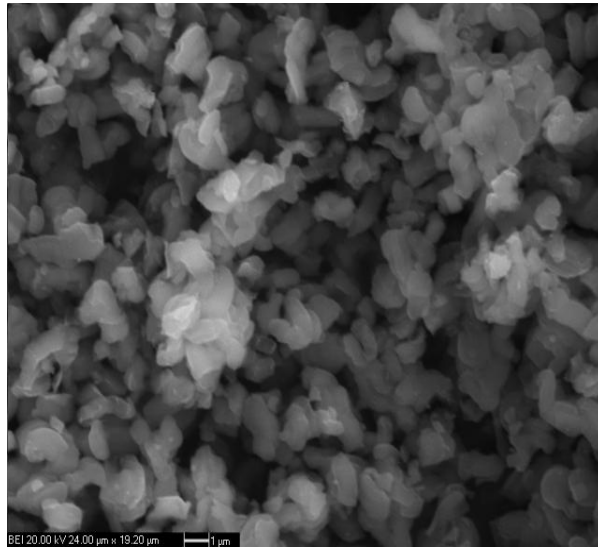
Şekil 6. 59 Elde edilen ürünlerin FTIR spektrumları a) SBA-15_{SS} ve b) TMMS-SBA-15_{SS}



Şekil 6. 60 TMMS-SBA-15_{SS}'in a) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (+ adsorpsiyon, o desorpsiyon), b) Gözenek dağılım grafiği

TMMS-SBA-15_{SS}'in N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek dağılım grafiği Şekil 6.60 (a) ve (b)'de verilmektedir. Şekil 6.60 (a) incelendiğinde TMMS-SBA-15_{SS}'in IUPAC sınıflandırmasına göre IV. tip N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğu ve H1-tipi histerisine sahip olduğu görülmektedir. Fonksiyonelleştirme işleminden sonra mezogözenekli yapının korunduğu gözlenmektedir. Ayrıca, SBA-15_{SS}'nin fonksiyonelleştirilme ile yüzey alanının 487.66 m²/g'a, toplam gözenek hacminin 0.52 cm³/g'a ve ortalama gözenek genişliğinin 49.16 Å'a düştüğü belirlenmiştir. Bunun nedeni silika iç yüzeyindeki silanol gruplarının metil grupları ile yer değiştirmesi ve bunun sonucunda gözenek duvar kalınlıklarını arttırmasından kaynaklanmaktadır.

TMMS-SBA-15_{SS}'in mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir. Şekil 6.61'de verilen SEM görüntüsü incelendiğinde, tipik buğday benzeri morfolojisinin bozulmadığı gözlenmiştir.



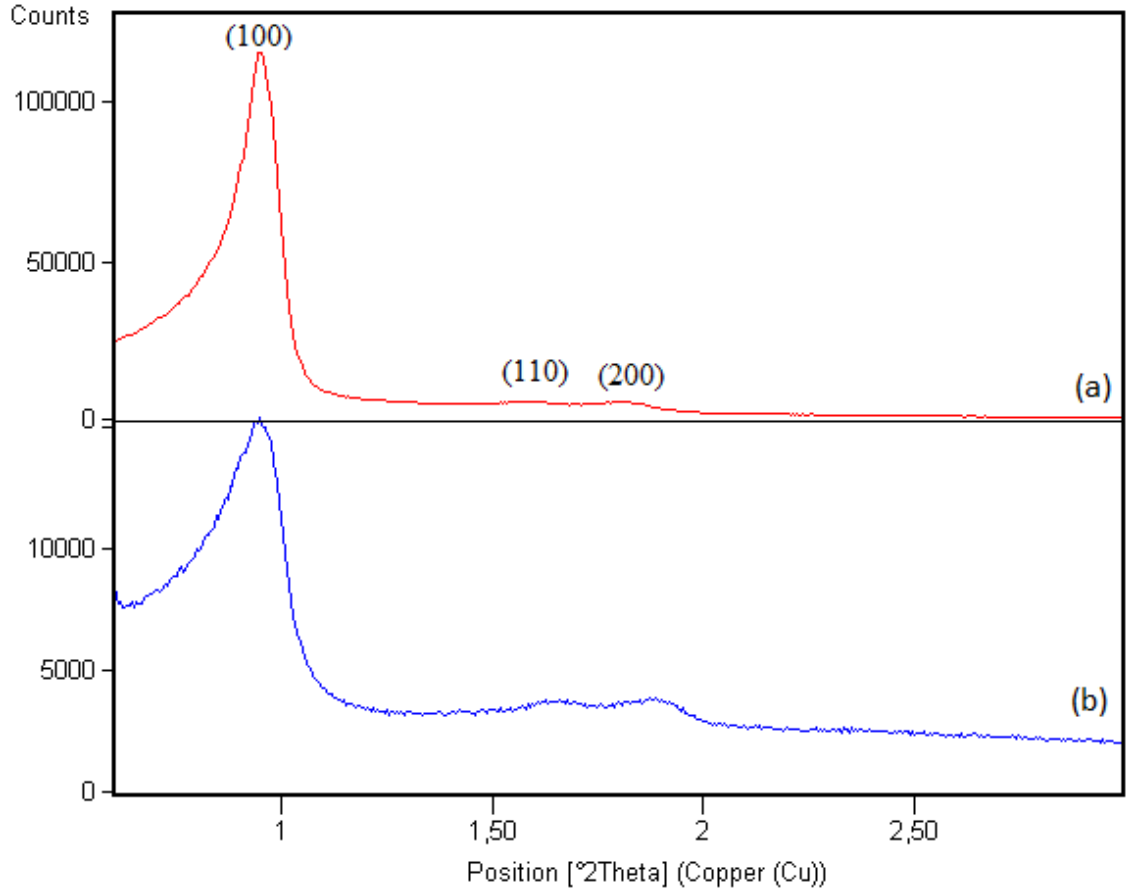
Şekil 6. 61 TMMS-SBA-15_{SS}'ye ait SEM görüntüsü

6.5.8 FBP Yüklenmiş Ürünlerin Karakterizasyonu

6.5.8.1 SBA-15_T ve TMMS-SBA-15_T

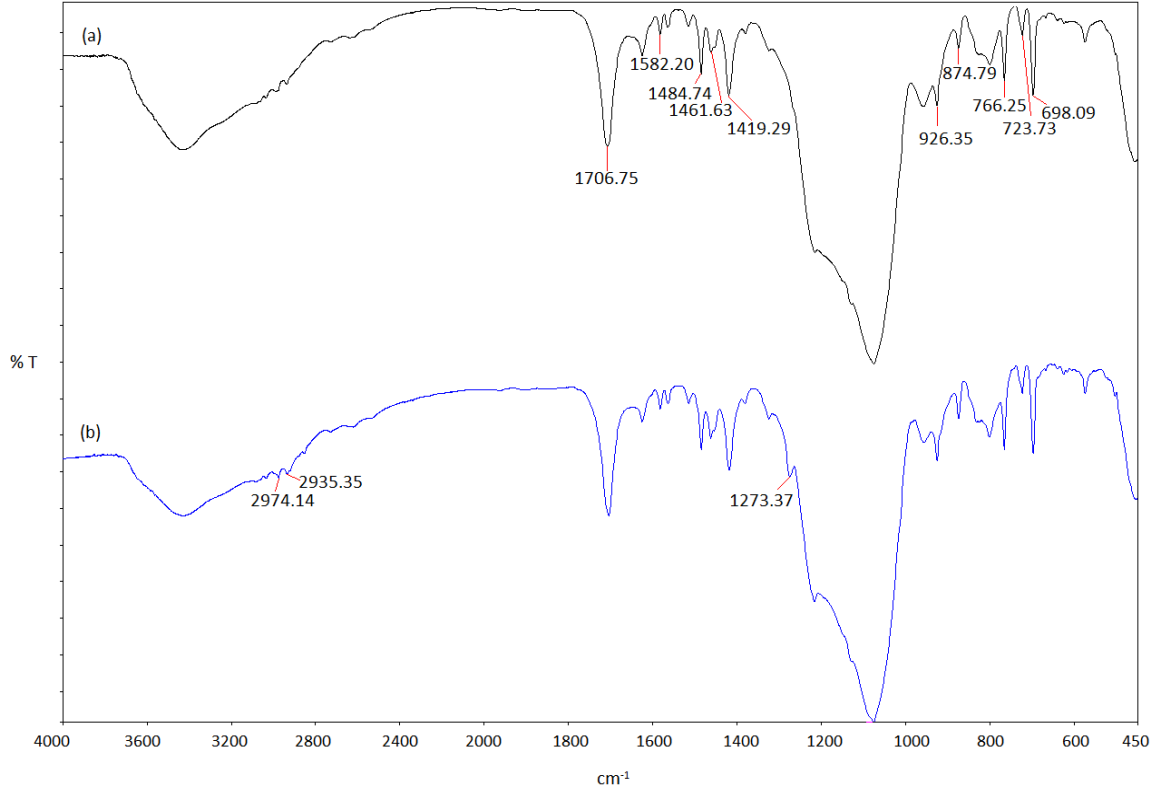
SBA-15_T ve TMMS-SBA-15_T numunelerine FBP yüklemesi sonucunda yapılarında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 6.62'de verilen ilaç yüklenmiş örneklerin XRD diyagramlarına göre, numunelere ilaç yüklendiği

zaman karakteristik difraksiyon piklerinin (100, 110 ve 200) bozulmadığı sadece piklerin şiddetlerinin azaldığı gözlenmektedir. Bu olay ilaç yüklenmesi sonucunda mezogözenekli yapının bozulmadığını, gözeneklerin organik gruplarla dolduğunu göstermektedir [155].



Şekil 6. 62 Örneklerin XRD diyagramları a) SBA-15_T-FBP, b) TMMS-SBA-15_T-FBP

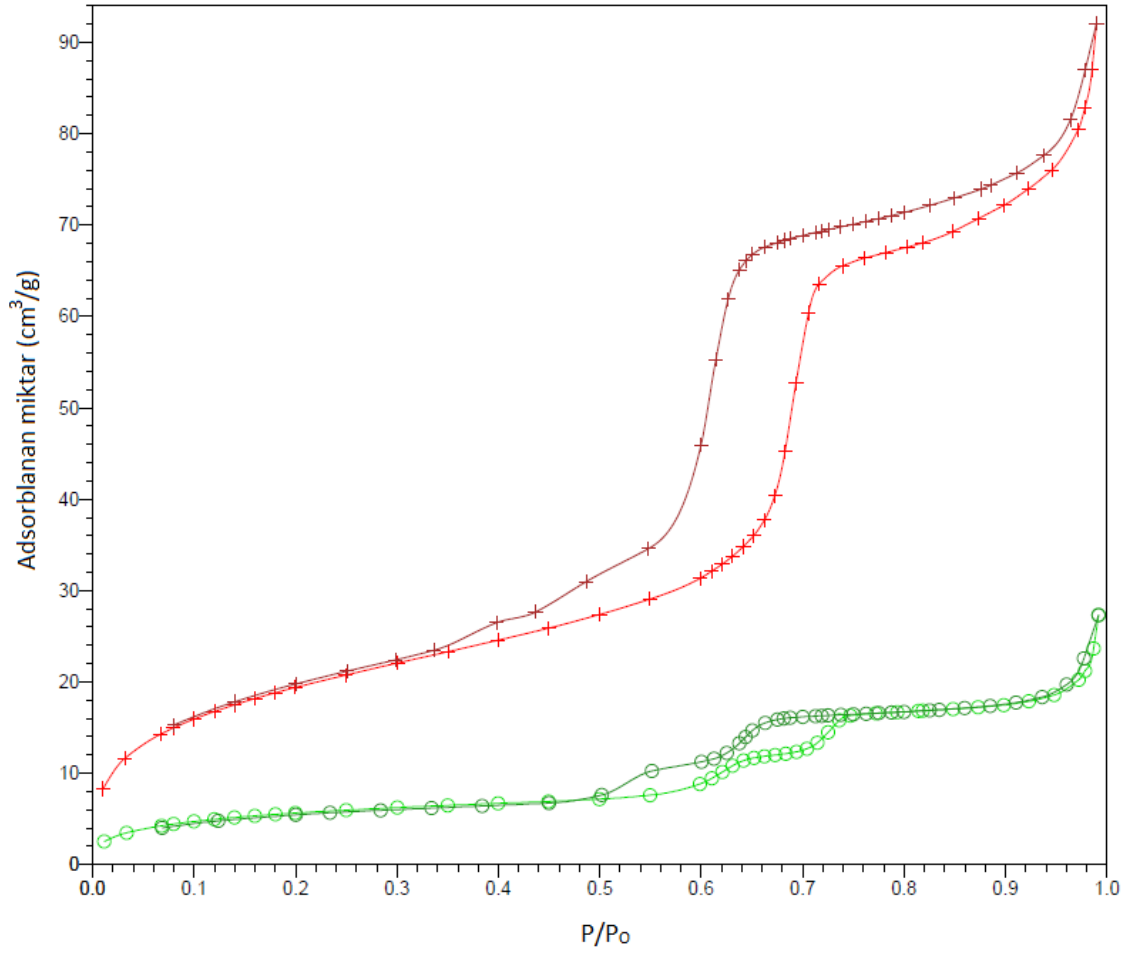
SBA-15_T ve TMMS-SBA-15_T numunelerine FBP yüklemesi sonucunda yapılarında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla 4000-650 cm⁻¹ dalga boyu aralığında FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.63'de verilen SBA-15_T-FBP ve TMMS-SBA-15_T-FBP numunelerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, 1707-1419 cm⁻¹ ve 926-698 cm⁻¹'de band bölgeleri arasında FBP'den kaynaklanan titreşimler görülmektedir.



