

**ARSENİK VE SELENYUM İYONLARININ  
ADSORPSİYONUNDA ANYON DEĞİŞTİRİCİ POLİMERİK  
ADSORBENTLERİN KULLANIMI**

**THE USE OF ANION EXCHANGE POLYMERIC  
ADSORBENTS IN THE ADSORPTION OF ARSENIC AND  
SELENIUM IONS**

**BERK KUTLU**

**PROF. DR. CENGİZ KAVAKLI**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

Yüksek Lisans olarak hazırlanmıştır.

2022



## ÖZET

# ARSENİK VE SELENYUM İYONLARININ ADSORPSİYONUNDA ANYON DEĞİŞTİRİCİ POLİMERİK ADSORBENTLERİN KULLANIMI

**Berk KUTLU**

**Yüksek lisans, Kimya Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI**

**Haziran 2022, 92 Sayfa**

Bu tez çalışmasında, anyon değiştirme özelliği olan N,N-dimetiletilediamin molekülleri ile modifiye edilmiş polistiren (DMEDA-m-CMS), sulu sistemden As(V) ve Se(VI) iyonları için etkili bir adsorbent olarak incelenmiştir. Anyon değiştirici adsorbent malzemenin yapısal ve morfolojik özellikleri, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak analiz edilmiştir. As(V) ve Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, girişim yapan iyonlar ve iyonik şiddetin etkileri kesikli adsorpsiyon deneyleri ile sistematik olarak incelenmiştir. As(V) ve Se(VI) iyonlarının DMEDA-m-CMS adsorbent üzerine adsorpsiyonunun hızlı olduğu ve adsorpsiyon dengesine ulaşmak için 60 dakikanın gerekli olduğu tespit edilmiştir. As(V) ve Se(VI) iyonları için pH 4.00'ün optimum olduğu ve adsorbentin bu iyonları adsorplama özelliğinin çözelti pH'sından bağımsız olduğu gözlenmiştir. As(V) ve Se(VI) iyonları için elde edilen deneysel adsorpsiyon verilerinin, Langmuir izoterm modeli ile daha iyi uyumlu

olduğu belirlenmiştir. As(V) ve Se(VI) iyonları için Langmuir izoterm verilerinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 114,93 ve 78,12 mg/g polimer olarak bulunmuştur. As(V) ve Se(VI) iyonları için elde edilen deneysel adsorpsiyon kinetik verileri, sözde ikinci derece modeli ile iyi uyum sağlamıştır. As ve Se(IV) adsorpsiyonunu,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{Cl}^-$  gibi tek yüklü iyonların etkilemediği gözlenmiştir. Ancak,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{PO}_4^{3-}$  gibi çok yüklü iyonların adsorpsiyonu etkilediği gözlenmiştir. DMEDA-m-CMS adsorbenti, %95'in üzerinde bir desorpsiyon verimi ile %3  $\text{HNO}_3$  kullanılarak etkili bir şekilde rejenere edilebilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlardan, DMEDA-m-CMS adsorbentinin As(V) ve Se(VI) iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılması için uygulanabilir olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** N,N-dimetiletildiamin, polistiren, arsenik adsorpsiyonu, selenyum adsorpsiyonu.

## **ABSTRACT**

# **THE USE OF ANION EXCHANGE POLYMERIC ADSORBENTS IN THE ADSORPTION OF ARSENIC AND SELENIUM IONS**

**Berk KUTLU**

**Master of Science, Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI**

**June 2022,92 pages**

In this thesis, polystyrene modified with N,N-dimethyleneethylenediamine molecules (DMEDA-m-CMS) with anion exchange properties was investigated as an effective adsorbent for As(V) and Se(VI) ions from the aqueous system. The structural and morphological properties of the anion exchange adsorbent material were analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The effects of pH, contact time, initial concentration, interfering ions and ionic strength on the adsorption of As(V) and Se(VI) ions were systematically investigated by batch adsorption experiments. It has been determined that the adsorption of As(V) and Se(VI) ions on DMEDA-m-CMS adsorbent is fast and 60 minutes is required to reach the adsorption equilibrium. It has been observed that pH 4.00 is optimum for As(V) and Se(VI) ions, and the adsorbent's ability to adsorb these ions is independent of the solution pH. It was determined that the experimental adsorption data obtained for As(V) and Se(VI) ions were in better agreement with the Langmuir isotherm model. The Maximum adsorption capacities from Langmuir isotherm data for As(V) and Se(VI) ions were found to be 114,93 and 78,12 mg/g polymer, respectively. The experimental adsorption kinetic data obtained for As(V)

and Se(VI) ions were in good agreement with the pseudo-second order model. It was observed that mono-charged ions such as  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$  did not affect the adsorption of As and Se(VI). However, highly charged ions such as  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  were observed to affect the adsorption. DMEDA-m-CMS adsorbent could be effectively regenerated using 3%  $\text{HNO}_3$ , with a desorption efficiency of over 95%. From the results obtained in this study, it was determined that DMEDA-m-CMS adsorbent is applicable for the removal of As(V) and Se(VI) ions from the aqueous medium.

**Keywords:** N,N-dimethylethylenediamine, polystyrene, arsenic adsorption, selenium adsorption.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez araştırmalarım boyunca maddi, manevi ve tecrübesiyle bana yol gösteren tez danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Cengiz Kavaklı'ya teşekkürlerimi sunarım.

Değerli bilgisi, içtenliği ve yardımları için değerli hocam Dr. Serhad Tilki'ye teşekkür ederim.

Bilimsel bakış açısı ve vizyonuyla beni hayata hazırlayan Sn. Mehmet Tekin Şensoy'a sonsuz teşekkür ederim.

Hem arkadaşlığı hem de yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini hissettiğim Celal Eray Draz'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca desteğini esirgemeyen sevgili annem ve babam, Yasemen Kutlu ve Ganim Kutlu'ya teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER .....	xiii
KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. ARSENİK.....	3
2.2. SELENYUM.....	4
2.3. SUDAN AĞIR METAL UZAKLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ.....	5
2.3.1. Kimyasal Çöktürme.....	5
2.3.1.1. Hidroksit Olarak Çöktürme .....	5
2.3.1.2. Sülfür Olarak Çöktürme.....	6
2.3.1.3. Şelatlaştırıcı Çöktürme.....	6
2.3.2. Adsorpsiyon .....	6
2.3.2.1. Aktif Karbon Adsorbentler.....	7
2.3.2.2. Karbon Nanotüp Adsorbentler .....	7
2.3.2.3. Biyoadsorbentler.....	7
2.3.3. Membran Filtrasyon .....	7
2.3.3.1. Ultrafiltrasyon.....	8
2.3.3.2. Ters Ozmoz.....	8
2.3.3.3. Nanofiltrasyon.....	8
2.3.3.4. Elektrodializ .....	8
2.3.4. Koagülasyon ve Flokülasyon.....	8
2.3.5. Suda Yüzdürme .....	9
2.3.6. Elektrokimyasal Yöntem.....	9
2.3.7. İyon Değişirme .....	9
2.3.7.1. İyon Değişirici Malzemelerin Sınıflandırılması .....	9
2.3.7.2. İyon Değişirici Polimerik Adsorbentler .....	10
2.3.7.2.1. Kuvvetli Asidik Katyon Değişiriciler .....	13
2.3.7.2.2. Zayıf Asidik Karboksilik Katyon Değişiriciler.....	14
2.3.7.2.3. Kuvvetli Baz Anyon Değişiriciler .....	14
2.3.7.2.4. Zayıf Baz Anyon Değişiriciler.....	14
2.4. POLİMER MODİFİKASYON TEKNİKLERİ .....	15



