

# PIROGALLOL MODİFİYE EDİLMİŞ MCM41 MEZOGÖZENEKLİ SİLİKA SENTEZİ

Engin Deniz PARLAR<sup>a</sup>, Mustafa Can<sup>\*a,b</sup>,

<sup>a</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 54050, Sakarya

<sup>b</sup>Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (BIYOTAM), Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Sakarya,

## Özet

Mezogözenekli silika yapılar, homojen yüzeyleri, düzenli ve ayarlanabilir gözenek yapıları, kimyasal modifikasyon kolaylığı, yüksek yüzey alanı ve geniş gözenek hacmi nedeni ile kataliz, kontrollü ilaç salınımı ve adsorpsiyon gibi pek çok alanda ön plana çıkan ve yapılan çalışmaların odağı olan bir malzeme grubudur. Bu çalışmada ise çeşitli alanlarda kullanılabilecek bir mezoporlu silika yapı elde edilmesi amacı ile düzenli bir mezogözenekli yapı olarak MCM-41 ilk olarak aminopropil ile fonksiyonelleştirilmiş (APMCM41) ve ardından benzen halkasına bağlı üç hidroksil fonksiyonel grubu içeren bir fenol olan pirogallol molekülü, aminopropil ile fonksiyonelleştirilmiş olan MCM-41 nanoparçacıklarına başarılı bir şekilde immobilize edilmiştir. Pirogallol yapısının mezogözenekli silika yapıya başarı ile bağlandığı FTIR analizi ile tespit edilmiştir. Yapılan analizlerde üretilen silika yapının toplam yüzey alanının 205,42 m<sup>2</sup>/g olduğu ve ortalama gözenek boyutunun ise 6,13 nm olduğu görülmüştür. Yapılan termogravimetrik analiz ile mezogözenekli silika malzemenin termal stabilitesi belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Mezogözenekli silika, pirogallol, MCM-41

## Abstract

Mesoporous silica structures are a group of materials that stand out in many fields such as catalysis, controlled drug release and adsorption due to their homogeneous surfaces, regular and adjustable pore structures, ease of chemical modification, high surface area and large pore volume. In this study, in order to obtain a mesoporous silica structure that can be used in various fields, MCM-41 was first functionalized with aminopropyl as a regular mesoporous structure, and then pyrogallol molecule, a phenol containing three hydroxyl functional groups attached to the benzene ring, was functionalized with aminopropyl. It has been successfully immobilized to MCM-41 nanoparticles. It was determined by FTIR analysis that the pyrogallol structure was successfully bonded to the mesoporous silica structure. The total surface area of the silica structure produced in the analyzes was 205.42 m<sup>2</sup>/g and the average pore size was 6.13 nm. Thermal stability of mesoporous silica material was determined by thermogravimetric analysis.

**Key words:** Mesoporous silica, pyrogallol, MCM-41

## 1. Giriş

Farklı boyutlarda homojen veya heterojen dağılımlı gözenekli yapılara gözenekli malzemeler veya poroz malzemeler denilmektedir. Gözenekli malzemeler doğal veya yapay olarak elde edilebilmektedir [1]. Gözenekli malzemeler gözenek boyutlarına göre mikrogözenekler (<2 nm), mezogözenekler (2–50 nm) ve makrogözenekler (>50 nm) şeklinde sınıflandırılabilirler. Son yıllarda mezogözenekli yapılar ve mezoporlu

silikalar, adsorpsiyon prosesleri, molekül ayırma, kataliz, kontrollü ilaç salınımı, sensör gibi pek çok alanda ön plana çıkan bir malzeme grubu olmuştur [1,2].

Mezogözenekli silika yapılar, mezogözeneklere veya diğer bir adıyla mezoporlara sahip olan silika malzemelerdir. 1992 yılında Mobil Oil Corporation'daki bilim insanları M41S olarak isimlendirilen mezoporlu silika yapıları sentezlemiştir [3,4]. M41S ifadesi, bazik şartlarda alkilamonyum yüzey aktif cisimleri ve gözenek boyutu 3 ile 10 nm aralığında bulunan silika kaynağı bileşenleri ile sentezlenen MCM (Mobil Composition of Matter) çeşitlerine verilen genel addır [2]. MCM-41 (tek boyutlu hekzagonal gözenek yapılı), MCM-48 (3 boyutlu kübik gözenek yapılı), MCM-50 (kararsız katman yapılı) gibi türleri mevcuttur [2,5]. M41S türü mezogözenekli silika yapılar 15-100 Å aralığında ayarlanabilir gözenek boyut dağılımına ve bununla birlikte geniş yüzey alanına sahiptirler [5]. M41S tipi mezogözenekli silika yapılar dışında 1998 yılında güçlü asidik bir ortamda iyi düzenlenmiş mezogözenekli silika malzemeler olan Santa Barbara Amorf ailesi (SBA) geliştirilmiştir [2]. SBA-1 (kübik yapılı), SBA-2 (küresel hekzagonal sıkı paket yapılı), SBA-11 (kübik yapılı), SBA-12 (üç boyutlu hekzagonal yapılı), SBA-14 (kübik yapılı), SBA-15 (iki boyutlu hekzagonal yapılı), SBA-16 (kübik yapılı) gibi türleri mevcuttur [2,6,7].