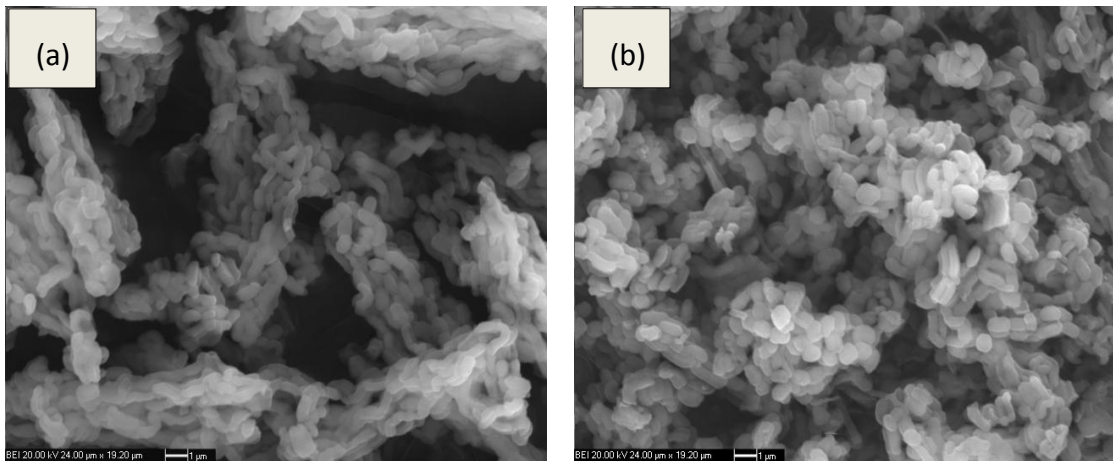
Şekil 6. 63 Elde edilen ilaç yüklenmiş numunelerin FTIR spektrumları a) SBA-15_T-FBP b) TMMS-SBA-15_T-FBP

Şekil 6.64’de SBA-15_T-FBP ve TMMS-SBA-15_T-FBP numunelerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri verilmektedir. İzotermeler incelendiğinde ilaç yüklenmesi sonucu histerisis şeklinin değiştiği, yüzey alanları ve toplam gözenek hacimlerinin oldukça azaldığı gözlenmiştir. SBA-15_T-FBP’nin yüzey alanı 70.30 m²/g ve toplam gözenek hacmi 0.12 cm³/g, TMMS-SBA-15_T-FBP’nin yüzey alanı 19.92 m²/g ve toplam gözenek hacmi 0.03 cm³/g olarak bulunmuştur.

SBA-15_T ve TMMS-SBA-15_T numunelerinin ilaç yükleme işlemi gerçekleştirildikten sonra, morfolojik yapıları SEM ile incelenmiştir. Şekil 6.65’de verilen SEM görüntüsü incelendiğinde, her iki numunenin de ilaç yükleme işlemi ile tipik buğday benzeri morfolojisinin bozulmadığı gözlenmiştir.



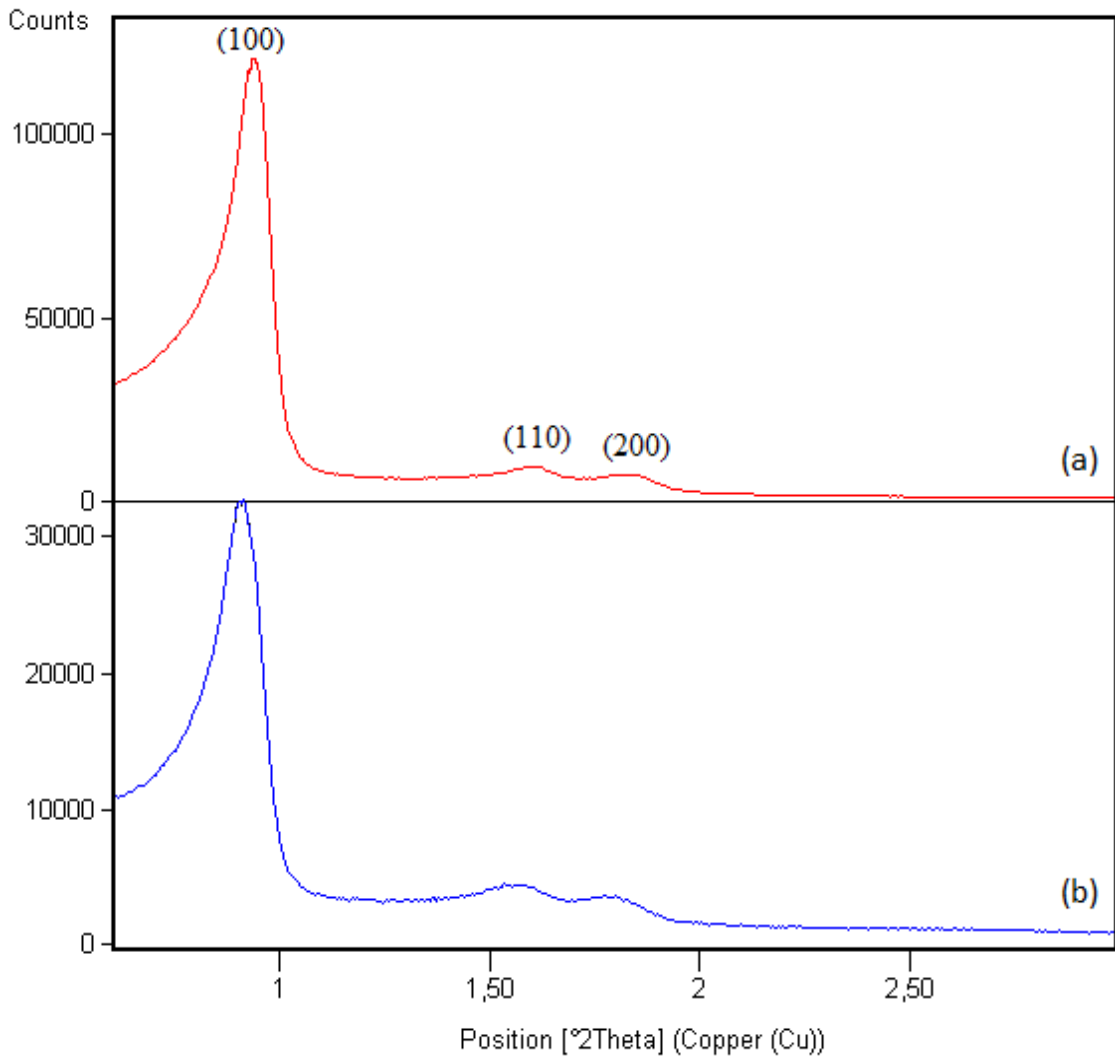
Şekil 6.64 Elde edilen ilaç yüklenmiş numunelerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (+ SBA-15_T-FBP, o TMMS-SBA-15_T-FBP)



Şekil 6. 65 Elde edilen ilaç yüklenmiş numunelerin SEM görüntüleri a) SBA-15_T-FBP b) TMMS-SBA-15_T-FBP

6.5.8.2 SBA-15_{SS} ve TMMS-SBA-15_{SS}

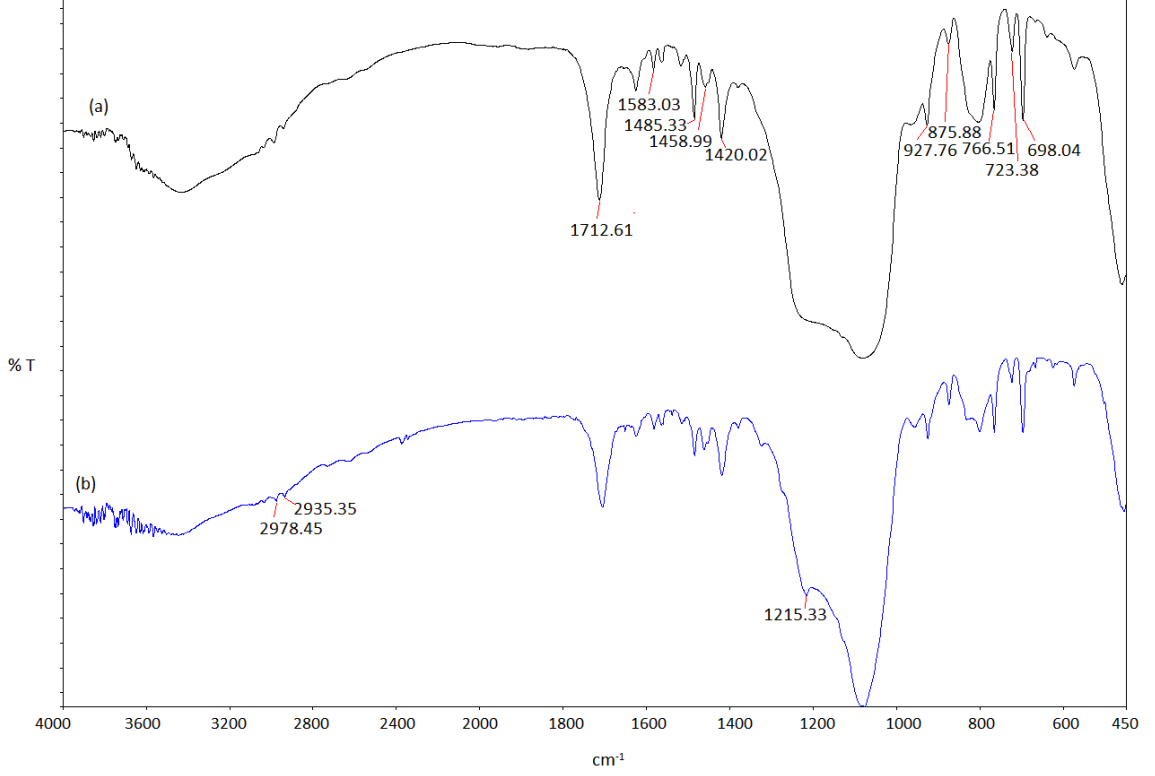
SBA-15_{SS} ve TMMS-SBA-15_{SS} numunelerine FBP yüklemesi sonucunda yapılarında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 6.66'da verilen ilaç yüklenmiş örneklerin XRD diyagramlarına göre, numunelere ilaç yüklendiği zaman karakteristik difraksiyon piklerinin (100, 110 ve 200) bozulmadığı sadece piklerin şiddetlerinin azaldığı gözlenmektedir. Bu olay ilaç yüklenmesi sonucunda mezogözenekli yapının bozulmadığını, gözeneklerin organik gruplarla dolduğunu göstermektedir [155].