2.4.1. Çapraz Bağlanma .....	16
2.4.2. Karışım Hazırlama .....	17
2.4.3. Kompozit Oluşumu.....	17
2.4.4. Aşılama.....	18
2.5. AŞILAMA TEKNİKLERİ .....	18
2.5.1. Kimyasal Yollarla Aşılama Yöntemleri .....	18
2.5.1.1. Serbest Radikaller ile Aşılama Tekniği .....	18
2.5.1.2. Canlı Polimerizasyon ile Aşılama Tekniği.....	19
2.5.1.2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) Tekniği.....	19
2.5.1.2.2. Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transferi (RAFT) Tekniği .....	20
2.5.1.2.3. Nitroksit Aracılı Polimerizasyon (NMP) Tekniği .....	21
2.5.1.3. İyonik Aşılama Tekniği .....	22
2.5.2. Radyasyonla Aşılama Teknikleri.....	23
2.5.2.1. Yüksek Enerjili Radyasyon ile Aşılama .....	23
2.5.2.2. İyonik Radikaller ile Aşılama.....	24
2.5.3. Fotokimyasal Aşılama .....	25
2.5.4. Plazma Radyasyonu ile Aşılama .....	26
2.5.5. Enzimatik Aşılama.....	26
2.6. ARSENİK VE SELENYUM ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	26
2.7. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ .....	37
2.7.1. Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi.....	37
2.7.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi .....	38
2.7.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	38
2.7.4. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi (EDX).....	39
2.7.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS).....	40
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	42
3.1. TEZDE KULLANILAN KİMYASALLAR .....	42
3.2. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS (DMEDA-M-CMS) PARTİKÜLLERİN HAZIRLANMASI.....	43
3.3. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARINDA KULLANILAN ARSENİK VE SELENYUM ÖRNEKLERİNİN HAZIRLANMASI .....	43
3.4. DMEDA-M-CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN AS(V) VE SE(VI) ADSORPSİYONU .....	43
3.4.1. As(V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi.....	43
3.4.2. As (V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği .....	44
3.4.3. As(V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi .....	45
3.4.4. As(V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Girişim Yapan Anyonların incelenmesi ...	46
3.4.5. As(V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisinin İncelenmesi .....	47
3.4.6. As (V) ve Se(VI) İyonlarının Desorpsiyon Çalışmaları .....	47
3.4.7. As(V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Çeşme Suyu Ortamının Etkisinin İncelenmesi .....	47
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	49

4.1. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS PARTİKÜLLERİN (DMEDA-M-CMS) HAZIRLANMASI .....	49
4.2. DMEDA-M-CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN AS(V) ADSORPSİYONU .....	49
4.2.1. As(V) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi .....	50
4.2.2. As (V) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği .....	51
4.2.3. As (V) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi .....	55
4.2.4. As(V) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi .....	56
4.2.5. As(V) Adsorpsiyonuna Girişim Etkileri .....	57
4.2.5.1 Anyon Etkisi .....	57
4.2.5.2. İyonik Şiddetin Etkisi .....	58
4.2.6. Çeşme Suyu Ortamında As(V) İyonlarının Adsorpsiyonu .....	59
4.2.7. As(V) İyonları İçin Desorpsiyon Çalışması .....	60
4.2.8. DMEDA ile Modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) Adsorpsiyon Kapasitesinin Literatürle Karşılaştırılması .....	61
4.3. DMEDA-M-CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN SE (VI) ADSORPSİYONU .....	61
4.3.1. Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi .....	61
4.3.2. Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği .....	63
4.3.3. Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi .....	67
4.3.4. Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi .....	68
4.3.5. Se(VI) Adsorpsiyonuna Girişim Etkileri .....	69
4.3.5.1. Se(VI) Adsorpsiyonuna Anyon Etkisi .....	69
4.3.5.2. Se(VI) Adsorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi .....	70
4.3.6. Çeşme Suyu Ortamında Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonu .....	71
4.3.7. Se(VI) İyonları İçin Desorpsiyon Çalışması .....	72
4.3.8. DMEDA ile Modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) Adsorpsiyon Kapasitesinin Literatürle Karşılaştırılması .....	73
4.4. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI .....	74
4.4.1. FT-IR Çalışmaları .....	74
4.4.2. SEM Analizleri .....	75
4.4.3. XPS Analizleri .....	77
4.4.4. Elemental Analiz Sonuçları .....	80
5. SONUÇLAR .....	82
KAYNAKLAR .....	85
ÖZGEÇMİŞ .....	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL 2.1. SUDA BULUNAN ARSENİK FORMLARI.....	4
ŞEKİL 2.2. İYON DEĞİŞTİRİCİ MALZEMELERİN SINIFLANDIRILMASI [45].....	10
ŞEKİL 2.3. KONDENZASYON POLİMERİZASYONU VE AMİN GRUPLARI İLE MODİFİKASYON İŞLEMİ İLE ZAYIF VE KUVVETLİ BAZ ANYON DEĞİŞTİRİCİ ELDESİ. ....	13
ŞEKİL 2.4. MOLEKÜLLER ARASI(I) VE MOLEKÜL İÇİ (II) ÇAPRAZ BAĞLANMA.....	17
ŞEKİL 2.5. YÜZEYE AŞILAMA (A) VE YÜZEYDEN AŞILAMA (B) .....	18
ŞEKİL 2.6. REDOKS REAKSİYONU KULLANILARAK ÜRETİLEN SERBEST RADİKALLER [48].....	19
ŞEKİL 2.7. ATRP DENGESİ [52] [53].....	20
ŞEKİL 2.8. SI-TERSİNİR RAFT YÖNTEMİYLE HOMO-POLİ (STİREN) YAPILARIN HAZIRLANMASI [56]. ....	21
ŞEKİL 2.9. NİTROKSİT ARACILI POLİMERİZASYONDA AKTİVASYON-DEAKTİVASYON DENGESİ. İKİ BİLEŞENLİ BAŞLATMA SİSTEMİ (A) VE TEK BİLEŞENLİ BAŞLATMA SİSTEMİ (B) [58] [57]. ....	22
ŞEKİL 2.10. KATYONİK MEKANİZMAYA ÖRNEK [47]. ....	22
ŞEKİL 2.11. ANYONİK MEKANİZMAYA ÖRNEK [47]. ....	23
ŞEKİL 2.12. ÖN İŞİNLAMA İLE AŞILAMA [47] . ....	23
ŞEKİL 2.13. PEROKSİDASYON İLE AŞILAMA [47] . ....	24
ŞEKİL 2.14. BİRLİKTE İŞİNLAMA İLE AŞILAMA [47] . ....	24
ŞEKİL 2.15. YOL I. OMURGADAN BAŞLATILAN KATYONİK AŞILAMA REAKSİYON MEKANİZMASI. YOL II. MONOMER ARACILIĞIYLA BAŞLATILAN KATYONİK AŞILAMA REAKSİYON MEKANİZMASI [47]. ....	25
ŞEKİL 2.16. FOTOKİMYASAL AŞILAMA YÖNTEMİ İÇİN MEKANİZMA [47]. ....	26
ŞEKİL 2.17. CCTS-DBA REÇİNESİ ELDESİ, (1) ÇAPRAZ BAĞLI KİTOSAN ELDESİ, (2) DİAMİNO BENZOİK ASİT İLE TÜREVLENDİRİLMESİ [64].....	27
ŞEKİL 2.18. İNTERKALASYONLU-KATMANLI ÇİFT HİDROKSİT YAPILARININ ARSENAT İYONU ADSORPSİYONU [65]. ....	28
ŞEKİL 2.19. AMİN GRUPLARIYLA FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ AKRİLİK FİBER ELDESİ [67]. ....	29
ŞEKİL 2.20. PATMAC-CTS-BC KULLANILARAK $SeO_4^{2-}$ UZAKLAŞTIRILMASI [69]. ....	29
ŞEKİL 2.21. TEPA FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ-GMA AŞILI SELÜLOZ SENTEZİ [70] . ....	30
ŞEKİL 2.22. SİLİKA STABİLİZE MANYETİK KİTOSAN HİBRİT BONCUKLARIN ELDESİ [74]. ....	31
ŞEKİL 2.23. AMİN FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ SELÜLOZİK ANYON DEĞİŞTİRİCİ ELDESİ [75]. ....	32
ŞEKİL 2.24. AMİN KATKILI AKRİLİK İYON DEĞİŞTİRİCİ LİFLERİN GELİŞTİRİLMESİ [76]. ....	32
ŞEKİL 2.25. POLİ(ALLİLAMİN) AŞILANMIŞ MANYETİK GRAFEN OKSİT (GO) NANOKOMPOZİT YAPILARIN ELDESİ [78]. ....	33
ŞEKİL 2.26. AMİN KÖPRÜLÜ PERİYODİK MEZOGÖZENEKLİ ORGANOSİLİKA(PMO) NANOPARÇACIKLARIN GELİŞTİRİLMESİ [79]. ....	34
ŞEKİL 2.27. ARSENAT VE ASETAT İYONLARININ DEĞİŞİMİ [81]. ....	35
ŞEKİL 2.28. DETA-PS REÇİNESİNİN ELDESİ, As(V) ADSORPSİYONU [85]. ....	37
ŞEKİL 2.29. FT-IR SPEKTROMETRESİNİN BİLEŞENLERİNİN BASİT GÖSTERİMİ. ....	37
ŞEKİL 2.30. X-İŞİNİ FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİSİNİN ŞEMATİK GÖSTERİMİ. ....	38
ŞEKİL 2.31. SEM ÇALIŞMA PRENSİBİ. ....	39
ŞEKİL 2.32. X-İŞİNİ MEYDANA GELİŞİ. ....	39