Mezogözenekli silika yapılar, homojen yüzeyleri, düzenli ve ayarlanabilir gözenek yapıları, kimyasal modifikasyon kolaylığı, yüksek yüzey alanı ve geniş gözenek hacmi nedeni ile kataliz, kontrollü ilaç salınımı ve adsorpsiyon gibi pek çok alanda ön plana çıkan ve yapılan çalışmaların odağı olan bir malzeme grubudur. Rumman ve arkadaşları [8], yapmış oldukları çalışmada mezogözenekli silika yapı ile farmasötük atık sulardan adsorpsiyon ile antibiyotik giderimi üzerinde durmuşlardır. Kullandıkları MCM-41 mezoporlu silika yapının adsorpsiyon performansını arttırmak amacı ile yapı amin grupları ile modifiye edilmiş ve elde edilen MCM-41-NH<sub>2</sub> maddesinin adsorpsiyon ile antibiyotik eliminasyon performansı incelenmiştir. Bakay ve arkadaşları [9], yapmış oldukları çalışmada farklı konsantrasyonlardaki pozitif yüklü mezoporlu silika nanoparçacıklarının antibakteriyel fotodinamik terapi uygulaması üzerindeki etkinliğini metisilin dirençli MRSA suşları kullanarak araştırmışlardır. Çalışmada fotoduyarlastırıcı olarak klorin e6 kullanılmış olup pozitif yüklü mezoporlu silika nanoparçacıkları ile uygun sinerjik bir etki yaratıp yaratmayacağı araştırılmıştır. Huang ve arkadaşları ise [10], yaptıkları çalışmada yeni bir adsorbent madde olarak barberry tanin modifiye edilmiş mezogözenekli silika sentezlemiş ve sulu çözeltilerden Au<sup>3+</sup> iyonunun adsorptif geri kazanımı üzerine durmuşlardır. Mezoporlu silika yapıya, birçok metal iyonuna karşı yüksek şelatlama afinitesine sahip, ucuz ve her yerde bulunan doğal bir biyopolimer olarak bilinen tanin modifiye edilerek Au<sup>3+</sup> iyonuna karşı adsorpsiyon kapasitesi artırılması hedeflenmiştir. Wang ve arkadaşlarının [11] yapmış olduğu çalışmada poli(amidoamin) (PAMAM) ile modifiye edilmiş mezoporlu silika yapı (MSNP) mukoadhezif ilaç dağıtım sistemleri olarak hazırlanmış ve mesane kanseri tedavisi amaçlı kullanımı araştırılmıştır. Bir antikanser ilacı olan doksorubisin (Dox), intravezikal tedavi için Dox yüklü nanopartiküller oluşturmak üzere PAMAM modifiye MSNP'lerin çekirdeğinde kapsüllenmiştir ve ilaç yükleme kapasitesi ve salım profilleri araştırılmış ve potansiyel mesane kanseri tedavisi için Dox yüklü PAMAM ile modifiye edilmiş MSNP'lerin mukoadhezif kapasitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Karvan ve arkadaşları ise [12] yaptıkları çalışmada sıcak gazlardan kükürt gidermek amacıyla, silisyum oksit içeren mezo-gözenekli MCM-41'e CuO yükleyerek sorbent hazırlamış ve hazırlanan sorbentin kükürt giderme özelliklerini incelemiştirler.

Yapılan çalışmalar da göz önüne alındığında amorf yapılı, mezogözenekli MCM-41, SBA-15 gibi silika malzemeler, kristal yapıya sahip zeolit gibi malzemelerden daha yüksek yüzey

alanına ve daha geniş kanal açıklıklarına sahip olduklarından, bu malzemelerin özellikle taşınım ve adsorpsiyon gibi alanlarda kullanılmaları ve kullanım alanlarına yönelik özelliklerinin geliştirilmeleri amacıyla yapılarına farklı fonksiyonelleştirme gruplarının bağlanması ile modifikasyonları önem kazanan konulardır [12]. Tüm bunların ışığında bu çalışmada ise çeşitli alanlarda kullanılacak bir mezoporlu silika yapı elde edilmesi amacı ile düzenli bir mezogözenekli yapı olarak MCM-41 ilk olarak aminopropil ile fonksiyonelleştirilmiş (APMCM41) ve ardından benzen halkasına bağlı üç hidroksil fonksiyonel grubu içeren bir fenol olan pirogallol molekülü, aminopropil ile fonksiyonelleştirilmiş MCM-41 nanoparçacıklarına başarılı bir şekilde immobilize edilmiştir. Ardından elde edilen pirogallol modifiye MCM-41 mezoporlu silika (APMCM41-Py NP) malzemesi FTIR, BET ve TGA analizleri ile karakterize edilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyaller

Çalışmada tetraetil etoksi silan (TEOS), heksadesil trimetil amonyum bromür (CTAB), sodyum hidroksit (NaOH), amonyak (NH<sub>3</sub>), sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), aminopropil trimetoksisilan (APTES), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), hidroklorik asit (HCl) kimyasalları kullanılmıştır. Tüm kimyasallar Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Tüm kimyasallar reaktan saflığına sahiptir ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

### 2.2. Küresel MCM41 ve APMCM41 Silika Malzemesinin Sentezi

Sentezlenen yapıdaki değişiklikleri karşılaştırmak amacıyla MCM-41 mezogözenekli silika nanoparçacıkları sentezlendi. Tipik olarak 100 nm boyutunda küresel silika nanopartiküller, şu karışım ile sentezlendi; 1TEOS:0.12CTAB:0.31NaOH:1190H<sub>2</sub>O:1 g (2.244 mmol) CTAB, 7 mL (7 mmol) 1 M NaOH ve 480 g (mL) H<sub>2</sub>O (26.67 mol) 80 °C'ye ısıtıldı. Karışım solüsyonu 550 rpm'de karıştırıldı. Bu çözeltinin doğal pH'ı yaklaşık 12.3'tür. Daha sonra karışıma 4.67 g TEOS (22.4 mmol) damla damla ilave edildi. 3 dakika sonra beyaz çökeltilerin oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. 80 °C'de 2 saat boyunca karıştırmaya devam edildi. Karıştırma sonunda ürün henüz sıcakken süzüldü. Ardından iki kez su ve ardından metanol ile yıkandı. Yıkama katı çökelti, 90°C'de 24 saat boyunca bir vakumlu fırında kurutuldu. Yüzey aktif madde ile doldurulmuş gözeneklere sahip malzeme asit ekstraksiyonu ile temizlendi: 100 mL etanol içinde 1 mL konsantre HCl eklenmiştir. 1 g çökelti karıştırılarak 60°C'de 6 saat işlendi. Yüzey aktif madde içeriğinden ayrılan malzeme süzüldü ve su ve ardından metanol ile yıkandı. Bu yıkama işlemi de iki kez tekrarlandı. Vakum fırınında 24 saat kurutulduktan sonra MCM-41 nanoparçacıkları sentezlenmiş oldu.

Beraber kondenzasyon ile sentezlenen amin fonksiyonelli MCM-41 (APMCM41) nanopartiküller için karışım olarak molar oranlar şu şekildedir; 1TEOS:0.12CTAB:0.13APTES:0.30NaOH:595.22H<sub>2</sub>O: 2 g (5.49 mmol) CTAB, 7 mL (14 mmol) 2 M NaOH ve 480 g (mL) H<sub>2</sub>O (26.67 mmol) 80 °C'de 30 dakika ısıtıldı. 550 rpm'de karıştırılan çözeltinin doğal pH'ı 12,3 civarındadır. Bu berrak çözeltiliye aynı anda ve hızda, damla damla veya enjeksiyon yoluyla 9.329 g TEOS (44.8 mmol) ve 1.272 g APTES (5.75 mmol) eklendi. 3 dakika sonra beyaz katılar oluşmaya başladı. 80 °C'de 2 saat boyunca karıştırmaya devam edildi. Daha sonra reaksiyon süspansiyonu sıcakken süzüldü. İki kez su ile ve ardından 2-3 kez metanol ile yıkandı. Çökelti vakumlu fırında 90 °C'de 24 saat kurutuldu. Yüzey aktif madde molekülleri ile doldurulmuş gözeneklere sahip malzeme asit ekstraksiyonu

ile temizlendi: 100 mL etanol içinde 1 mL konsantre HCl eklenmiştir. 1 g çökelti karıştırılarak 60°C'de 6 saat işlendi. Yüzey aktif madde içeriğinden ayrılan malzeme süzüldü. Su ve ardından metanol ile yıkandı. Bu yıkama işlemi de iki kez tekrarlandı. Vakum etüvünde 24 saat kurutulduktan sonra APMCM41 nanopartikülleri içeren amin fonksiyonel grubu sentezlendi.