Şekil 6. 66 Örneklerin XRD diyagramları a) SBA-15_{SS}-FBP, b) TMMS-SBA-15_{SS}-FBP

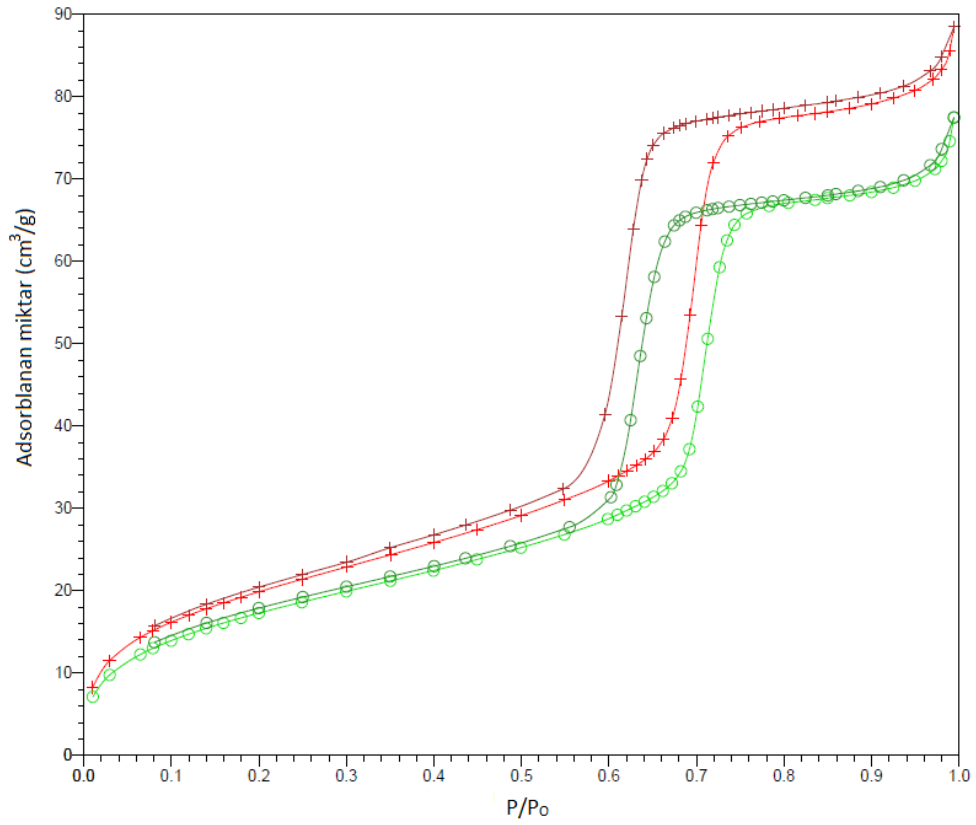
SBA-15_{SS} ve TMMS-SBA-15_{SS} numunelerine FBP yüklemesi sonucunda yapılarında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla 4000-650 cm⁻¹ dalga boyu aralığında FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.67'de verilen SBA-15_{SS}-FBP ve TMMS-SBA-

15_{SS}-FBP numunelerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, 1713-1420 cm⁻¹ ve 928-698 cm⁻¹'de band bölgeleri arasında FBP'den kaynaklanan titreşimler görülmektedir.



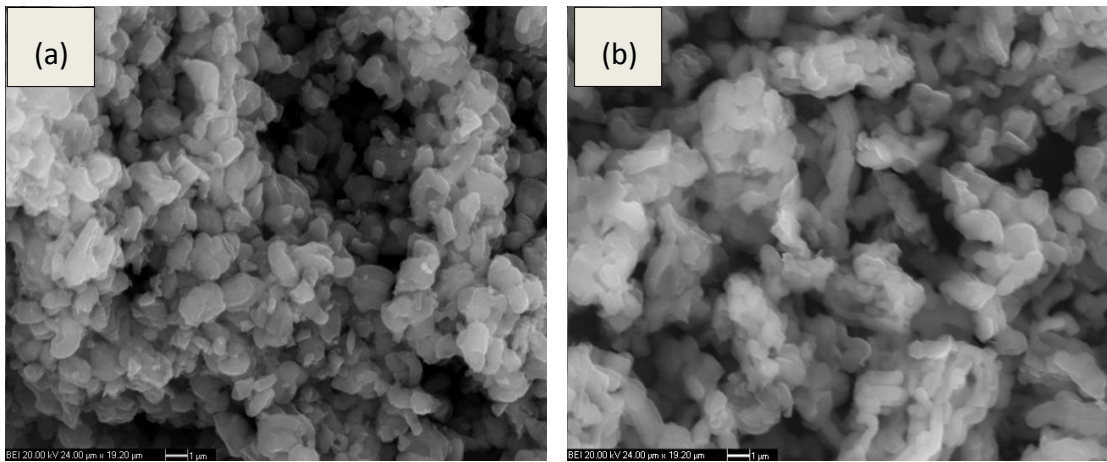
Şekil 6. 67 Elde edilen ilaç yüklenmiş numunelerin FTIR spektrumları a) SBA-15_{SS}-FBP b) TMMS ile fonksiyonelleştirilmiş SBA-15_{SS}-FBP

Şekil 6.68'de SBA-15_{SS}-FBP ve TMMS-SBA-15_{SS}-FBP numunelerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi verilmektedir. İzotermi incelendiğinde ilaç yüklenmesi sonucu histerisis şeklinin biraz değiştiği, yüzey alanları ve toplam gözenek hacimlerinin oldukça azaldığı gözlenmiştir. SBA-15_{SS}-FBP'nin yüzey alanı 73.03 m²/g ve toplam gözenek hacmi 0.13 cm³/g, TMMS-SBA-15_{SS}-FBP'nin yüzey alanı 63.81 m²/g ve toplam gözenek hacmi 0.11 cm³/g olarak bulunmuştur.



Şekil 6. 68 Elde edilen ilaç yüklenmiş numunelerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (+ SBA-15_{SS}-FBP, o TMMS-SBA-15_{SS}-FBP)

SBA-15_{SS} ve TMMS-SBA-15_{SS} numunelerinin ilaç yükleme işlemi gerçekleştirildikten sonra, morfolojik yapıları SEM ile incelenmiştir. Şekil 6.69'da verilen SEM görüntüsü incelendiğinde, her iki numunenin de ilaç yükleme işlemi ile tipik buğday benzeri morfolojisinin bozulmadığı gözlenmiştir.



Şekil 6. 69 Elde edilen ilaç yüklenmiş numunelerin SEM görüntüleri a) SBA-15_{SS}-FBP b) TMMS-SBA-15_{SS}-FBP

6.5.9 FBP Yükleme

İlaç yüklenmiş numunelerin içerisindeki FBP miktarları Çizelge 6.12’de verilmektedir. Buna göre, SBA-15_T ve TMMS-SBA-15_T’ye, SBA-15_{SS} ve TMMS-SBA-15_{SS} numunelerine göre daha fazla FBP yüklendiği belirlenmiştir.

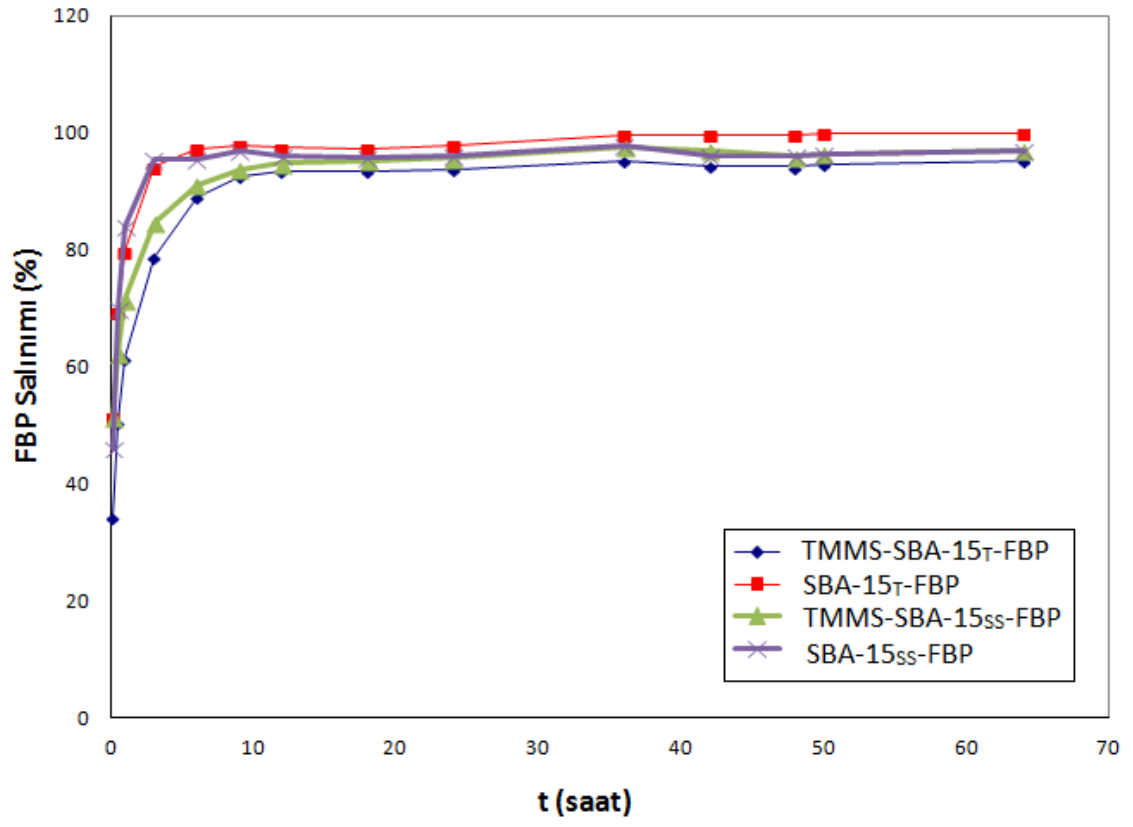
Çizelge 6. 12 İlaç yüklenmiş numunelerin içerisindeki FBP miktarları

ÖRNEK	SBA-15 _T	TMMS-SBA-15 _T	SBA-15 _{SS}	TMMS-SBA-15 _{SS}
YÜKLENEN FBP (% ağı.)	55.56	61.04	46.00	35.54

6.5.10 FBP Salımı

İlaç yüklenmiş numunelerden FBP’nin salım profilleri Şekil 6.70’de verilmektedir. Salım profilleri incelendiğinde, fonksiyonelleştirilmeyen örneklerden FBP salımının hızlı olduğu görülmektedir. 12, 30, 60 ve 180 dakika sonra SBA-15_T-FBP’den FBP salımı sırasıyla %51, %69, %80 ve %94 iken, SBA-15_{SS}-FBP’den sırasıyla %46, %70, %84 ve %96’dır. Fonksiyonelleştirilmiş örneklerden ise FBP salımının daha yavaş olduğu görülmektedir. Aynı süreler için, TMMS-SBA-15_T-FBP’den FBP salımı sırasıyla %34, %51, %61 ve %79 iken, TMMS-SBA-15_{SS}’den %51, %62, %72 ve %85’dir. Tüm örnekler için maksimum FBP salım miktarına ise 12. saatte ulaşılmış, daha sonrasında salım miktarı sabitlenmiştir. Bununla beraber, TMMS ile fonksiyonelleştirilmiş numunelerden salınan FBP miktarının fonksiyonelleştirilmeyen numunelerden salınan FBP miktarından biraz daha az olduğu görülmüştür.

Bununla beraber, en yavaş ilaç salımı ise TMMS-SBA-15_T-FBP numunesinde belirlenmiştir. TMMS-SBA-15_T-FBP’den salınan FBP miktarı, SBA-15_T-FBP’den salınan FBP miktarından daha az iken, TMMS-SBA-15_{SS}-FBP ve SBA-15_{SS}-FBP’den FBP salım miktarları arasında çok önemli bir fark olmadığı görülmüştür. Sonuç olarak, SBA-15_T, TMMS-SBA-15_T, SBA-15_{SS} ve TMMS-SBA-15_{SS} numunelerinden FBP’nin zamana bağlı salımı incelendiğinde, farmasötik açıdan kontrollü bir salım profili verdiği gözlenmektedir.