ŞEKİL 2.33. ICP-MS ŞEMATİK GÖSTERİMİ. ....	41
ŞEKİL 4.1. CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN N,N-DİMETİLETİLENDİAMİN (DMEDA) İLE MODİFİYE EDİLMESİ. .....	49
ŞEKİL 4.2. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN AS(V) İYONLARINI ADSORPSİYONUNA PH'IN ETKİSİ. AS(V): 10 PPM, HACİM: 30 mL, ADSORBENT KÜTLESİ: 20 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	50
ŞEKİL 4.3.A. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN AS(V) İYONLARININ ADSORPSİYONUNA TEMAS SÜRESİNİN ETKİSİ. AS(V): 10 PPM PH: 4,00, HACİM: 100 mL, ADSORBENT KÜTLESİ: 50 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	51
ŞEKİL 4.3.B. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN AS(V) İYONLARININ ADSORPSİYONUNA TEMAS SÜRESİNİN ETKİSİ. AS(V): 50 PPM PH: 4,00, HACİM: 100 mL, ADSORBENT KÜTLESİ: 50 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	52
ŞEKİL 4.4.A. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN AS(V) İÇİN YALANCI BİRİNCİ DERECE KİNETİK GRAFİĞİ. AS(V): 10 PPM PH: 4,00, HACİM: 100 mL, ADSORBENT KÜTLESİ: 50 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	53
ŞEKİL 4.4.B. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN AS(V) İÇİN YALANCI İKİNCİ DERECE KİNETİK GRAFİĞİ. AS(V): 10 PPM PH: 4,00, HACİM: 100 mL, ADSORBENT KÜTLESİ: 50 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	53
ŞEKİL 4.5.A. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN AS(V) İÇİN YALANCI BİRİNCİ DERECE KİNETİK GRAFİĞİ. AS(V): 50 PPM PH: 4,00, HACİM: 100 mL, ADSORBENT KÜTLESİ: 50 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	54
ŞEKİL 4.5.B. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN AS(V) İÇİN YALANCI İKİNCİ DERECE KİNETİK GRAFİĞİ. AS(V): 50 PPM PH: 4,00, HACİM: 100 mL, ADSORBENT KÜTLESİ: 50 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	54
ŞEKİL 4.6. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN AS(V) İYONLARINI ADSORPSİYONUNA BAŞLANGIÇ DERİŞİMİNİN ETKİSİ. PH: 4,00, HACİM: 30 mL, ADSORBENT KÜTLESİ: 20 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	55
ŞEKİL 4.7. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN AS(V) ADSORPSİYONU İÇİN LANGMUIR İZOTERMİ. ....	56
ŞEKİL 4.8. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN AS(V) ADSORPSİYONU İÇİN FREUNDLICH İZOTERMİ. ....	57
ŞEKİL 4.9. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN AS(V) ADSORPSİYONUNDA ANYON ETKİSİ. HACİM: 30 mL, PH: 4,00, ADSORBENT KÜTLESİ: 20 MG, AS(V): 10 PPM, CL <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> VE NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : 100 PPM, ADSORPSİYON SÜRESİ: 24 SAAT, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	58
ŞEKİL 4.10. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN AS(V) ADSORPSİYONUNDA İYONİK ŞİDDETİN ETKİSİ. HACİM: 30 mL, PH: 4,00, ADSORBENT KÜTLESİ: 20 MG, AS(V): 10 PPM, NaCl ÇÖZELTİSİ: 0,1 M; 0,01 M; 0,001 M, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	59