### 2.3. Pirogallol Polimer Jel Bağlı APMCM41 Kompozitlerin Sentezi

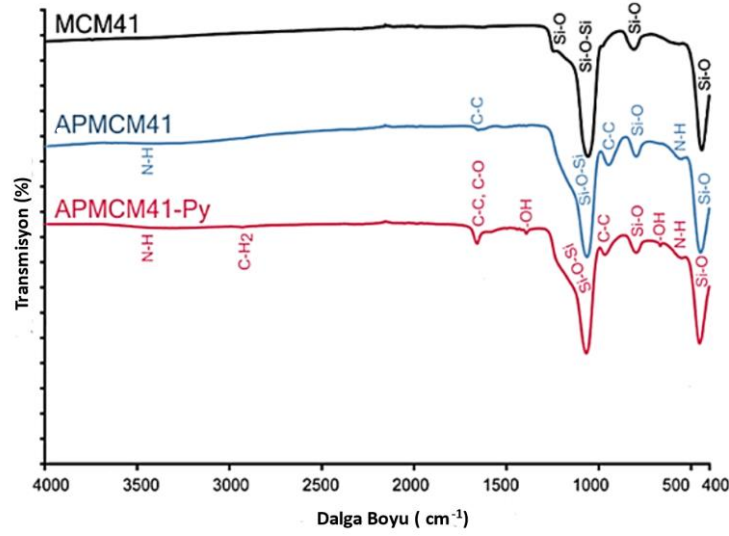
8 g pirogallol 200 mL distile su içinde çözüldü. 10 mL konsantre NH<sub>3</sub> yavaş yavaş eklendi. Bu arada, sıcaklık 80 °C'ye yükseltildi. Daha sonra çözeltiliye damla damla 8 g %37 (a/a) formaldehit eklendi. Kapalı bir reaksiyon kabında 24 saat karıştırıldı. Çözeltiyi seyrelttikten sonra katı madde süzüldü. Çökelti bolca distile su ile yıkandı ve gece boyunca 60°C'de normal bir fırında kurumaya bırakıldı [13]. Klorometillenmiş pirogallaol polimeri elde etmek için yavaş yavaş 10 mL konsantre HCl ilave edildi. 6 mL %37 formaldehit 70 °C'de 12 saat karıştırıldı. Daha sonra klorometillenmiş pirogallol polimeri süzüldü ve saf su ile yıkandı. 6 gram 3-aminopropil işlevselleştirilmiş mezoporlu silika APMCM41, 3 gram klorometillenmiş polimer ve 2 gram Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 50 mL DMF içinde 60°C'de 24 saat karıştırıldı. Son olarak, pirogallol ile sınırlı APMCM41 (APMCM41-Py) süzüldü. Filtre kağıdı üzerindeki madde, doğal pH değerine ulaşmak için bolca distile su ile yıkandı. Normal fırında 60°C'de 24 saat kurumaya bırakıldı [14].

### 2.4. Karakterizasyon

FTIR spektrumları, ATR modunda çalıştırılarak 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte ortalama 10 tarama yapan Perkin Elmer Spektrum İki spektrofotometre ile elde edildi. Termal bozunma çalışmaları, bir NETZSCH-STA 449F1 kullanılarak nitrojen gazı atmosferi altında 10 °C/dk'lık bir yükselme hızında, 40-900 °C sıcaklık aralığında bir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> potasında yaklaşık 20 mg numune ile gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi ölçümleri, 0.1-0.4 gram arasında kuru numuneler kullanılarak Micromeritics FlowSorb 2300 dinamik sorpsiyon yüzey alanı analizörü ile belirlendi. Sonuçlar, 77 K'de nitrojen adsorpsiyon izoterminden çıkarıldı ve BET denkleminde hesaplandı.

### 3. Deneysel Sonuçlar

Yapılan sentez işlemleri sonucunda elde edilen APMCM41-Py malzemesi FTIR, BET ve TGA analizleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen MCM41, APMCM41, APMCM41-Py maddelerinin FTIR spektrumları Şekil 1'de gösterilmiştir. Tablo 2'de, MCM41, APMCM41, APMCM41-Py maddelerinin önemli titreşim modları verilmiştir. MCM41 spektrumunda 3000-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında -OH karakteristik titreşim modunu temsil eden çok düz görünüme bakarak yapıdaki nemin düşük olduğu söylenebilir [15]. APMCM41 spektrumunda amino propil gruplarının silika yapısına bağlanması ile -N-H ve -C-H<sub>2</sub> titreşimlerinin katkısı ile pikler daha belirgin hale gelmiş ve 3403 cm<sup>-1</sup> bölgesinde yeni bir bant oluşmuştur. Pirogallolün yapıya bağlanması ile spektrumda baskın olarak -C-H<sub>2</sub> titreşim modu ortaya çıkmış ve APMCM41-Py spektrumlarında 2931 cm<sup>-1</sup> bandı olarak gösterilmiştir.