Şekil 6. 70 ilaç yüklenmiş numunelerden FBP'nin salım profilleri

GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, şimdiye kadar SBA-15 üretiminde hiç kullanılmamış olan altın madeni saflaştırma tesisinden çıkan atık arıtma çamuru silisyum kaynağı olarak kullanılmıştır. En uygun deneysel koşulları belirlemek amacıyla, atıktan SBA-15 üretimi için faktöriyel deneysel tasarım yöntemi ilk kez uygulanmıştır. Bununla beraber, farklı saf silika kaynaklarından SBA-15 üretimi ve fonksiyonelleştirilme işlemleri gerçekleştirilerek karşılaştırmalı olarak ilaç salım profilleri incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- Altın madeni saflaştırma tesisinden çıkan atık arıtma çamurunun XRD analizi yapılarak ana faz olarak SiO_2 ve bunun yanında Al_2O_3 içerdiği,
- XRF analiz sonuçlarına göre atık arıtma çamuru içerisinde %77.7 SiO_2 olduğu,
- TS 12271 nolu “Atıklar- Standard Deney Metodları ile Siyanür Tespiti” yöntemine göre çamurun siyanür içermediği,
- Arıtma çamurunun BET analizine göre yüzey alanının $4.75 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu,
- Arıtma çamurunun füzyon işlemi sonucunda yapısındaki SiO_2 ’nin sodyum silikat yapılarına, Al_2O_3 ’ün ise sodyum alüminyum oksit yapılarına dönüştüğü,
- Deneysel tasarım yöntemine göre hazırlanan füzyon çözeltilerinin ICP-OES analizlerine göre, deneysel parametre olan NaOH/çamur oranı arttıkça ekstrakte edilmiş çözeltilerin Si ve Al iyon konsantrasyonlarının azaldığı,

- Saf silika kaynağı TEOS'tan SBA-15 üretimi gerçekleştirilerek elde edilen ürünün SBA-15'in karakteristik difraksiyon piklerini (100, 110 ve 200) içerdiği,
- Kalsinasyon işlemi sonucunda karakteristik difraksiyon piklerinin daha yüksek açılara kaydığı,
- TEOS'tan üretilen kalsine edilmemiş ürünün yapısındaki şablonun bozunma reaksiyonunun üç adımda gerçekleştiği ve aktivasyon enerjilerinin sırasıyla ilk adım için 121.96 ± 8.11 kJ/mol, ikincisi için 250.25 ± 24.27 kJ/mol ve son adım için 309.40 ± 14.91 kJ/mol olduğu,
- TEOS'tan üretilen SBA-15'in N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin IV. tip izoterm ile uyumlu ve H1-tipi histerisine sahip olduğu,
- Yüzey alanının 848.95 m²/g, toplam gözenek hacminin 1.02 cm³/g ve ortalama gözenek genişliğinin 56.02 Å olduğu,
- Saf silika kaynağı sodyum silikattan SBA-15 üretimi gerçekleştirilerek elde edilen ürünün SBA-15'in karakteristik difraksiyon piklerini (100, 110 ve 200) içerdiği,
- Kalsinasyon işlemi sonucunda karakteristik difraksiyon piklerinin daha yüksek açılara kaydığı,
- Sodyum silikattan üretilen kalsine edilmemiş ürünün yapısındaki şablonun bozunma reaksiyonunun tek adımda gerçekleştiği ve aktivasyon enerjisinin 119.88 ± 5.83 kJ/mol olduğu,
- Sodyum silikattan üretilen SBA-15'in N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin IV. tip izoterm ile uyumlu ve H1-tipi histerisine sahip olduğu,
- Yüzey alanının 762.88 m²/g, toplam gözenek hacminin 0.81 cm³/g ve ortalama gözenek genişliğinin 50.61 Å olduğu,
- Arıtma çamurundan SBA-15 üretimi için deneysel tasarım planına göre hazırlanan NaOH/çamur oranının 1 ve füzyon sonucu elde edilen karışımların liç süresinin 16 saat olduğu deneylerde elde edilen ürünlerin SBA-15'in karakteristik difraksiyon piklerini (100, 110 ve 200) içerdiği,

- Arıtma çamurundan SBA-15 üretimi için deneysel tasarım planına göre hazırlanan NaOH/çamur oranının 1 ve füzyon sonucu elde edilen karışımların liç süresinin 24 saat olduğu deneylerde elde edilen ürünlerin SBA-15'in karakteristik difraksiyon piklerini (100, 110 ve 200) içerdiği,
- Arıtma çamurundan SBA-15 üretimi için deneysel tasarım planına göre hazırlanan NaOH/çamur oranının 1.5 ve füzyon sonucu elde edilen karışımların liç süresinin 16 saat olduğu deneylerde elde edilen ürünlerin karakteristik difraksiyon piklerinin kaybolduğu ve düzenli gözenek yapısının bozulduğu,
- Arıtma çamurundan SBA-15 üretimi için deneysel tasarım planına göre hazırlanan NaOH/çamur oranının 1.5 ve füzyon sonucu elde edilen karışımların liç süresinin 24 saat olduğu deneylerde elde edilen ürünlerin karakteristik difraksiyon piklerinin kaybolduğu ve düzenli gözenek yapısının bozulduğu,
- Arıtma çamurundan SBA-15 üretimi için deneysel tasarım planına göre hazırlanan NaOH/çamur oranının 1.25 ve füzyon sonucu elde edilen karışımların liç süresinin 20 saat olduğu deneylerde elde edilen ürünlerin karakteristik difraksiyon piklerinin kaybolduğu ve düzenli gözenek yapısının bozulduğu,
- Faktöriyel deneysel tasarım yöntemine göre arıtma çamurundan SBA-15 üretimini etkileyen tek parametrenin NaOH/çamur oranı olduğu,
- Arıtma çamurundan SBA-15 üretimi için optimum NaOH/çamur oranının 1 olduğu,
- NaOH/çamur oranının 1 olduğu deneylerde üretilen ürünlerin yüzey alanlarının $581.58 \pm 45.31 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığına girmesi gerektiği,
- Arıtma çamurundan SBA-15 üretime ait model denklemin $Y = 1700.3 - 1118.79 X_1$ olduğu,
- Arıtma çamurundan SBA-15 üretimi için tasarım dışı yapılan çalışmalar ile hazırlanan NaOH/çamur oranının 0.8 ve füzyon sonucu elde edilen karışımların liç süresinin 16 saat olduğu deneylerde elde edilen ürünlerin düzenli gözenek yapısının tam olarak oluşmadığı,

- Arıtma çamurundan SBA-15 üretimi için tasarım dışı yapılan çalışmalar ile hazırlanan NaOH/çamur oranının 0.8 ve füzyon sonucu elde edilen karışımların liç süresinin 24 saat olduğu deneylerde elde edilen ürünlerin düzenli gözenek yapısının tam olarak oluşmadığı,
- Arıtma çamurundan SBA-15 üretiminde maliyeti arttırmamak adına optimum koşulun NaOH/çamur oranı:1, liç süresi 16 sa, reaksiyon çözeltisinin karıştırma süresi 16 sa, reaksiyon süresi 16 sa ve sıcaklığı 90°C olduğu,
- Optimum koşullarda atıktan üretilen ürünün SBA-15'in karakteristik difraksiyon piklerini (100, 110 ve 200) içerdiği,
- Kalsinasyon işlemi sonucunda karakteristik difraksiyon piklerinin daha yüksek açılara kaydığı,
- Optimum koşullarda atıktan üretilen ürünün TS 12271 nolu "Atıklar- Standard Deney Metodları ile Siyanür Tespiti" yöntemine göre siyanür içermediği,
- Atıktan üretilen kalsine edilmemiş ürünün yapısındaki şablonun bozunma reaksiyonunun üç adımda gerçekleştiği ve aktivasyon enerjilerinin sırasıyla ilk adım için 110.93 ± 8.07 kJ/mol, ikincisi için 153.76 ± 24.60 kJ/mol ve son adım için 282.79 ± 27.59 kJ/mol olduğu,
- Atıktan üretilen SBA-15'in N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin IV. tip izoterm ile uyumlu ve H1-tipi histerisine sahip olduğu,
- Atıktan üretilen SBA-15'in yüzey alanının 591.93 m²/g, toplam gözenek hacminin 0.45 cm³/g ve ortalama gözenek genişliğinin 44.03 Å olduğu,
- TEOS'tan üretilen SBA-15 TMMS ile fonksiyonelleştirildiğinde karakteristik difraksiyon piklerinin bozulmadığı sadece şiddetlerinin azaldığı, yüzey alanının 497.85 m²/g'a, toplam gözenek hacminin 0.54 cm³/g'a ve ortalama gözenek genişliğinin 46.01 Å'a düştüğü,
- Sodyum silikattan üretilen SBA-15 TMMS ile fonksiyonelleştirildiğinde karakteristik difraksiyon piklerinin bozulmadığı sadece şiddetlerinin azaldığı, yüzey alanının

487.66 m²/g'a, toplam gözenek hacminin 0.52 cm³/g'a ve ortalama gözenek genişliğinin 49.16 Å'a düştüğü,

- ilaç yükleme işlemi sonucunda TEOS'tan üretilen fonksiyonelleştirilen ve fonksiyonelleştirilmeyen SBA-15 numunelerinin karakteristik difraksiyon piklerinin bozulmadığı sadece şiddetlerinin azaldığı, yüzey alanlarının sırasıyla 19.92 ve 70.30 m²/g'a, toplam gözenek hacimlerinin 0.03 ve 0.12 cm³/g'a düştüğü,
- ilaç yükleme işlemi sonucunda sodyum silikattan üretilen fonksiyonelleştirilen ve fonksiyonelleştirilmeyen SBA-15 numunelerinin karakteristik difraksiyon piklerinin bozulmadığı sadece şiddetlerinin azaldığı, yüzey alanlarının sırasıyla 63.81 ve 73.03 m²/g'a, toplam gözenek hacimlerinin 0.11 ve 0.13 cm³/g'a düştüğü,
- TEOS'tan üretilen SBA-15 numunelerine sodyum silikattan üretilen numunelere göre daha fazla miktarda FBP yüklendiği,
- ilaç salım profillerine göre en yavaş salımın TEOS'tan üretilen fonksiyonelleştirilmiş SBA-15'de olduğu,
- Sodyum silikattan üretilen fonksiyonelleştirilen ve fonksiyonelleştirilmeyen SBA-15 numunelerinin ilaç salım profillerinde çok önemli bir fark olmadığı,
- Fonksiyonelleştirilmiş numunelerden salınan FBP miktarının fonksiyonelleştirilmeyen numunelerden salınan FBP miktarından daha az olduğu,
- Tüm numunelerden FBP'nin zamana bağlı salımı incelendiğinde, farmasötik açıdan numunelerin kontrollü salım profilleri verdiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, atığın herhangi bir ön arıtma ya da malzeme yıkama adımı uygulanmadan, silika öncüsü olarak mezogözenekli SBA-15 üretiminde kullanılabileceği görülmüştür. Uygun maliyette endüstriyel boyutta mezogözenekli SBA-15 üretimi için altın madeni atığının kullanılabileceği önerilmektedir. Ayrıca, bu çalışma sayesinde her sene yüksek miktarda elde edilen atığın hammadde olarak kullanılmasıyla, bu atığa yeni bir kullanım alanı yaratılacaktır. Bununla beraber, saf silika kaynaklarından üretilen SBA-15'in kontrollü ilaç salımında kullanılabileceği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Ciesla, U. ve Schuth, F. (1999). "Ordered Mesoporous Materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, 27:131.
- [2] IUPAC, (1978). "Manual Of Symbols and Terminology And Terminology For Physicochemical Quantities And Units", *Pure and Applied Chemistry*, 31:578.
- [3] Zhao, L. Qin, H., Wu, R. ve Zou, H., (2012). "Recent Advances of Mesoporous Materials In Sample Preparation", *Journal of Chromatography A*, 1228:193–204.
- [4] Meynen, V., Cool, P. ve Vansant, E.F., (2009). "Verified Syntheses of Mesoporous Materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, 125:170–223.
- [5] Chandrasekar, G., Son, W.J. ve Ahn, W.S., (2009). "Synthesis of Mesoporous Materials Sba-15 And Cmk-3 From Fly Ash And Their Application for CO₂ Adsorption", *Journal of Porous Materials*, 16:545–551.
- [6] Gobin, O.C., (2006). SBA-16 Materials Synthesis, Diffusion and Sorption Properties, Seminar thesis, Laval University, Canada.
- [7] Hasanzadeh, M., Shadjou, N., Eskandani, M. ve Guardia, M., (2012). "Mesoporous Silica-Based Materials For Use In Electrochemical Enzyme Nanobiosensors", *Trends in Analytical Chemistry*, 40:106-118.
- [8] Arruebo, M., (2011). "Drug Delivery from Structured Porous Inorganic Materials", *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 4(1): 16-30.
- [9] Li, Z. ve Jaroniec, M., (2001). "Colloidal Imprinting: A Novel Approach to the Synthesis of Mesoporous Carbons", *American Chemical Society*, 123:9208–9209.
- [10] Vinu, A., Mori, T. ve Ariga, K., (2006). "New Families of Mesoporous Materials", *Science and Technology of Advanced Materials*, 7:753–771.
- [11] Rahmat, N., Abdullah, A.Z. ve Mohamed, A.R., (2010). "Review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications towards Biorefinery Production", *American Journal of Applied Sciences*, 7 (12): 1579-1586.