ŞEKİL 4.11. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN ÇEŞME SUYU ORTAMINDA AS(V) ADSORPSİYONU. AS(V): 0,1, 0,5 VE 1,0 PPM, HACİM: 30 mL, PH: 4,00, ADSORBENT KÜTLESİ: 20 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	60
ŞEKİL 4.12. AS(V) ADSORPLAMIŞ DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN DESORPSİYON ÇALIŞMASI. ADSORPSİYON: AS(V): 10 PPM PH: 4,00, HACİM: 30 mL, ADSORBENT KÜTLESİ: 20 MG. DESORPSİYON: %3(V/V) HNO <sub>3</sub> , HACİM: 10 mL, SICAKLIK: 25 °C. ....	60
ŞEKİL 4.13. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN SE(VI) İYONLARINI ADSORPSİYONUNA PH'IN ETKİSİ. SE(VI): 10 PPM, HACİM: 30 mL, ADSORBENT KÜTLESİ: 20 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	62
ŞEKİL 4.14.A. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN SE(VI) İYONLARININ ADSORPSİYONUNA TEMAS SÜRESİNİN ETKİSİ. SE(VI): 10 PPM, HACİM: 100 mL, PH: 4,00, ADSORBENT KÜTLESİ: 50 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	63
ŞEKİL 4.14.B. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN SE(VI) İYONLARININ ADSORPSİYONUNA TEMAS SÜRESİNİN ETKİSİ. SE(VI): 50 PPM, HACİM: 100 mL, PH: 4,00, ADSORBENT KÜTLESİ: 50 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	64
ŞEKİL 4.15.A. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN SE(VI) İÇİN YALANCI BİRİNCİ DERECE KİNETİK GRAFİĞİ. SE(VI): 10 PPM, HACİM: 100 mL, PH: 4,00, ADSORBENT KÜTLESİ: 20 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	65
ŞEKİL 4.15.B. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN SE(VI) İÇİN YALANCI İKİNCİ DERECE KİNETİK GRAFİĞİ. SE(VI): 10 PPM, HACİM: 100 mL, PH: 4,00, ADSORBENT KÜTLESİ: 50 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	65
ŞEKİL 4.16.A. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN SE(VI) İÇİN YALANCI BİRİNCİ DERECE KİNETİK GRAFİĞİ. SE(VI): 50 PPM, HACİM: 100 mL, PH: 4,00, ADSORBENT KÜTLESİ: 50 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	66
ŞEKİL 4.16.B. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN SE(VI) İÇİN YALANCI İKİNCİ DERECE KİNETİK GRAFİĞİ. SE(VI): 50 PPM, HACİM: 100 mL, PH: 4,00, ADSORBENT KÜTLESİ: 50 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	66
ŞEKİL 4.17. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN SE(VI) İYONU ADSORPSİYONUNA BAŞLANGIÇ DERİŞİMİNİN ETKİSİ. SE(VI): 10 PPM, HACİM: 30 mL, PH: 4,00, ADSORBENT KÜTLESİ: 20 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	67
ŞEKİL 4.18. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN SE(VI) ADSORPSİYONU İÇİN LANGMUIR İZOTERMİ. ....	68
ŞEKİL 4.19. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN SE(VI) ADSORPSİYONU İÇİN FREUNDLICH İZOTERMİ. ....	69
ŞEKİL 4.20. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN SE(VI) ADSORPSİYONUNDA ANYON ETKİSİ. SE(VI): 10 PPM, HACİM: 30 mL, PH: 4,00, ADSORBENT KÜTLESİ: 20 MG, Cl <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> VE NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : 100 PPM, ADSORPSİYON SÜRESİ: 24 SAAT, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C. ....	70

ŞEKİL 4.21. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN SE(VI) ADSORPSİYONUNDA İYONİK ŞİDDETİN ETKİSİ. SE(VI): 10 PPM, HACİM: 30 mL, PH:4,00, ADSORBENT KÜTLESİ: 20 MG, NaCl ÇÖZELTİSİ: 0,1 M; 0,01 M; 0,001 M, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM, SICAKLIK: 25 °C.....	71
ŞEKİL 4.22. DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN ÇEŞME SUYU ORTAMINDA SE(VI) ADSORPSİYONU. SE(VI): 0,1, 0,5 VE 1,0 PPM, HACİM: 30 mL, PH:4,00, ADSORBENT KÜTLESİ: 20 MG, ÇALKALAMA HIZI: 200 RPM. SICAKLIK: 25 °C. ....	72
ŞEKİL 4.23. SE(VI) ADSORPLAMIŞ DMEDA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CMS POLİMERİK PARTİKÜLLERİN DESORPSİYON ÇALIŞMASI. ADSORPSİYON: SE(VI): 10 PPM PH: 4,00, HACİM: 30 mL, ADSORBENT KÜTLESİ: 20 MG. DESORPSİYON: %3(V/V) HNO <sub>3</sub> , HACİM: 10 mL, SICAKLIK: 25 °C. ....	73
ŞEKİL 4.24. A) CMS POLİMERİK PARTİKÜL B) DMEDA-M-CMS C) DMEDA-M-CMS-As(V) D) DMEDA-M-CMS-SE(VI) ' A AİT FTIR SPEKTRUMLARI. ....	75
ŞEKİL 4.25. CMS POLİMERİK PARTİKÜL (A,B), DMEDA-M-CMS (C,D), DMEDA-M-CMS-As(V) (E,F), DMEDA-M-CMS-SE(VI) (G,H) POLİMERLERİNİN SEM GÖRÜNTÜLERİ (250x VE 500x).....	76
ŞEKİL 4.26. CMS POLİMERİK PARTİKÜL (A), DMEDA-M-CMS(B), DMEDA-M-CMS-As(V) (C), DMEDA-M-CMS-SE(VI) (D) POLİMERLERİNİN XPS SPEKTRUMLARI. ....	79

## ÇİZELGELER

ÇİZELGE 2.1. ORGANİK İYON DEĞİŞTİRİCİLERİN SINIFLANDIRILMASI. ....	12
ÇİZELGE 2.2. İYON DEĞİŞTİRİCİ TÜRLERİ VE FONKSİYONEL GRUPLARI.....	15
ÇİZELGE 3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR VE MOLEKÜLER YAPILARI.....	42
ÇİZELGE 4.1. AS(V) ADSORPSİYONU İÇİN YALANCI BİRİNCİ DERECE VE YALANCI İKİNCİ DERECE KİNETİK DENKLEMLERDEN ELDE EDİLEN SABİTLER. ....	55
ÇİZELGE 4.2. AS(V) ADSORPSİYONU İÇİN LANGMUIR VE FREUNDLICH İZOTERMİ SABİTLERİ VE KORELASYON KATSAYILARI .....	57
ÇİZELGE 4.3. LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALARDA BAZI ADSORBENT MALZEMELERİN AS(V) ADSORPSİYON KAPASİTELERİ .....	61
ÇİZELGE 4.4. SE(VI) ADSORPSİYONU İÇİN YALANCI BİRİNCİ DERECE VE YALANCI İKİNCİ DERECE KİNETİK DENKLEMLERDEN ELDE EDİLEN SABİTLER. ....	67
ÇİZELGE 4.5. SE(VI) ADSORPSİYONU İÇİN 25°C'DE LANGMUIR VE FREUNDLICH İZOTERMİ SABİTLERİ VE KORELASYON KATSAYILARI.....	69
ÇİZELGE 4.6. LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALARDA BAZI ADSORBENT MALZEMELERİN SE(VI) ADSORPSİYON KAPASİTELERİ .....	73
ÇİZELGE 4.7. XPS ANALİZİ İLE ELDE EDİLMİŞ YÜZEYDEKİ ELEMENTLERİN BİLEŞİMİ. ....	79
ÇİZELGE 4.8. XPS ANALİZİ İLE ELDE EDİLMİŞ YÜZEYDEKİ ELEMENTLERİN BAĞLANMA ENERJİLERİ.....	80
ÇİZELGE 4.9. ELEMENTAL ANALİZ SONUÇLARI.....	81