**Şekil 1.** MCM41, APMCM41, APMCM41-Py ve Au(III) tarafından adsorbe edilen APMCM41-Py NP'lerin FTIR spektrumları.

Her bir bağlanmanın etkisi, tüm spektrumlarda 400-2000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında açıkça görülmektedir. Yapının çoğunlukla silikon oksit moleküllerine dayalı olduğu spektrumdaki güçlü bantlardan görülebilir. Amino propil bağlanmasının bir sonucu olarak, Tablo 2'deki APMCM41 sütunundaki 2 ve 11 bantları, N-H bağının çeşitli titreşim modlarıdır. 1116-1240  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde oluşan zayıf ve geniş 7. bant ile 1092  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısına kayan 6. bant arasındaki bağda titreşim moduna katkıda bulunur [16]. Ayrıca yapıdaki C-C bağının artması, 4 ve 9 bantlarının oluşması ile temsil edilmektedir. Benzen grubuna bağlı üç -OH fonksiyonel grubunu içeren pirogallol molekülünün yapıya bağlanmasının etkisi, APMCM41-Py spektrumunun ilgili bölgelerinde açıkça görülmektedir. Yeni oluşturulan bantlar 3 ve 8, -OH fonksiyonel gruplarının farklı titreşim modlarıdır. Bunun dışında, C-O titreşim modunun katkısı nedeniyle 9 bantının yoğunluğu artmıştır. Bu sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalarla da uyumludur [17–19].

**Tablo 2.** MCM41, APMCM41, APMCM41-Py spektrum pikleri.

IR pikleri	NP bağları ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>			Türü <sup>b</sup>	Kaynaklar
	MCM41	APMCM41	APMCM41-Py		
1	439	447	451	$t(\text{Si-O})$	[16]
2	-	555	550	$d_{ip}(\text{N-H})$	[15]
3	-	-	664	$dip(\text{O-H})$	[20]
4	807	795	793	$\nu(\text{Si-O})$	[21]
5	-	944	965	$\nu(\text{C-O})$ metilol, $\nu(\text{CC})$	[20]
6	1057	1092	1065	$\nu(\text{Si-O-Si}), \nu(\text{Si-C})$	[16]
7	1235	-	-	$d_{ip}(\text{Si-O})$	[22]
8	-	-	1389	$d_{ip}(\text{O-H})$ fenol	[23]
9	-	1647	1656	$\nu(\text{C-C})$	[24]
10	-	-	2931	$\nu(\text{CH})$	[25]
11	-	3403	3313	$\nu(\text{NH})$	[26]

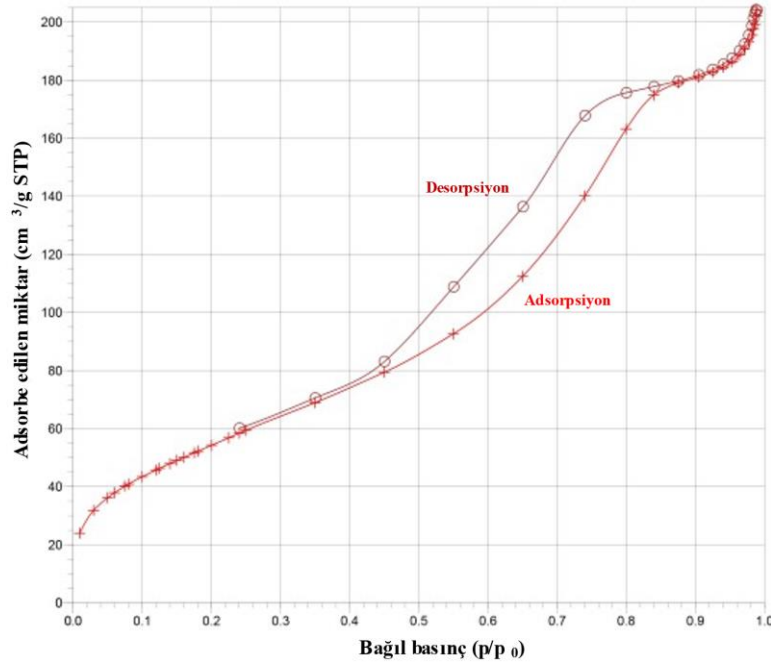
<sup>a</sup>Tahmini belirsizlik =  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$

<sup>b</sup> $\nu$  = esneme, d = deformasyon, ip = düzlemde, op = düzlem dışı, t = burulma. IR yoğunluklarına ve frekanslarına katkı, en yüksekte en düşüğe yazılmıştır.

Üretilen MCM41, APMCM41, APMCM41-Py malzemelerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutunun belirlenmesi amacıyla BET analizi yapılmıştır. Analiz için Nitrojen gazı kullanılmıştır. Malzemelerin yüzey alanı Brunauer–Emmett–Teller (BET) metodu ile ölçülürken, gözenek hacmi ve gözenek boyutu Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metoduna uygun şekilde ölçülmüştür. Üretilen malzemelerin BET yüzey alanı ve BJH gözenek hacmi ile gözenek boyutu Tablo 3’te verilmiştir.