- [12] Inagaki, S., Guan, S., Fukushima, Y., Ohsuna, T. ve Terasaki, O. (1999). "Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxide in Their Frameworks", *Journal of the American Chemical Society*, 121:9611-9614.
- [13] Asefa, T., MacLachlan, M.J., Coombs, N. ve Ozin, G.A. (1999). "Periodic Mesoporous Organosilicas with Organic Groups Inside the Channel Walls", *Nature*, 402:867.
- [14] Melde, B.J., Holland, B.T., Blanford, C.F. and Stein, A., (1999). "Mesoporous Sieves with Unified Hybrid Inorganic/Organic Frameworks", *Chemistry of Materials*, 11:3302-3308.
- [15] Ryoo, R., Joo, S.H. ve Jun, S., (1999). "Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation", *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(37):7743-7746.
- [16] Liebau, F., (2003). "Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic Hosts: Definitions of Terms, Formula Notation and Systematic Classification", *Microporous and Mesoporous Materials*, 58:15–72.
- [17] Øye, G., Sjöblom, J. ve Stöcker, M., (2001). "Synthesis, Characterization and Potential Applications of New Materials in the Mesoporous Range", *Advances in Colloid and Interface Science*, 89–90:439–466.
- [18] Pal, N. ve Bhaumik, A., (2013). "Soft Templating Strategies For The Synthesis of Mesoporous Materials: Inorganic, Organic–Inorganic Hybrid and Purely Organic Solids", *Advances in Colloid and Interface Science*, 189–190:21–41.
- [19] Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B. ve Schlenker, J.L., (1992). "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates", *Journal of the American Chemical Society*, 114:10834-10843.
- [20] Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F. ve Stucky, G.D., (1998). "Nonionic Triblock And Star Diblock Copolymer And Oligomeric Surfactant Syntheses Of Highly Ordered Hydrothermally Stable Mesoporous Silica Structures", *Journal of the American Chemical Society*, 120:6024–6036.
- [21] Zhao, D., Sun, J., Li, Q. ve Stucky, G.D., (2000). "Morphological Control Of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15", *Chemistry of Materials*, 12: 275-279.
- [22] Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C. ve Beck, J.S., (1992). "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by A Liquid-Crystal Template Mechanism", *Nature*, 359:710-712.
- [23] Huo, Q., Margolese, D.I., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T.E., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P.M., Schüdh, F. ve Stucky, G.D., (1994). "Generalized Syntheses of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials", *Nature*, 368:317-321.
- [24] Firouzi, A., Kumar, D., Bull, L.M., Besier, T., Sieger, P., Huo, Q., Walker, S.A., Zasadzinski, J.A., Glinka, C., Nicol, J., Margolese, D., Stucky, G.D. and Chmelka,

- B.F., (1995). "Cooperative Organization of Inorganic-Surfactant and Biomimetic Assemblies", *Science*, 267:5201, 1138-1143.
- [25] Zhao, D.Y., Feng, J.L., Huo, Q.S., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F. ve Stucky, G.D., (1998). "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores", *Science*, 279:548–552.
- [26] Taguchi, A. ve Schüth, F., (2004). "Ordered Mesoporous Materials in Catalysis", *Microporous and Mesoporous Materials*, 77:1-45.
- [27] Øye, G., Glomm, W.R., Vrålstad, T., Volden, S., Magnusson, H., Stöcker, M. ve J. Sjöblom, (2006). "Synthesis, Functionalisation and Characterisation of Mesoporous Materials and Sol–Gel Glasses for Applications in Catalysis, Adsorption and Photonics", *Advances in Colloid and Interface Science*, 123–126:17–32.
- [28] Frasch, J., Lebeau, B., Soulard, M., Patarin, J. ve Zana, R., (2000). "In Situ Investigations on Cetyltrim-Ethylammonium Surfactant/Silicate Systems, Precursors of Organized Mesoporous MCM-41-Type Siliceous Materials", *Langmuir*, 16:9049–9057.
- [29] Naik, B. ve Ghosh, N.N., (2009). "A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials", *Recent Patents on Nanotechnology*, 3:213-224.
- [30] Huo, Q., Margolese, D.I. ve Stucky, G.D., (1996). "Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials", *Chemistry of Materials*, 8:1147-1160.
- [31] Øye, G., Sjöblom, J. ve Stöcker, M., (1999). "Synthesis and Characterization of Siliceous and Aluminum-Containing Mesoporous Materials from Different Surfactant Solutions", *Microporous and Mesoporous Materials*, 27:171-180.
- [32] Pevzner, S. ve Regev, O., (2000). "The In Situ Phase Transitions Occurring During Bicontinuous Cubic Phase Formation", *Microporous and Mesoporous Materials*, 38:413.
- [33] Zhang, J., Luz, Z. ve Goldfarb, D., (1997). "EPR Studies of the Formation Mechanism of the Mesoporous Materials MCM-41 and MCM-50", *The Journal of Physical Chemistry B*, 101:7087-7094.
- [34] Galarneau, A., Renzo Di, F., Fajula, F., Mollo, L., Fubini, B. ve Ottaviani, M. F., (1998). "Kinetics of Formation of Micelle-Templated Silica Mesophases Monitored by Electron Paramagnetic Resonance", *Journal of Colloid Interface Science*, 201:105-117.
- [35] Fedeyko, J.M., Vlachos, D.G. ve Lobo, R.F., (2006). "Understanding The Differences Between Microporous And Mesoporous Synthesis Through The Phase Behavior Of Silica", *Microporous and Mesoporous Materials*, 90:102–111.
- [36] Sayari, A. ve Hamoudi, S., (2001). "Periodic Mesoporous Silica-Based Organic-Inorganic Nanocomposite Materials", *Chemistry of Materials*, 13:3151-3168.

- [37] De Vos, E.D., Dams, M., Sels, B.F. ve Jacobs, P.A., (2002). "Ordered Mesoporous and Microporous Molecular Sieves Functionalized with Transition Metal Complexes as Catalysts for Selective Organic Transformations", *Chemical Reviews*, 102:3615-3640.
- [38] Tang, Q., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y., Wang, J., Xu, J. ve Deng, F., (2006). "Studies on A New Carrier of Trimethylsilyl-Modified Mesoporous Material for Controlled Drug Delivery", *Journal of Controlled Release*, 114:41-46.
- [39] Xu, X., Lu, P., Zhou, Y., Zhao, Z. ve Guo, M., (2009). "Laccase Immobilized on Methylene Blue Modified Mesoporous Silica MCM-41/PVA", *Materials Science and Engineering C*, 29:2160-2164.
- [40] Ooi, Y.S. ve Bhatia, S., (2007). "Aluminum-Containing SBA-15 as Cracking Catalyst For The Production of Biofuel From Waste Used Palm Oil", *Microporous and Mesoporous Materials*, 102:310-317.
- [41] Chang, C.Y., Chau, L.K., Hu, W.P., Wang, C.Y. ve Liao, J.H., (2008). "Nickel Hexacyanoferrate Multilayers on Functionalized Mesoporous Silica Supports For Selective Sorption and Sensing of Cesium", *Microporous and Mesoporous Materials*, 109:505-512.
- [42] Zornoza, B., Irusta, S., Tellez, C. ve Coronas, J., (2009). "Mesoporous Silica Sphere-Polysulfone Mixed Matrix Membranes for Gas Separation", *Langmuir*, 25(10): 5903-5909.
- [43] Selvam, P., Bhatia, S.K. ve Sonwane, C.G., (2001). "Recent Advances in Processing And Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40: 3237-3261.
- [44] Ali, B.A., (2010). Sorption of C₈ Aromatics on MCM-41, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [45] Kao, H.M., Wu, J.D., Cheng, C.C. ve Chiang, A.S.T., (2006). "Direct Synthesis of Vinyl-Functionalized Cubic Mesoporous Silica SBA-1", *Microporous and Mesoporous Materials*, 88:319-328.
- [46] Anunziata, O.A., Beltramone, A.R., Martínez, M.L. ve Belon, L.L., (2007). "Synthesis and Characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 Nanostructured Catalytic Materials", *Journal of Colloid and Interface Science*, 315:184-190.
- [47] Kim, J.M. ve Stucky, G.D., (2000). "Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Silica Materials Using Sodium Silicate and Amphiphilic Block Copolymers", *Chemical Communications*, 1159-1160.
- [48] Voort, P.V.D., Benjelloun, M. ve Vansant, E.F., (2002). "Rationalization of the Synthesis of SBA-16: Controlling the Micro- and Mesoporosity", *The Journal of Physical Chemistry B*, 106:9027-9032.
- [49] Bagshaw, S.A., Prouzet, E. ve Pinnavaia, T.J., (1995). "Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants", *Science*, 269:1242-1244.

- [50] Pauly, T.R. ve Pinnavaia, T.J., (2001). "Pore Size Modification of Mesoporous HMS Molecular Sieve Silicas with Wormhole Framework Structures", *Chemistry of Materials*, 13:987-993.
- [51] Nakahira, A., Takimura, M. ve Yamasaki, Y., (2007). "Synthesis of Bulky Mesoporous Silica (FSM) by Hydrothermal Hot-Pressing Method", *Journal of Non-Crystalline Solids* 353:4203–4207.
- [52] Ryoo, R., Kim, J.M., Ko, C.H. ve Shin, C.H., (1996). "Disordered Molecular Sieve with Branched Mesoporous Channel Network", *Journal of Physical Chemistry*, 100:17718-17721.
- [53] Yu, C., Yu, Y., Miao, L. ve Zhao, D., (2001). "Highly Ordered Mesoporous Silica Structures Templated by Poly(butylene oxide) Segment Di- and Tri-Block Copolymers", *Microporous and Mesoporous Materials*, 44–45: 65–72.
- [54] Antonelli, D.M. ve Ying, J.Y., (1996). "Synthesis of a Stable Hexagonally Packed Mesoporous Niobium Oxide Molecular Sieve through a Novel Ligand-Assisted Templating Mechanism", *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35:426.
- [55] Garcia-Bennett, A.E., Terasaki, O., Che, S. ve Tatsumi, T., (2004). "Structural Investigations of AMS-n Mesoporous Materials by Transmission Electron Microscopy", *Chemistry of Materials*, 16:813-821.
- [56] Samran, B., White, J.T. ve Wongkasemjit, S., (2011). "A Novel Room Temperature Synthesis of Mesoporous SBA-15 From Silatrane", *Journal of Porous Materials*, 18(2):167-175.
- [57] Coasne, B., Galarneau, A., Di Renzo, F. ve Pellenq, R.J.M., (2006). "Gas Adsorption in Mesoporous Micelle-Templated Silicas: MCM-41, MCM-48, and SBA-15", *Langmuir*, 22:11097-11105.
- [58] Trong On, D., Desplantier-Giscard, D., Danumah, C. ve Kaliaguine, S., (2001). "Perspectives in Catalytic Applications of Mesostructured Materials", *Applied Catalysis A: General*, 222:299-357.
- [59] Hoang, V.T., Huang, Q., Eic', M., Do, T.O. ve Kaliaguine, S., (2005). "Structure and Diffusion Characterization of SBA-15 Materials", *Langmuir*, 21:2051-2057.
- [60] Xi, J., ve Tang, X., (2005). "Novel composite polymer electrolyte comprising poly (ethylene oxide) and triblock copolymer/mesostructured silica hybrid used for lithium polymer battery", *Electrochimica Acta*, 50:5293-5304.
- [61] Cui, X., Zin, W.C., Cho, W.J. ve Ha, C.S., (2005). "Nonionic triblock copolymer synthesis of SBA-15 above the isoelectric point of silica (pH = 2-5)", *Materials Letters*, 59:2257-2261.
- [62] Kleitz, K., Schmidt, F. ve Schüth, F., (2003). "Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, 65:1-29.
- [63] Johansson, E. M., (2010). Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica, Licentiate Thesis, Linköping University, Sweden.