## KISALTMALAR

<b>NMP</b>	:	Nitroksit Aracılı Polimerizasyon
<b>RAFT</b>	:	Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transferi
<b>CLRP</b>	:	Kontrollü/ Canlı Radikal Polimerizasyonu
<b>ATRP</b>	:	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
<b>PATMAC-CTS-BC</b>	:	Poli (alliltrimetilamonyum) aşılınmış kitosan ve BC kompoziti
<b>CAN</b>	:	Serik Amonyum Nitrat
<b>GMA</b>	:	Glisidil Metakrilat
<b>TEPA</b>	:	Tetraetilenpentamin
<b>PEI</b>	:	Polietilenimin
<b>PS</b>	:	Polistiren
<b>PE</b>	:	Polietilen
<b>PP</b>	:	Polipropilen
<b>CMS</b>	:	Klorometil polistiren polimerik partiküller
<b>DMEDA</b>	:	N,N-Dimetiletilediamin
<b>PE/PP</b>	:	Polietilen kaplı Polipropilen
<b>FTIR</b>	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
<b>ICP-MS</b>	:	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
<b>SEM</b>	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>XPS</b>	:	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
<b>IPA</b>	:	2-propanol
<b>v/v</b>	:	Hacim/Hacim



# 1. GİRİŞ

Günümüzün en büyük problemlerinden birisi çevre kirliliğidir ve canlıların yaşamlarını devam ettirebilmeleri için gerekli olan su, çevre kirliliğinden çok fazla etkilenmektedir. Sulardaki kirletici maddeler hem insan sağlığını tehdit etmekte hem de sulara yaşayan canlıları olumsuz etkilemektedir. Su kirliliğinin sebepleri arasında doğal sebeplerin yanı sıra madencilik çalışmaları, petrol arıtılması, tarım alanlarında kullanılan kimyasallar gibi insan kaynaklı sebepler de vardır. Sulardaki kirliliğin büyük bölümünü arsenik, selenyum, krom, kurşun, kadmiyum gibi toksik elementler oluşturmaktadır [1]. Dolayısıyla su kirliliğine sebep olan elementlerin uzaklaştırılması gerekmektedir.

Arsenik ve selenyum iyonlarının sulardan uzaklaştırılması için doğal veya sentetik adsorbentler kullanılabilir, gelişen teknoloji ile beraber son yıllarda pek çok farklı özellikte adsorbent geliştirilmiştir. Günümüzde polimerik malzemelerin yüzeylerinde kimyasal modifikasyonlar gerçekleştirilerek adsorpsiyon kapasitesinin artırılması sağlanmaktadır. Yüzey modifikasyonu, maddelerin temel özelliklerini değiştirmeden yüzeyinde fiziksel veya kimyasal değişiklikler meydana getirerek fonksiyonel adsorbent malzemeler elde etmeyi sağlayan bir yöntemdir.

Günlük hayattaki ihtiyaçların birçok doğal malzeme ile tam anlamıyla karşılanamadığı durumlarda sentetik polimerik malzemeler, sahip oldukları avantajlarından dolayı yaygın olarak tercih edilmektedirler. Sentetik polimerik malzemeler doğal malzemelere kıyasla daha iyi mekanik, termal, elektriksel özellikler gösterdiklerinden dolayı birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bununla beraber, kullanılmak istenen alana uygun olarak modifiye edilebilmeleri polimerik malzemelere büyük avantajlar sağlamaktadır. Polimerik malzemelerin yüzey modifikasyonu yöntemi kullanılarak modifiye edilmesi ile geliştirilen fonksiyonel gruplu malzemeler son yıllarda büyük ilgi çekmektedir.

Sentetik polimerik adsorbentler birçok farklı formda hazırlanabilirler. Bu formlar arasında partikül, içi boş elyaf, lif gibi çeşitler mevcuttur. Elde edilen bu yapılar karboksil, hidroksil ve amin gibi belirli fonksiyonel grupları içeren adsorbent formuna dönüştürülmek amacıyla, gövde polimer yapısı çeşitli fonksiyonel grupların bağlanması ile kolayca modifiye edilebilirler. Adsorbent olarak kullanılan malzemelerin ekonomik olarak daha uygun üretilmesi, adsorbe edilen iyonların

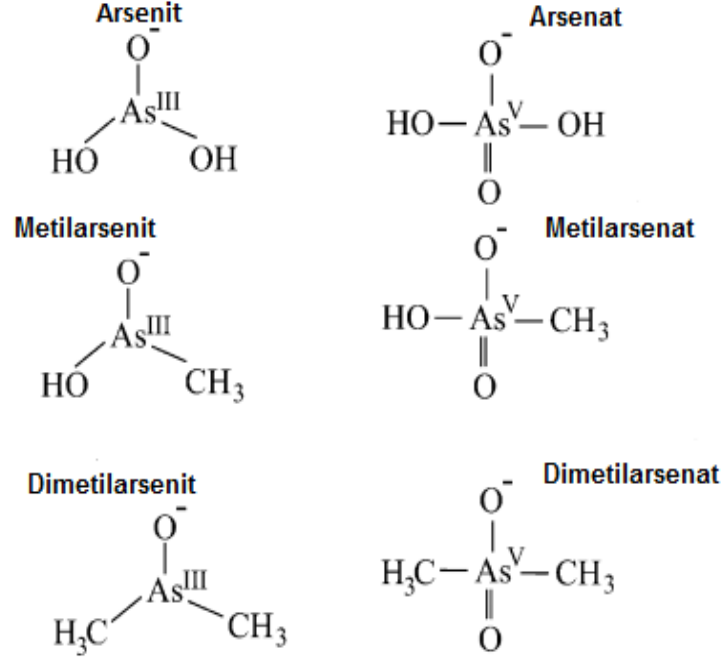
kolay bir şekilde desorbe edilebilmesi ve malzemenin birden fazla sayıda kullanıma imkân vermesi bu yöntemin en dikkat çeken avantajlarından dır.