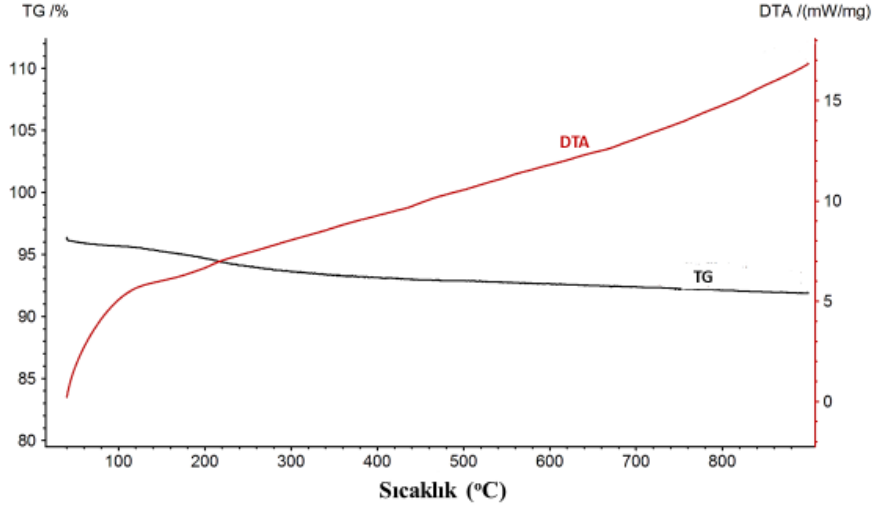
**Tablo 3.** Üretilen malzemelerin BET analizi sonuçları

Malzeme	BET Yüzey Alanı	BJH Gözenek Hacmi	BJH Gözenek Boyutu
MCM41	1.233,0267 m <sup>2</sup> /g	0,268237 cm <sup>3</sup> /g	3,7092 nm
APMCM41	135,7039 m <sup>2</sup> /g	0,069069 cm <sup>3</sup> /g	8,1335 nm
APMCM41-Py	205,4292 m <sup>2</sup> /g	0,330414 cm <sup>3</sup> /g	6,1331 nm



**Şekil 2.** APMCM41-Py'nin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Tablo 3’te görüldüğü gibi elde edilen APMCM41-Py’nin toplam yüzey alanı 205,42 m<sup>2</sup>/g’dir. Gözenek boyutu ise 6,13 nm’dir. MCM41 yüzey alanı ile diğer APMCM41 ve APMCM41-Py yüzey alanları ile karşılaştırıldığında yüzey alanının büyük oranda düşmesi porların ya bir miktarının ya da tamamen tıkanıp yapılabılır. APMCM41 ile APMCM41-Py yüzey alanları karşılaştırıldığında ise yüzey alanında Py polimerinin gözenekli yapısının katkısı ile artış gözlemlenmiştir. Benzer durumlar gözenek hacmindeki değişimlerde de gözlemlenmektedir. Mezogözenekli yapıların genellikle boyutları 2 nm ile 50 nm aralığında tanımlanmaktadır. Bu durumda APMCM41-Py malzemesinin mezogözenekli bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. APMCM41-Py mezoporlu silika malzemenin IUPAC sınıflandırmasına göre tip 4 izotermine uyduğu tespit edilmiştir [27]. Bununla birlikte, APMCM41-Py nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Şekil 2) dar ağız ve balon tipi gözeneklerin bir göstergesi olan H2 tipi histerezis içerir [27,28].



Şekil 3. APMCM41-Py'nin TG analizi

APMCM41-Py mezogözenekli silika yapının termal stabilitesi, 40/10 K/dk ısıtma hızında bir nitrojen akışında, 6,924 miligramlık toz halinde numune kullanılarak termogravimetik analiz (TGA) ile araştırıldı. Şekil 3'te analiz sonucu çıkan TG (%) - sıcaklık grafiği verilmiştir. TGA eğrileri termodiferansiyel eğrilerdeki ekzotermik tepe noktalarına denk gelecek şekilde üç bölüme ayrılmıştır. İlk aşama 40-120 °C aralığıdır ve nemin ortadan kaldırılmasına karşılık gelen yaklaşık %1'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. İkinci aşama, 120-300°C'lik bozunma sıcaklığı aralığında %3 kütle kaybı vardır, bu kayıp moleküller arası bağın kısmen bozulması ile gerçekleşmiş olabilir. Üçüncü aşama, 300-900°C sıcaklık aralığında gerçekleşir ve molekül içi kuvvetlerin parçalanmasından kaynaklanıyor olabilmektedir [29]. Bu aşamada kütle kaybı %5'tir.