- [64] Kang, K. ve Rhee, H., (2005). "Synthesis and characterization of novel mesoporous silica with large wormhole-like pores: Use of TBOS as silicon source", *Microporous Mesoporous Mater*, 84:34-40.
- [65] Kosuge, K., Sato, T., Kikukawa N. ve Takemori, M., (2004). "Morphological Control of Rod- and Fiberlike SBA-15 Type Mesoporous Silica Using Water-Soluble Sodium Silicate", *Chemistry of Materials*, 16: 899-905.
- [66] Fulvio, P.F., Pikus, S. ve Jaroniec, M., (2005). "Short-time Synthesis of SBA-15 using various silica sources", *Journal of Colloid and Interface Science*, 287:717-720.
- [67] Khodakov, A.Y., Bechara, R. ve Constant, A.G., (2003). "Fischer–Tropsch synthesis Over Silica Supported Cobalt Catalysts: Mesoporous Structure Versus Cobalt Surface Density", *Applied Catalysis A: General*, 254:273-288.
- [68] Liu, H., Wang, H., Shen, J., Sun Y. ve Liu, Z., (2008). "Promotion Effect of Cerium and Lanthanum Oxides on Ni/SBA-15 Catalyst for Ammonia Decomposition", *Catalysis Today*, 131:444-449.
- [69] Li, J., Wang, L., Qi, T., Zhou, Y. ve Liu, C., (2008). "Different N-containing Functional Groups Modified Mesoporous Adsorbents for Cr (VI) Sequestration: Synthesis, Characterization and Comparison", *Microporous and Mesoporous Materials*, 110:442-450.
- [70] Li, Y., Zhou, G., Li, C., Qin, D., Qiao, W. ve Chu, B., (2009). "Adsorption and Catalytic Activity of Porcine Pancreatic Lipase on Rod-Like SBA-15 Mesoporous Material", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 341:79-85.
- [71] Washmon-Kriel, L., Jimenez, L.V. ve Balkus, J.K., Jr., (2000). "Cytochrome-C Immobilization into Mesoporous Molecular Sieves", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 10:453-469.
- [72] Eswaramoorthi, I. ve Dalai, A.K., (2009). "Comparative Study On The Performance Of Mesoporous SBA-15 Supported Pd–Zn Catalysts in Partial Oxidation and Steam Reforming of Methanol for Hydrogen Production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34:2580-2590.
- [73] Prieto, G., Martínez, A., Murciano, R. ve Arribas, M.A., (2009). "Cobalt Supported on Morphologically Tailored SBA-15 Mesostructures: The impact of Pore Length on Metal Dispersion and Catalytic Activity in The Fischer–Tropsch Synthesis", *Applied Catalysis A: General*, 367:146-156.
- [74] Calles, J.A., Carrero, A. ve Vizcaíno, A.J., (2009). "Ce and La Modification of Mesoporous Cu-Ni/SBA-15 Catalysts for Hydrogen Production through Ethanol Steam Reforming", *Microporous and Mesoporous Materials*, 119:200-207.
- [75] Vizcaíno, A.J., Carrero, A. ve Calles, J.A., (2009). "Ethanol Steam Reforming on Mg- and Ca-Modified Cu–Ni/SBA-15 Catalysts", *Catalysis Today*, 146:63-70.
- [76] Kim, M.J., Chang, S.H., Choi J.S. ve Ahn, W.S., (2004). "Physicochemical Properties of Ti-Grafted SBA-15", *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, 82:27-32.

- [77] Stein, A., Melde, B.J. ve Schroden, R.C., (2000). "Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Silicates-Nanoscopic Reactors Coming of Age", *Advanced Materials*, 12:1403-1419.
- [78] Price, P.M., Clark, J.H. ve Macquarrie, D.J., (2000). "Modified Silicas for Clean Technology", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 101-110.
- [79] Ishikawa, T., Matsuda, M., Yasukawa, A., Kandori, K., Inagaki, S., Fukushima, T. ve Kondo, S., (1996). "Surface Silanol Groups of Mesoporous Silica FSM-16", *Journal Of The Chemical Society-Faraday Transactions*, 92:1985-1989.
- [80] Kimura, T., Kuroda, K., Sugahara, Y. ve Kuroda K., (1998). "Esterification of the Silanol Groups in the Mesoporous Silica Derived from Kanemite", *Journal of Porous Materials*, 5:127-132.
- [81] Zhao, X.S. ve Lu, G.Q., (1998). "Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study", *Journal of Physical Chemistry*, 102:1556-1561.
- [82] Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J. ve Fröba, M., (2006). "Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials", *Angewandte Chemie International Edition*, 45:3216-3251.
- [83] White, L.D. ve Tripp, C.P., (2000). "Reaction of (3-Aminopropyl)dimethylethoxysilane with Amine Catalysts on Silica Surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, 232:400-407.
- [84] Lim, M.H. ve Stein, A., (1999). "Comparative Studies of Grafting and Direct Syntheses of Inorganic-Organic Hybrid Mesoporous Materials", *Chemistry of Materials*, 11:3285-3295.
- [85] Mercier, L. ve Pinnavaia, T.J., (2000). "Direct Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Nanoporous Silica by a Neutral Amine Assembly Route: Structure-Function Control by Stoichiometric Incorporation of Organosiloxane Molecules", *Chemistry of Materials*, 12:188-196.
- [86] Kimura, T., Saeki, S., Sugahara, Y. ve Kuroda, K., (1999). "Organic Modification of FSM-Type Mesoporous Silicas Derived from Kanemite by Silylation", *Langmuir*, 15:2794 -2798.
- [87] Lim, M.H., Blanford, C.F. ve Stein, A., (1997). "Synthesis and Characterization of a Reactive Vinyl-Functionalized MCM-41: Probing the Internal Pore Structure by a Bromination Reaction", *Journal of the American Chemical Society*, 119:4090-4091.
- [88] Anwender, R., Nagl, I. ve Widenmeyer, M., (2000). "Surface Characterization and Functionalization of MCM-41 Silicas via Silazane Silylation", *Journal of Physical Chemistry*, 104:3532-3544.
- [89] Brunel, D., (1999). "Functionalized Micelle-Templated Silicas (MTS) and Their Use as Catalysts for Fine Chemicals", *Microporous and Mesoporous Materials*, 27:329-344.

- [90] Díaz, F., Balkus Jr. K.J., Bedioui, F., Kurshev, V. ve Kevan, L., (1997). "Synthesis and Characterization of Cobalt-Complex Functionalized MCM-41", *Chemistry of Materials*, 9:61-67.
- [91] Anwender, R., Görlitzer, H.W., Gerstberger, G., Palm, C., Runte, O. ve Spiegler, M., (1999). "Grafting of Bulky Rare Earth Metal Complexes onto Mesoporous Silica MCM-41", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 3611.
- [92] Vrålstad, T., Glomm W.R., Øye, G., Stöcker, M. ve Sjöblom, J., (2005). "Cobalt Functionalization of Mesoporous Silica by Incipient Wetness Impregnation and Co-Precipitation", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 26(1):87-94.
- [93] Burkett, S.L., Sims, S.D. ve Mann, S., (1996). "Synthesis of Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Silica by Co-Condensation of Siloxane and Organosiloxane Precursors", *Chemical Communications*, 1367-1368.
- [94] Macquarrie, D.J., (1996). "Direct Preparation of Organically Modified MCM-Type materials. Preparation and Characterisation of Aminopropyl-MCM and 2-Cyanoethyl-MCM", *Chemical Communications*, 1961-1962.
- [95] Ramm, J.H., (2010). *Synthesis and Fluorescent Labeling of Functional Silica Nanochannels*, Faculty of Science, University of Zurich.
- [96] Fowler, C.E., Burkett S.L. ve Mann, S., (1997). "Synthesis and Characterization of Ordered Organo-Silica-Surfactant Mesophases with Functionalized MCM-41-type architecture", *Chemical Communications*, 1769-1770.
- [97] Mann, S., Burkett, S.L., Davis, S.A., Fowler, C.E., Mendelson, N.H., Sims, S.D., Walsh, D. ve Whilton, N.T., (1997). "Sol-Gel Synthesis of Organized Matter", *Chemistry of Materials*, 9:2300.
- [98] Ozin, G.A., Chomski, E., Khushalani, D. ve MacLachlan, M.J., (1998). "Mesochemistry", *Current Opinion in Colloid & Interface Science.*, 3:181.
- [99] Lim, M.H., Blanford, C.F. ve Stein, A., (1998). "Synthesis of Ordered Microporous Silicates with Organosulfur Surface Groups and Their Applications as Solid Acid Catalysts", *Chemistry of Materials*, 10:467-470.
- [100] Babonneau, F., Leite, L. ve Fontlupt, S., (1999). "Structural Characterization of Organically-Modified Porous Silicates Synthesized Using CTA+ Surfactant and Acidic Conditions", *Journal of Materials Chemistry*, 9:175.
- [101] Brinker, C.J., Lu, Y., Sellinger, A. ve Fan, H., (1999). "Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy", *Advanced Materials*, 11:579-585.
- [102] Lebeau, B., Fowler, C.E., Hall, S.R. ve Mann, S., (1999). "Transparent Thin Films and Monoliths Prepared From Dye-Functionalized Ordered Silica Mesostructures", *Journal of Materials Chemistry*, 9:2279-2281.
- [103] Fowler, C.F., Lebeau, B. ve Mann, S., (1998). "Covalent Coupling of an Organic Chromophore into Functionalized MCM-41 Mesophases By Template-Directed Co-Condensation", *Chemical Communications*, 1825-1826.