Bu tez çalışmasında, As(V) ve Se(VI) iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için polimerik polistiren partiküllerin yüzeyi amin grupları ile modifiye edilerek, zayıf baz özellikte adsorbent malzemeler hazırlanmıştır. Hazırlanan amin esaslı adsorbent malzemenin yüzeyinin kimyasal yapısı; FTIR, XPS, SEM ve EDX gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Modifiye edilmiş polistiren partiküllerin As(V) ve Se(VI) iyonlarını adsorplama kapasitesine pH, derişim, ortak iyon, iyonik şiddet, adsorpsiyon süresi ve girişim yapan iyonların etkisi incelenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Arsenik

Arsenik yerkabuğunda yirminci ve insan vücudunda en bol bulunan on ikinci elementtir [2]. Arsenik kimyasal sembolü As olan kimyasal bir element olup atomik numarası 33 ve atom ağırlığı 74,92 g/mol'dir. Sulu fazdaki Arsenik formlarının değerlik sayıları 5, 3, 0 ve -3'tür. Arsenik elemental arsenik, sülfidler, oksitler, arsenatlar, arsenitler dahil olmak üzere birçok mineral bileşeni olarak ortaya çıkar. Çözelti içerisinde hem organik hem de inorganik arsenik türleri mevcuttur. Önemli arsenik organik türleri olarak dimetilarsinik asit (DMA) ve monometilarsinik (MMA) sayılabilir [3]. Organo-arsenik bileşikleri, genel olarak çözünen toplam maddenin küçük bir bölümü olarak kabul edilmektedir. Bu sebeple organik türler sularda genellikle inorganik türlerle kıyasla önemsiz olarak kabul edilmektedir. Üç değerlikli formu (As (III), arsenit) ve beş değerlikli formları (As(V), arsenat) gibi inorganik arsenik türleri suda organik arsenik türlerine kıyasla daha yaygın olarak bulunurlar [4]. Arsenik türlerin toksisite sırası arsenit>arsenat>monometilarsinat>dimetilarsinat şeklindedir. Arsenit biçiminde formu Arsenat biçimindeki formundan 60 kat ve inorganik arsenik bileşikleri ise organik arsenik bileşiklerinden yaklaşık 100 kat zehirlidir [5]. Arseniğin organik formları çoğunlukla yüzey sularında veya ciddi olarak endüstriyel kirlilikten etkilenen bölgelerde bulunur. Arsenik bileşikleri sulu ortamlarda oksijene yüksek afinitelerinden dolayı oksijene bağlanmış biçimde bulunurlar [6]. Bu nedenle arsenik bir anyonik biçimde mevcuttur.



Şekil 2.1. Suda Bulunan Arsenik Formları.

Çevrede arsenik varlığı doğal ve antropolojik kaynaklar nedeniyle ortaya çıkar. Yer kabuğunda varolan arsenik doğal hava reaksiyonlar, biyolojik aktiviteler, jeokimyasal reaksiyonlar ve volkanik emisyonlar sonucunda hareket ederler [7]. Madencilik (nikel, altın kurşun ve çinko), eritme ve herbisit endüstrisi antropolojik arsenik kirliliğinin kaynaklarına örnek gösterilebilir [8]. Metal kaplama veya maden işleme (çeşitli metal alaşımları ve katkı maddeleri), cam ve yarı iletken endüstrisi gibi sanayilerden kaynaklanan çeşitli endüstriyel atıklar ağır metaller içerebilir [9].

Arseniğin inorganik türleri güçlü bir kanserojen madde olup akciğer, mide, deri kanseri gibi kanser türlerine neden olabilir [10]. Kalp ve mide rahatsızlıkları da inorganik arseniğin insan sağlığı üzerindeki etkilerindedir [11]. Her yıl Yaklaşık 300.000 kişi arsenik kaynaklı hastalıklar nedeniyle ölmektedir [12].

## 2.2. Selenyum

Selenyum endüstriyel olarak plastik, seramik ve cam üretiminde kullanılabilen önemli bir eser elementtir. Selenyumun sulu ortamlarda selenit Se(IV) ve selenat Se(VI)'ın oksijen anyon formlarında bulunmaktadır [13]. Elemental halde bulunan selenyum toksik olarak kabul edilmese de yüksek derişimlerde (>3ppm kuru ağırlık) toksik özellik göstermektedir. Yer kabuğunda bulunan selenyum yeraltı

sularına karışabildiğinden sulu ortamları çok hızlı zehirleyebilir. Madenler, termal santraller gibi insan kaynaklı selenyum kirliliği de meydana gelmektedir [14]. A.B.D. Çevre Koruma Ajansı'na (EPA) göre selenyumun temiz sularda tolere edilebilir derişimi 2ppb'den düşük olmalıdır. Selenyum sulu ortamlarda bulunduğu için insanların selenyumunu deniz kaynaklı ürünlerden tüketmektedir ve selenyumun birikme özelliğinden dolayı yüksek derişimlere geldiğinde yağlanma, mide bulantısı gibi rahatsızlıklar yaratabilmekte ve son raporlara göre dünya çapında su kaynaklarından dolayı selenyum zehirlenme vakaları artmaktadır [15]. Bu yüzden selenyumun seviyelerinin tüm ekolojik sistemlerde kontrol altında bulundurulması gereklidir.

### **2.3. Sudan Ağır Metal Uzaklaştırma Yöntemleri**

Çevre sularının ağır metal ile kirlenmesi, gün geçtikçe çok daha tehlikeli boyutlara ulaşmaktadır. Bu sebeple sularda bulunabilecek ağır metal iyonlarının miktarı belirlenen sınırlar arasında kalacak şekilde ayarlanmalıdır. İnsan ve çevre sağlığının korunması için sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması her geçen gün daha da önem kazanmaktadır. Sulardan Arsenik, Selenyum gibi ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan başlıca yöntemler arasında kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, membran filtrasyon, koagülasyon ve flokülasyon, suda yüzdürme, elektrokimyasal ve iyon değıştirme yöntemleri bulunmaktadır.

#### **2.3.1. Kimyasal Çöktürme**

Kimyasal çöktürme yöntemi, uygulanması kolay ve ekonomik olarak uygun bir yöntem olması nedeniyle en çok tercih edilen yöntemlerden biridir [16]. Bu yöntemdeki çalışma prensibi ortamdaki çözünen metal iyonlarının uygun bir çöktürücü madde ile çözünmeyen tuzları haline çevrilmesidir. Daha sonra bu çözünmeyen tuzlar sedimantasyon, filtreleme veya suda yüzdürme gibi uygun metotlarla sudan uzaklaştırılır. Kimyasal çöktürme işleminde yaygın olarak hidroksitleri ve sülfürleri halinde çöktürme yöntemi kullanılır.

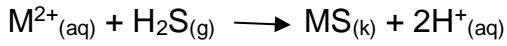
##### **2.3.1.1. Hidroksit Olarak Çöktürme**

Hidroksit olarak çöktürme en çok kullanılan uygulanması kolay ve ucuz bir yöntemdir [17]. pH 8-11 aralığında metal hidroksitlerin suda çözünürlükleri en düşük olduğundan, bu aralıkta çalışılmalıdır. Hidroksitleri halinde çöktürülen metal iyonları daha sonra ortamdaki sedimantasyon vb. yöntemlerle uzaklaştırılabilir.