#### 4. Sonuçlar ve Tartışma

Kataliz, kontrollü ilaç salınımı ve adsorpsiyon gibi pek çok alanda ön plana çıkan mezogözenekli silika yapılar, homojen yüzeyleri, düzenli ve ayarlanabilir gözenek yapıları, kimyasal modifikasyon kolaylığı, yüksek yüzey alanı ve geniş gözenek hacmi gibi üstün özelliklerinden dolayı yapılan çalışmaların odağı olan bir malzeme grubudur. Bu çalışmada en sık kullanılan mezogözenekli silika yapılardan olan MCM-41 ilk olarak aminopropil ile fonksiyonelleştirilmiş (APMCM41) ve ardından benzen halkasına bağlı üç hidroksil fonksiyonel grubu içeren bir fenol olan pirogallol molekülü, aminopropil ile fonksiyonelleştirilmiş MCM-41 nanoparçacıklarına başarılı bir şekilde immobilize edilmiştir. Ardından elde edilen pirogallol modifiye MCM-41 mezoporlu silika (APMCM41-Py) malzemesi FTIR analizi ile karakterize edilmiş ve hem mezoporlu silika yapının başarı ile sentezlendiği hem de ilk olarak aminopropil ve ardından pirogallol yapısının yapıya başarı ile bağlandığı tespit edilmiştir. Yapılan BET analizi sonucunda APMCM41-Py'nin toplam yüzey alanının 205,42 m<sup>2</sup>/g olduğu ve ortalama gözenek boyutunun ise 6,13 nm olduğu görülmüştür. Mezogözenekli yapıların genellikle boyutları 2 nm ile 50 nm aralığında olduğu göz önüne alındığında APMCM41-Py malzemesinin mezogözenekli bir yapıya sahip olduğu söylenebilmektedir. Bununla birlikte bu sonuçlardan mezogözenekli silika yapının geniş bir yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. APMCM41-Py mezoporlu silika malzemenin IUPAC sınıflandırmasına göre tip 4 izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, APMCM41-Py nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Şekil 2) dar ağız ve balon tipi

gözeneklerin bir göstergesi olan H2 tipi histerezis içermektedir. Bununla birlikte 900°C sıcaklık seviyelerine kadar yapılan termal analizlerde toplam %5'lik bir kütle kaybının olduğu görülmüştür. Tüm bunların ışığında APMCM41-Py'nin çeşitli alanlarda kullanılabilecek bir mezogözenekli bir yapı olarak başarılı bir şekilde sentezlendiği yapılan tüm karakterizasyon çalışmaları ile belirlenmiştir.

## Kaynaklar

- [1] M. Hasanzadeh, N. Shadjou, M. Eskandani, M. de la Guardia, Mesoporous silica-based materials for use in electrochemical enzyme nanobiosensors, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 40 (2012) 106–118.
- [2] J.A.S. Costa, R.A. de Jesus, D.O. Santos, J.F. Mano, L.P.C. Romão, C.M. Paranhos, Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 291 (2020) 109698.
- [3] J.S. Kresge, A. C., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature.* 359 (1992) 710–712.
- [4] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834–10843.
- [5] G. Øye, J. Sjöblom, M. Stöcker, Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range, *Adv. Colloid Interface Sci.* 89–90 (2001) 439–466.
- [6] M. Pérez-Mendoza, J. Gonzalez, P.A. Wright, N.A. Seaton, Structure of the mesoporous silica SBA-2, determined by a percolation analysis of adsorption, *Langmuir.* 20 (2004) 9856–9860.
- [7] A. Sayari, S. Hamoudi, Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3151–3168.
- [8] G. Abu Rumman, T.J. Al-Musawi, M. Sillanpaa, D. Balarak, Adsorption performance of an amine-functionalized MCM-41 mesoporous silica nanoparticle system for ciprofloxacin removal, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 16 (2021) 100536.
- [9] E. Bakay, D. Şen Karaman, N. Topaloğlu, Farklı Konsantrasyonlardaki Mezoporlu Silika Nanoparçacıklarının Antibakteriyel Fotodinamik Terapiye Etkisi, 2019 Med. Technol. Congr. (2019) 590–593.
- [10] X. Huang, Y. Wang, X. Liao, B. Shi, Adsorptive recovery of Au<sup>3+</sup> from aqueous solutions using bayberry tannin-immobilized mesoporous silica, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 793–798.
- [11] B. Wang, K. Zhang, J. Wang, R. Zhao, Q. Zhang, X. Kong, Poly(amidoamine)-modified mesoporous silica nanoparticles as a mucoadhesive drug delivery system for potential bladder cancer therapy, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 189 (2020) 110832.
- [12] O. Karvan, H. Atakül, Mezo-gözenekli MCM-41'in sıcak gazlardan kükürt giderme