- [104] Macquarrie, D.J., Jackson, D.B., Mdoe, J.E.G. ve Clark, J.H., (1999). "Organomodified Hexagonal Mesoporous Silicates", *New Journal of Chemistry*, 23:539.
- [105] Bossaert, W.D., De Vos, D.E., Van Rhijn, W.M., Bullen, J., Grobet, P.J. ve Jacobs, P.A., (1999). "Mesoporous Sulfonic Acids as Selective Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Monoglycerides", *Journal of Catalysis*, 182:156.
- [106] Richer, R. ve Mercier, L., (1998). "Direct Synthesis of Functionalized Mesoporous Silica by Non-Ionic Alkylpolyethyleneoxide Surfactant Assembly", *Chemical Communications*, 1775-1776.
- [107] Brown, J., Richer, R., ve Mercier, L., (2000). "One-Step Synthesis of High Capacity Mesoporous Hg^{2+} Adsorbents by Non-Ionic Surfactant Assembly", *Microporous Mesoporous Materials*, 37:41-48.
- [108] Dai, S., Burleigh, M.C., Shin, Y., Morrow, C.C., Barnes, C.E. ve Xue, Z., (1999). "Imprint Coating: A Novel Synthesis of Selective Functionalized Ordered Mesoporous Sorbents", *Angewandte Chemie International Edition*, 1235.
- [109] Perego, C. ve Villa, P., (1997). "Catalyst Preparation Methods", *Catalysis Today*, 34:281.
- [110] Pinna, F., (1998). "Supported Metal Catalysts Preparation", *Catalysis Today*, 41:129.
- [111] Malafaya, P.B., Silva, G.A., Baran, E.T. ve Reis, R.L., (2002). "Drug Delivery Therapies I: General Trends and Its Importance on Bone Tissue Engineering Applications", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6:283-295.
- [112] Anglin, E.J., Cheng, L., Freeman, W.R. ve Sailor, M.J., (2008). "Porous Silicon in Drug Delivery Devices and Materials", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60(11):1266-1277.
- [113] Ojanen, S., (2008). Drug Loading of Mesoporous Silicon Particles, Master's Thesis, Lappeenranta University of Technology, Faculty of Technology, Chemical Technology, Finland.
- [114] Oh, J.K., Drumright, R., Siegwart, D.J. ve Matyjaszewski, K., (2008). "The Development of Microgels/Nanogels for Drug Delivery Applications", *Progress in Polymer Science*, 33:448-477.
- [115] Sokolsky-Papkov, M., Agashi, K., Olaye, A., Shakesheff, K. ve Domb, A.J., (2007). "Polymer Carriers for Drug Delivery in Tissue Engineering", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 59:187-206.
- [116] Vallet-Regi, M., Ramila, A., Del Real, R.P. ve Perez-Pariente, J., (2001). "A New Property of MCM-41: Drug Delivery System", *Chemistry of Materials*, 13:308-311.
- [117] Xu, Z.P., Zeng, Q.H., Lu, G.Q. ve Yu, A.B., (2006). "Inorganic Nanoparticles as Carriers for Efficient Cellular Delivery", *Chemical Engineering Science*, 61:1027-1040.

- [118] Vallet-Regi, M., (2006). "Ordered Mesoporous Materials in the Context of Drug Delivery Systems and Bone Tissue Engineering", *Chemistry A European Journal*, 12:5934-5943.
- [119] Vallet-Regi, M., (2012). "Mesoporous Silica Nanoparticles: Their Projection in Nanomedicine", *ISRN Materials Science*, 1-20.
- [120] Vladimir, P., (2005). "Torchilin Recent Advances with Liposomes as Pharmaceutical Carriers," *Nature Reviews Drug Discovery*, 4-2:145–160.
- [121] Barbe, C., Bartlett, J., Kong, L.G., Finnie, K., Lin, H.Q., Larkin, M., Calleja, S., Bush, A. ve Calleja, G., (2004). "Silica Particles: A Novel Drug-Delivery System", *Advanced Materials*, 16:1959-1966.
- [122] Tourne-Peteilh, C., Brunel, D., Begu, S., Chiche, B., Fajula, F., Lerner, D.A. ve Devoisselle, J.M., (2003). "Synthesis and Characterisation of Ibuprofen-Anchored MCM-41 Silica and Silica Gel", *New Journal of Chemistry*, 27:1415-1418.
- [123] Wang, S., (2009). "Ordered Mesoporous Materials for Drug Delivery", *Microporous and Mesoporous Materials*, 117:1-9.
- [124] Qu, F.Y., Zhu, G.S., Huang, S.Y., Li, S.G. ve Qiu, S.L., (2006). "Effective Controlled Release of Captopril by Silylation of Mesoporous MCM-41", *Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 7:400-406.
- [125] Izquierdo-Barba, I., Martinez, A., Doadrio, A.L., Perez-Pariente, J. ve Vallet-Regi, M., (2005). "Release Evaluation of Drugs From Ordered Three-Dimensional Silica Structures", *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 26:365-373.
- [126] Zeng, W., Qian, X.F., Zhang, Y.B., Yin, J., ve Zhu, Z.K., (2005). "Organic modified mesoporous MCM-41 through solvothermal process as drug delivery system", *Materials Research Bulletin*, 40:766-772.
- [127] Zhigang Xu, Yongsheng Ji, Min Guan, Huayu Huang, Chuande Zhao, Haixia Zhang, (2010). "Preparation and Characterization of L-Leucine-Modified Amphiprotic Bifunctional Mesoporous SBA-15 Molecular Sieve as A Drug Carrier for Ribavirin", *Applied Surface Science*, 256:3160-3165.
- [128] Halamovaa, D., Badanicova, M., Zelenak, V., Gondova, T. ve Vainio, U., (2010). "Naproxen Drug Delivery Using Periodic Mesoporous Silica SBA-15", *Applied Surface Science*, 256:6489-6494.
- [129] Szegedi, A., Popova, M., Goshev, I. ve Miha'ly, J., (2011). "Effect of Amine Functionalization of Spherical MCM-41 and SBA-15 on Controlled Drug Release", *Journal of Solid State Chemistry*, 184:1201-1207.
- [130] Qing-Zhou Zhai, (2012). "Inclusion of Cefalexin in SBA-15 Mesoporous Material and Release Property", *Materials Science and Engineering*, 32:2411-2417.
- [131] Vallet-Regi, M., Doadrio, J.C., Doadrio, A.L., Izquierdo-Barba, I. ve Perez-Pariente, J., (2004). "Hexagonal Ordered Mesoporous Material as A Matrix for the Controlled Release of Amoxicillin", *Solid State Ionics*, 172:435-439.

- [132] Doadrio, A.L., Sousa, E.M.B., Doadrio, J.C., Perez-Pariente, J., Barba, I.I. ve Regi, M.V., (2004). "Mesoporous SBA-15 HPLC Evaluation for Controlled Gentamicin Drug Delivery", *Journal of Controlled Release*, 97:125-132.
- [133] Yu, H., ve Zhai, Q.Z., (2009). "Mesoporous SBA-15 Molecular Sieve as A Carrier For Controlled Release of Nimodipine", *Microporous and Mesoporous Materials*, 123:298-305.
- [134] Doadrio, A.L., Doadrio, J.C., Sánchez-Montero, J.M., Salinas, A.J. ve Vallet-Regí, M., (2010). "A Rational Explanation of the Vancomycin Release from SBA-15 and Its Derivative by Molecular Modeling", *Microporous and Mesoporous Materials*, 132:559-566.
- [135] Hilson, G. ve Murck, B., (2001). "Progress toward Pollution Prevention and Waste Minimization in the North American Gold Mining Industry", *Journal of Cleaner Production*, 9:405-415.
- [136] McKinnon, E., (2002). "The Environmental Effects of Mining Waste Disposal at Lihir Gold Mine", *Journal of Rural and Remote Environmental Health*, 1(2):40-50.
- [137] Karami, D. ve Rohani, S., (2009). "Synthesis of Pure Zeolite Y Using Soluble Silicate, A Two-Level Factorial Experimental Design", *Chemical Engineering and Processing*, 48:1288-1292.
- [138] Yang, H., Deng, Y., Du, C. ve Jin, S. (2010). "Novel Synthesis of Ordered Mesoporous Materials Al-MCM-41 from Bentonite", *Applied Clay Science*, 47:351-355.
- [139] Galarneau, A., Cambon, H., Renzo, F.D. ve Fajula, F., (2001). "True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature", *Langmuir*, 17: 8328-8335.
- [140] Kruk, M. ve Jaroniec, M., (2000). "Characterization of the Porous Structure of SBA-15", *Chemistry of Materials*, 12:1961-1968.
- [141] Taralkar, U.S., Niphadkar, P.S. ve Joshi, P.N., (2009). "Synthesis of Si-MCM-41 from Ternary SiO₂-CTAOH-H₂O System via Dry Gel Conversion Route", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 51:244-250.
- [142] Gaydhankar, T.R., Samuel, V. ve Joshi, P.N., (2006). "Hydrothermal Synthesis Of MCM-41 Using Differently Manufactured Amorphous Dioxosilicon Sources", *Materials Letters*, 60:957-961.
- [143] Yüksel, M.G., (2008). Flurbiprofen İçeren Kitozan Mikrokürelerden Etkin Madde Çıkışını Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [144] Liu, Y.M., Liu, G.Y., Liu, Y., Li, S.J., Jia, J.Y., Zhang, M.Q., Lu, C., Zhang, Y.M., Li, X.N., ve Yu, C., (2009). "Pharmacokinetic and Bioequivalence Comparison between Orally Disintegrating and Conventional Tablet Formulations of Flurbiprofen: A Single-Dose, Randomized-Sequence, Open-Label, Two-Period Crossover Study in Healthy Chinese Male Volunteers", *Clinical Therapeutics*, 31:8.

- [145] Bratty, J.R., Smith, C.M., McEntegart, D.J. ve Hubbard, A.W., (1995). "A Double-Blind Study to Assess The Primary Irritancy of Flurbiprofen (Local Action Transcutaneous) When Applied to The Skin of Caucasians", *International Journal of Pharmaceutics*, 115:119-122.
- [146] Liu, M., Chen, L., Zhao, Y., Gan, L., Zhu, D., Xiong, W., Lv, Y., Xu, Z., Hao, Z. ve L. Chen, (2012). "Preparation, Characterization and Properties of Liposome-Loaded Polycaprolactone Microspheres as a Drug Delivery System", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 395:131-136.
- [147] US Pharmacopeia, http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_m34_143.html, 8 Mart 2013.
- [148] Yilmaz, S. M. ve Piskin S., (2013). "Extraction of Silicon Dioxide from Tailings Slurry of Gold Mine Treatment Plant by Alkali Fusion Technique", *International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences*, 1(2):211-213.
- [149] Coutinho, A.C., Quintella, S.A., Araujo, A.S., Barros, J.M.F., Pedrosa, A.M.G., Fernandes Jr., V.J. ve Souza, M.J.B., (2007). "Thermogravimetry Applied To Characterization of SBA-15 Nanostructured Material", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87:457-461.
- [150] Bérubé, F. ve Kaliaguine, S., (2008). "Calcination and Thermal Degradation Mechanisms of Triblock Copolymer Template in SBA-15 Materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, 115:469-479.
- [151] Vyazovkin, S. ve Wright, C.A., (1999). "Model-Free and Model-Fitting Approaches To Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Data", *Thermochimica Acta*, 340:53.
- [152] Kang, T., Park, Y., Choi, K., Lee, J.S. ve Yi, J. (2004). "Ordered Mesoporous Silica (SBA-15) Derivatized with Imidazole-Containing Functionalities as a Selective Adsorbent of Precious Metal Ions", *Journal of Materials Chemistry*, 14:1043-1049.
- [153] Shiwei, S., (2007). Development of Controlled Drug Delivery Systems Using Uniform Nanoporous Materials as Matrices, PhD Thesis, National University Of Singapore Department Of Chemical & Biomolecular Engineering, Singapore.
- [154] Yang, C.T. ve Huang, M.H., (2005). "Formation of Arrays of Gallium Nitride Nanorods within Mesoporous Silica SBA-15", *Journal of Physical Chemistry*, 109:17842-17847.
- [155] Datt, A., (2012). Applications of Mesoporous Silica and Zeolites for Drug Delivery, PhD Thesis, University of Iowa, USA.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Müge SARI YILMAZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.03.1982/Konya-Ereğli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : mugesari@yildiz.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2008
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2005
Lise	Fen Bilimleri	Mersin Fen Lisesi	1999