### 2.3.1.2. Sülfür Olarak Çöktürme

Sülfür olarak çöktürme, toksik metal içeren endüstriyel atıkların uzaklaştırılması için oldukça etkili bir yöntemdir. Sülfür olarak çöktürme işleminin avantajları arasında hızlı reaksiyon, düşük pH'da etkili metal çöktürme performansı, geniş pH aralığında yüksek verimli metal uzaklaştırılması sayılabilir. Bu yöntemin hidrosit olarak çöktürme yöntemine göre en önemli üstünlüğü; sülfür olarak çöktürme sonucu oluşan kalıntıların hidrosit olarak çöktürme sonucu oluşan kalıntılara oranla çözünürlüğünün çok daha az olmasıdır. Bu yöntemin dezavantajı ise; düşük pH'da zehirli H<sub>2</sub>S buharı meydana gelebilmesidir [18, 19].

Özverdi ve Erdem yaptıkları çalışmada, Cu<sup>2+</sup> , Cd<sup>2+</sup>ve Pb<sup>2+</sup> gibi ağır metallerin uzaklaştırılması sentetik demir sülfür incelenmiştir [20].



### 2.3.1.3. Şelatlaştırıcı Çöktürme

Diğer çöktürme yöntemlerindeki sınırlayıcı özelliklerinden dolayı, bu yöntemler ağır metal iyonları için çevre ile ilgili düzenlemelere cevap vermemektedir. Bu yöntemlere alternatif olarak sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında şelatlaştırıcı reaktifler kullanılmaktadır. Trimerkaptotriazin, potasyumtiyokarbonat, sodyumtiyokarbonat ve sodyumdimetil-ditiyokarbamat yaygın olarak kullanılan bazı şelatlaştırıcılardır [21].

### 2.3.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, mevcut yöntemler arasında ağır metalleri uzaklaştırmak için en etkili ve en ekonomik bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Bu yöntemde çalışma koşullarının esnek olması ve ihtiyaca göre ayarlanabilir olması bu yöntemi diğer yöntemlerden ayıran en önemli özelliktir. Adsorpsiyon yönteminde katı yüzeyine sıvı yüzeyinden kimyasal veya fiziksel bağ ile kütle transferi söz konusudur. Adsorpsiyon yönteminin en önemli özelliklerinden biri de adsorbent madde ile ağır metal iyonları arasındaki etkileşimin çoğu zaman tersinir olmasıdır. Uygun bir desorpsiyon işlemi kullanılarak adsorbentin rejenerasyonu yapılabilir. Bu sayede adsorbent tekrar tekrar kullanılabilir [22].

### **2.3.2.1. Aktif Karbon Adsorbentler**

Aktif karbon adsorbentler, ağır metallerin uzaklaştırılmasında kapsamlı şekilde kullanılmaktadır. Aktif karbon adsorbentler sahip oldukları geniş yüzey alanı, yüzey kimyası ve mikrogözenekli yapıları sayesinde endüstriyel atık sulardan ağır metal uzaklaştırılması için potansiyel adsorbent malzemelerdir [23]. Sudan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, aktif karbon adsorbentlerin ekonomik olarak uygun olması ve kolay kullanılabilir olması birçok çalışmada tercih edilmelerine sebep olmuştur [24].

### **2.3.2.2. Karbon Nanotüp Adsorbentler**

Değişik moleküler formlarda bulunan birçok karbon allotrobu vardır. Bu allotroplar karbon elementinin çeşitli kimyasal modifikasyonları olarak tanımlanabilir. Karbon nanotüpler (KNT) yapısal olarak silindirik grafen tabakalardan oluşan tüplere benzemektedirler. Tek katlı karbon nanotüpler grafenin tek tabaka silindirik yapıdan, çok katlı karbon nanotüp birden fazla silindirik grafen tabakasından meydana gelmektedir [25] .

Son yıllarda, Karbon nano tüpler sudan krom [26], kadmiyum [27], kurşun [28] , nikel [29], çinko [30], arsenik [31], civa [32] gibi birçok ağır metalin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

### **2.3.2.3. Biyoadsorbentler**

Ağır metallerin biyosorpsiyon ile uzaklaştırılması diğer yöntemlere kıyasla daha yeni bir yaklaşımdır. Bu yöntemin avantajları yüksek etkinlik ve düşük maliyettir. Biyoadsorbentlerin düşük konsantrasyonlardaki ağır metal iyonları içeren sulardaki adsorpsiyon kapasitesi, büyük ilgi görmektedir. Biyoadsorbentlerin üç çeşit kaynaktan oluşmaktadır. Bu kaynaklar; canlı olmayan biyolojik yapılar, ağaç kabuğu, lignin, karides, kalamar, mürekkep balığı, yengeç kabuğu; yosunumsu biyokütelleri; bakteri, mantar ve maya gibi mikrobiyal biyokütellerdir [33].

### **2.3.3. Membran Filtrasyon**

Membran filtrasyon yönteminde, atık sulardan ağır metal iyonları yüksek verimle kolay ve etkili bir şekilde ortamdaki uzaklaştırılması bu yöntemi diğer yöntemlerden daha fazla dikkat çeker hale getirmiştir. Bu yöntemde, partikül boyutuna bağlı olarak çeşitli uygulamaları vardır. Bu uygulamalar, ultrafiltrasyon, ters ozmoz, nanofiltrasyon ve elektrodializ yöntemleridir [33, 34].

### **2.3.3.1. Ultrafiltrasyon**

Ultrafiltrasyon (UF) yönteminde çözünmüş ve kolloidal maddeler geçirgenliği düşük bir membran kullanılarak uzaklaştırılır. Bu yöntemde, su ve düşük molekül ağırlıklı çözünmüş maddelerin geçişi gerçekleşirken, gözeneklerden daha büyük makromoleküllerin geçişi engellenir. Daha yüksek verimli metal iyonları adsorpsiyonu için, misel destekli ultrafiltrasyon (MEUF) ve polimer destekli ultrafiltrasyon (PEUF) önerilmiştir [22].

### **2.3.3.2. Ters Ozmoz**

Bu yöntemde yüksek basınç kullanılarak yarı geçirgen bir zar yardımı ile sudan ortamdaki metal iyonları uzaklaştırılır. Ters ozmozun çalışma aralığı oldukça geniştir. Bu sayede, geniş bir aralıktaki çözünmüş türleri sudan uzaklaştırabilir. Ters ozmoz, kimya ve çevre mühendisliklerinde sıklıkla kullanılan bir uzaklaştırma yöntemidir [35].

### **2.3.3.3. Nanofiltrasyon**

Nanofiltrasyon yönteminde eleme ve elektrostatik etkilerin varlığı söz konusudur. Bu ayırma yönteminde membranın küçük ve yüklü yüzeyinden, çözünmüş daha küçük ve yüklü iyonların geçmesine izin verilirken daha büyük ve nötral iyonların geçişi engellenir [36, 37] .

### **2.3.3.4. Elektrodializ**

Elektrodializ yöntemi, elektrik alan uygulanarak iyon değiştirici membran ile sulardan metal iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılan bir diğer yöntemdir [22]. Bu yöntemde, genellikle iki tür membran kullanılmaktadır. Bunlar; kation değiştirici ve anyon değiştirici membranlardır. Elektrodializ yönteminin etkinliği, deniz sularından içme suyu kalitesinde su arıtımı yapılabilecek kapasitededir [33].