- sorbentlerinde inert taşıyıcı olarak kullanılması, *İTÜ Derg. D Mühendislik.* (2009) 69–79.
- [13] M. Can, E. Bulut, M. Özacar, Reduction of palladium onto pyrogallol-derived nano-resin and its mechanism, *Chem. Eng. J.* 275 (2015) 322–330.
- [14] M. Gurung, B.B. Adhikari, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, K. Inoue, S. Alam, N-aminoguanidine modified persimmon tannin: A new sustainable material for selective adsorption, preconcentration and recovery of precious metals from acidic chloride solution, *Bioresour. Technol.* 129 (2013) 108–117.
- [15] L. Zhu, L. Zhou, N. Huang, W. Cui, Z. Liu, K. Xiao, Z. Zhou, Efficient preparation of enantiopure D-phenylalanine through asymmetric resolution using immobilized phenylalanine ammonia-lyase from *rhodotorula glutinis* JN-1 in a recirculating packed-bed reactor, *PLoS One.* 9 (2014) 1–9.
- [16] H. Li, J. Chen, Y. Wan, W. Chai, F. Zhang, Y. Lu, Aqueous medium ullmann reaction over a novel Pd/Ph–Al-MCM-41 as a new route of clean organic synthesis, *Green Chem.* 9 (2007) 273–28.
- [17] S.C.R. Santos, H.A.M. Bacelo, R.A.R. Boaventura, C.M.S. Botelho, Tannin-Adsorbents for Water Decontamination and for the Recovery of Critical Metals: Current State and Future Perspectives, *Biotechnol. J.* 14 (2019) 1–12.
- [18] H.T. Fissaha, W.J. Chung, G.T. Gebremichael, A. Rajkamal, H. Kim, K.J. Parohinog, G.M. Nisola, Selective and sustainable recovery of Au<sup>3+</sup> through complexation-reduction capture and mechano-assisted release by thermo-responsive poly(N-isopropylacrylamide-co-15-thiacrown-4 ether)@SiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Chem. Eng. J.* 431 (2022) 133698.
- [19] Fahmiati, A. Armid, Suyanta, Nuryono, Adsorption of Au(III) on diethylenetriamine-functionalized silica coated on iron sand magnetic material, *AIP Conf. Proc.* 2237 (2020).
- [20] M. Can, E. Bulut, M. Özacar, Synthesis and characterization of pyrogallol-formaldehyde nano resin and its usage as an adsorbent, *J. Chem. Eng. Data.* 57 (2012) 2710–2717.
- [21] S.F. Wang, F. Gu, M.K. Lü, Sonochemical synthesis of hollow PbS nanospheres, *Langmuir.* 22 (2006) 398–401.
- [22] C. Huo, J. Ouyang, H. Yang, CuO nanoparticles encapsulated inside Al-MCM-41 mesoporous materials via direct synthetic route, *Sci. Rep.* 4 (2015).
- [23] R. Fan, H. Min, X. Hong, Q. Yi, W. Liu, Q. Zhang, Z. Luo, Plant tannin immobilized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> microspheres: A novel and green magnetic bio-sorbent with superior adsorption capacities for gold and palladium, *J. Hazard. Mater.* 364 (2019) 780–790.
- [24] M. Can, M. Sayin, M. Imamoğlu, Adsorption of Pd(II) and Au(III) ions by commercial tris(2- aminoethyl) amine polystyrene polymer beads, *J. Chem. Eng. Data.* 66 (2021) 1132–1143.
- [25] S. Selvaraj, P. Rajkumar, K. Thirunavukkarasu, S. Gunasekaran, S. Kumaresan, Vibrational (FT-IR and FT-Raman), electronic (UV–vis) and quantum chemical investigations on pyrogallol: A study on benzenetriol dimers, *Vib. Spectrosc.* 95 (2018) 16–22.

- [26] A. Afraz, A. Hajian, Z. Niknam, E. Mosayebi, A. Yusefi, M. Sillanpää, Amin-functionalized magnetic-silica core-shell nanoparticles for removal of Hg<sup>2+</sup> from aqueous solution, *J. Dispers. Sci. Technol.* 38 (2017).
- [27] T.S. Sing, K. S. W., D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603–619.
- [28] M. Can, M. Doğan, M. İmamoğlu, M. Arslan, Au (III) uptake by triazine polyamine polymers: Mechanism, kinetic and equilibrium studies, *React. Funct. Polym.* 109 (2016) 151–161.
- [29] N. Akter, M.A. Hossain, M.J. Hassan, M.K. Amin, M. Elias, M.M. Rahman, A.M. Asiri, I.A. Siddiquey, M.A. Hasnat, Amine modified tannin gel for adsorptive removal of Brilliant Green dye, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 1231–1241.