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2006 -	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Yilmaz Sari M., Dere Ozdemir O., Kasap S., Piskin S., The kinetics and thermodynamics of nickel adsorption from galvanic sludge leachate on nanometer titania powders, Research on Chemical Intermediates, DOI: 10.1007/s11164-013-1288-8, (2013).
2. Yilmaz Sari M., Kalpakli S., Piskin S., Thermal behavior and dehydroxylation kinetics of naturally occurring sepiolite and bentonite, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, DOI 10.1007/s10973-013-3152-x, (2013), basımda.
3. Derun Moroydor E., Kipcak S. A., Senberber F. T., Yilmaz Sari M., Characterization and thermal dehydration kinetics of admontite mineral hydrothermally synthesized from magnesium oxide and boric acid precursor, Research on Chemical Intermediates, DOI 10.1007/s11164-013-1237-6, (2013), basımda.
4. Yilmaz Sari M., Ozdemir Dere O., Piskin S., Synthesis and characterization of MCM-41 with different methods and adsorption of Sr^{2+} on MCM-41, Research on Chemical Intermediates, DOI 10.1007/s11164-013-1182-4, (2013), basımda.
5. Yilmaz Sari M., Kasap S., Piskin S., Preparation, characterization and thermal dehydration kinetics, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 112, pp.1325–1333, (2013).
6. Yilmaz Sari M., Piskin S., Extraction of silicon from tailings slurry of gold mine treatment plant by alkali fusion technique, International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences, Vol. 1, Issue 2, pp. 211-213, (2013).
7. Yilmaz Sari M., Piskin S., Effect of heat treatment on the structural characteristics and dehydroxylation, Journal of the Chemical Society of Pakistan, Vol. 34, Issue 3, pp. 526-532, (2012).
8. Yilmaz Sari M., Kantürk A., Piskin S., Production of sodium metaborate tetrahydrate ($\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Using Ultrasonic Irradiation, Powder Technology, Vol. 215, Issue 216, pp. 166-173, (2012).
9. Kantürk A., Yilmaz Sari M., Piskin S., Structural characterization and dehydration kinetics of Kırka inderite mineral: Application of non-isothermal models, Materials Characterization, Vol. 6, Issue 61, pp. 640-647, (2010).
10. Kantürk A., Sari M., Piskin S., Synthesis crystal structure and dehydration kinetics of $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, The Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 6, Issue 25, pp. 1331-1337, (2008).
11. Yilmaz Sari M., Arslan G., Tugrul N., Piskin M.B., Moroydor Derun E., Investigations of the non-isothermal kinetics of Inyoite, , 2009 Annual Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials, Vol. 1, Issue 1, pp. 63-67, (2010).
12. Yilmaz Sari M., Piskin S., Synthesis Of Trimethyl Borate (TMB): As A Starting Material In Production Of Sodium Borohydride (NaBH_4) Hydrogen Storage Medium,

International Review of Chemical Engineering (IRECHE), Vol. 2, Issue 2, pp. 319-321, (2010).

Bildiri

1. Piskin S., Yilmaz Sari M., Synthesis and Characterization Of Ordered Mesoporous Silica SBA-15, UCTM-2013 Anniversary Scientific Conference with International Participation, (2013).
2. Karamahmut N., Yilmaz Sari M., Ozdemir Dere O., Piskin S., A Study on the Synthesis of MCM-41, 1st International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science, (2013).
3. Piskin M. B., Yilmaz Sari M., Application of FTIR Spectroscopy Coupled with Attenuated Total Reflectance for the Determination of Trimethyl Borate, International Conference on Chemical and Environmental Sciences (ICCES 2012), (2012).
4. Yilmaz Sari M., Piskin, S., Synthesis and Characterization of Ordered Mesoporous Silica MCM-41, School of Molecular Sieves, pp. 42, (2012).
5. Yilmaz Sari M., Marşoğlu M. and Piskin S., Comparative Study on Classical and Ultrasound-Assisted Methods for Production of Sodium Metaborate, 17th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, (2011).
6. Piskin S., Yilmaz Sari M., Production of Methyl Borate for Sodium Borohydride (NaBH₄): Hydrogen Storage Medium, 2011 International Conference on Chemistry and Chemical Process (ICCCP 2011), Vol. 10, (2011).
7. Yilmaz Sari M., Kasap S., Dere Ozdemir O., Piskin S., The Removal of Nickel from Leachate of Galvanic Sludge with Titanium Dioxide, TMS 2011 Annual Meeting & Exhibition, (2011).
8. Yilmaz Sari M., Piskin S., Non-isothermal Dehydroxylation Kinetics and Compensation Effect of Tunellite Mineral, 2st Conference on Chemical Engineering and Advanced Materials (CEAM), (2010).
9. Yilmaz Sari M., Ozdemir Dere O., Piskin S., Investigation of Methyl Borate Production from Different Boron Compounds, 6th Chemical Engineering Conference For Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, (2010).
10. Piskin M. B., Yilmaz Sari M., Evaluation of the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) of Galvanic Sludge, 25th International Conference on Solid Waste Technology and Management , (2010).
11. Yilmaz Sari M., Arslan G., Tugrul N., Piskin M. B., Moroydor Derun E., Kinetic Study of the Thermal Dehydration of Inyoite Mineral, 2009 Interdisciplinary Conference on Chemical, Mechanical and Materials Engineering (2009 ICCMME), (2009).
12. Yilmaz Sari M., Piskin M. B., Study of Dehydration Kinetics of Tunellite and Theta Rule, 4th International Boron Symposium, (2009).
13. Kanturk A., Yilmaz Sari M., Figen H. E., Piskin M. B., Characterization of Waste Magnesium Chip: As a Hydrogen Storage Material, HYPOTHESIS VIII, (2009).

- 14.Yilmaz Sarı M., Kanturk A., Piskin S., Production of Sodium Metaborate (NaBO_2) Under Ultrasonic Conditions, 7th International Industrial Minerals Symposium and Exhibitions, (2009).
- 15.Kanturk A., Yilmaz Sarı M., Piskin S., Investigation of Dehydration Kinetic and Kinetic Compensation Effect (KCE) of Inderite Mineral, 7th International Industrial Minerals Symposium and Exhibitions, (2009).
- 16.Dere Ö., Kantürk A., Sarı M., Piskin S., H_2SO_3 Leaching Characteristics of Toxic Metals Recovery From Plating Sludge, Global Conference on Global Warming , (2008).
- 17.Dere Ö., Piskin M. B., Sarı M., Kanturk A., The Effect Of Thermal Treatment On Chemical And Physical Properties In Galvanic Sludge: Prevent Ecological Impact On Bioenvironment, The Seventh International Youth Environmental Forum of Baltic Region Countries, ECOBALTICA, (2008).
- 18.Sarı M., Kanturk A., Dere Ö., Pişkin S., Preparation of Kernite Based Borosilicate Glass as a Starting Material for NaBH_4 Production, The Seventh International Youth Environmental Forum of Baltic Region Countries ECOBALTICA, (2008).
- 19.Kanturk A., Sarı M., Dere Ö., Pişkin S., Mechanical Milling Study Of Waste-Chip Magnesium: Effects On Specific Surface Area And Microstructure, The Seventh International Youth Environmental Forum of Baltic Region Countries ECOBALTICA, (2008).
- 20.Sarı M., Kanturk A., Dere Ö., Figen H. E., Piskin S., The crystal phase characterization of by-products from sodium borohydride (NaBH_4) production via high and low pressure process (HPP-LPP) by XRD analysis, XXI Congress of the International Union of Crystallography, (2008).
- 21.Dere Ö., Piskin M. B., Kanturk A., Sarı M., Determination of thermal treatment temperature of metal plating sludge by crystal phase identification: X-ray diffraction technique, XXI Congress of the International Union of Crystallography, (2008).
- 22.Kanturk A., Sarı M., Piskin M. B., Dere Ö., Figen H. E., Crystal Structure Refinement of Waste-Chip Magnesium by Rietveld Analysis of X-Ray Powder Diffraction Data, XXI Congress of the International Union of Crystallography, (2008).
- 23.Dere Ö., Sarı M., Kantürk A., Piskin S., Characterization of Metal Plating Sludge to Identify It is Enviromental Risky, Global Conference on Global Warming 2008, (2008).
- 24.Dere Ö., Piskin M. B., Sarı M., Kanturk A., The Effect Of Thermal Treatment On Chemical And Physical Properties In Galvanic Sludge: Prevent Ecological Impact On Bioenvironment,, The Seventh International Youth Environmental Forum of Baltic Region Countries, ECOBALTICA, , (2008).
- 25.Sarı M., Kanturk A., Pişkin S., Characterization and Preparation of Waste Magnesium Chip for Hydrogenation Process, 23rd International Conference on Solid Waste Technology and Management, (2008).
26. Sarı M., Kantürk A., Piskin S., FTIR/ATR Spektroskopi Tekniğiyle Sodyum Metaboratın (NaBO_2) Kalitatif ve Kantitatif Analizi, II.Ulusal Bor Çalıştayı, (2008).
27. Kantürk A., Sarı M., Piskin S., Eskişehir-Kırka Bölgesi Magnezyum Borat Cevherinin

Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi: XRD, DTA-TG, SEM-EDS, FTIR, II.Ulusal Bor Çalıştayı, (2008)

28.Kanturk A., Sarı M., Dere Ö., Pişkin S., A Characterization Study on Sodium Borohydride (NaBH_4): Hydrogen Storage Medium, The Tenth International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production (SWEMP2007), (2007).

29.Kanturk A., Sarı M., Dere Ö., Pişkin S., Reusing of sodium silicate as a raw material in glass industry: By-product of sodium borohydride production, 6th International Conference on Technologies for Waste and Wastewater Treatment Energy from Waste Remediation of Contaminated Sites Emissions Related on Climate, (2007).

30.Kantürk A., Sarı M., Piskin M., Utilization of Colemanite, Ulexite, Kernite and Tincalconite Minerals As Boron Source in Sodium Borohydride Production, 2nd Balkan Mining Congress, (2007).

31.Sarı M., Kantürk A., Piskin S., Evaluation Of Thermal Behaviors Of Soda Ash By Using TG, DTG, DTA, DSC Analysis Techniques, 2nd Balkan Mining Congress, (2007).

32.Kantürk A., Sarı M., Figen H.E., Pişkin S., A New Quantitative Application of FTIR/ATR: Sodium Borohydride Concentration in Discharged Borate Solution , 2nd International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2007, (2007).

33.Kantürk A., Sarı M., Piskin S., Structural Properties Characterization of Soda Ash By XRD, XRF, FTIR, DTA-TG, SEM Techniques, 10th National Conference of Metallurgy with International Participation, (2007).

34.Sarı M., Kantürk A., Piskin S., Evaluation of The Thermal Dehydration Of Sodium Metaborate 4-Hdyrate ($\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) By Using TG/DTG-DSC, Somer Symposium, (2007).

35.Kantürk A., Sarı M., Piskin S., An Alternative Method of Sodium Borohydride Production from Ulexite Mineral, Somer Symposium, (2007).

36.Kantürk A., Sarı M., Piskin S., Production of Sodium Metaborate and Investigation of Its Structural Properties, 3rd International Boron Symposium, (2006).

Proje

1. Çeşitli Nanopartiküllerin Farklı Hücre Modelleri Üzerindeki Etkisinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi (Proje No: 2012-07-01-KAP01), YTU BAP, 2012-2015, Araştırmacı.

2. Elektrik İletkenliğine Sahip Boya ve Isıtıcı Sistemin Oluşturulması, Üretilmesi ve Bunun Yeni Nesil Seramik Üzerine Uygulanması (Proje No: 00898.STZ.2011-1), SANTEZ, 2011-2014, Araştırmacı.

3. Hidrojen Depolama İçin Amonyum Boran (NH_3BH_3) Üretimi ve Proses Optimizasyonu (Proje No: 2012.Ç0324), BOREN, 2012-2013, Araştırmacı.

4. Farklı Bölgelerden Alınan Uçucu Küllerin Ağır Metal İyonlarının Adsorbans Üzerinde Etkilerinin İncelenmesi (Proje No: 2011-07-01-KAP01), YTU BAP, 2011-2014,

Araştırmacı.

5. Düşük Maliyetli Yüksek Verimli Hidrofobik ve Nano Yapılı Yeni Çinko Borat Üretim Teknolojilerinin Geliştirilmesi (Proje No: 29-07-01-ODAP02), YTU BAP, 2010-2013, Araştırmacı.

6. Bor Katkılı Yarı İletken Alaşımlar Kullanılarak Nanokompozit Ve Nanokristal Malzemelerin Üretimi (Proje No: 29-07-01-03), YTU BAP, 2010-2013, Araştırmacı.

7. Çeşitli Bileşiklerden Hidrojen Üretimi ve Yakıt Pili Geliştirilmesi (Proje No: 23-DPT-07-01-02), Devlet Planlama Teşkilatı, 2003-2010, Araştırmacı.