### **2.3.4. Koagülasyon ve Flokülasyon**

Koagülasyon ve flokülasyon, ağır metal uzaklaştırma için kullanılan etkili yöntemlerden bir diğeridir. Koagülasyon yönteminde, sularda bulunan ve kendi ağırlıkları ile çökelemeyen kolloid boyutundaki katı parçacıkları çeşitli koagülant maddeler yardımıyla çökebilir hale getirilir. Flokülasyon işlemi ise, büyüyen taneciklerin biraraya gelerek çökmesini sağlar. En yaygın olarak kullanılan koagülasyon ajanları demir sülfat ve demir klorürdür [38, 39].



### 2.3.5. Suda Yüzdürme

Sıvı içerisindeki bir katının veya süspansiyon sıvının hava kabarcıkları kullanılarak ayrılması yöntemidir. Bu yöntemde, sudan hava geçirilerek mikro hava kabarcıklarının askıda kalan partiküllerin suyun yüzeyine taşınmasını sağlar [40]. Suda yüzdürme yöntemlerinde yüzey aktif maddeler de kullanılmaktadır. Literatür çalışmalarında bitkilerden elde edilmiş yüzey aktif maddeler kullanılarak sudan kadmiyum, kurşun ve bakır gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar vardır [41].

### 2.3.6. Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal yöntemin temel çalışma prensibi; Metal iyonlarının bir katot yüzeyine kaplanması ve elementel halde toplanması olarak tanımlanabilir. Bu yöntem diğer uzaklaştırma yöntemlerine kıyasla daha maliyetli olması nedeniyle kullanım alanı olarak geniş yer bulamamıştır. Bu yöntemler arasında yaygın olarak kullanılanlar; elektrokoagülasyon (EC) ve elektroyüzdürme (EF)' dir.

### 2.3.7. İyon Değişirme

İyon değişirme yöntemi, sulu çözeltideki pozitif veya negatif yüklü (katyonik veya anyonik) iyonların, iyon değiştirici tarafından salınan eş değer miktardaki aynı yüklü iyonlar ile yer değiştirmesi ve iyon değiştiriciye adsorplanması aşamalarından oluşur [42].

İyon değiştirici malzemeler, iyonların geçmesine imkan sağlayan organik veya inorganik ağimsı yapılardan meydana gelmektedir. İyon değiştirici malzemeler anyon değiştiriciler ve katyon değiştiriciler olarak ikiye ayrılırlar. Eşitlik 2.1.'de bir katyon değiştirici  $M^- X^+$  olarak verilerek ve iyon değişirme prensibi ifade edilmiştir [43].

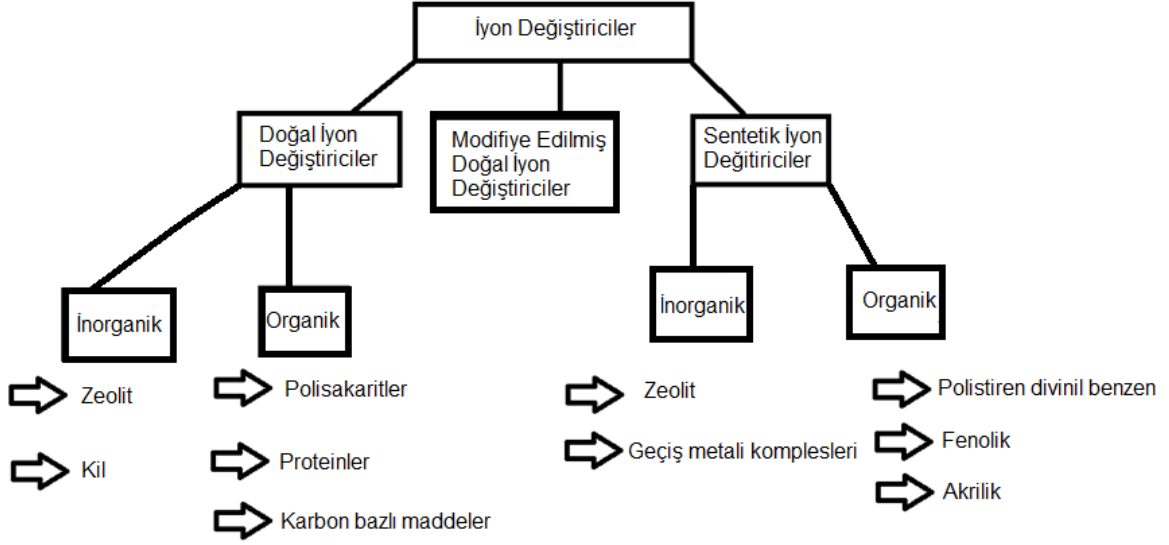


Benzer şekilde yukarıdaki eşitlik anyon değiştirici için de yazılabilir.

#### 2.3.7.1. İyon Değişirici Malzemelerin Sınıflandırılması

İyon değiştirici malzemeler, içerdikleri fonksiyonel gruplara, elde edilme yöntemlerine ve fiziksel yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Doğal iyon değiştiriciler yaklaşık bir yüzyıldan beri bilinmektedir. Sentetik iyon değiştiriciler ise doğal iyon değiştiricilere kıyasla daha yeni malzemelerdir. Sentetik iyon değiştiriciler son yıllarda değerli metallerin geri kazanımı, ağır metallerin uzaklaştırılması gibi geniş

kullanım alanları bulmuşlardır [43]. Şekil 2.2.'te iyon değiştirici malzemelerin sınıflandırılması gösterilmektedir.



Şekil 2.2. İyon değiştirici malzemelerin sınıflandırılması [45].

### 2.3.7.2. İyon Değiştirici Polimerik Adsorbentler

İyon değiştirici polimerik adsorbentlerde polimerik matriks, iyon değiştirici malzemelerin (reçinenin) iskeletini oluşturur. Matriks seçimi iyon değiştirici malzemenin dayanıklılığını ve sürdürülebilir olmasını etkiler. Bir iyon değiştirici malzemenin iyi mekanik özellik, yeterli termal stabilite, yüksek gözeneklilik, kolay erişilebilir fonksiyonel uçlar, yüksek kapasite, hızlı değişim kinetiği, şişme derecesinin düşük olması, kolay elüsyon, kimyasal stabilite ve iyi tanımlanmış kompleksleşme gibi özelliklere sahip olması istenir [42, 43].

İyon değiştiriciler iki yöntem kullanılarak hazırlanır:

1. Fonksiyonel Monomeri → Polimer → Fonksiyonel Polimer
2. Polimerik Matriks → + Fonksiyonel Grup → Fonksiyonel Polimer

Birinci yöntemde, öncelikle fonksiyonel bir monomerin sentezi, akabinde kontrollü polimerizasyonu ve uygun şekil, boyut ve gözenek yapısı gibi özelliklerde çözünmez formda elde edilmesini göstermektedir. Fakat fonksiyonel monomerin polikatılma veya polikondenzasyon yoluyla polimerleşmesi, her zaman kolay, hatta mümkün olmadığı için, bu yöntem çok fazla tercih edilmez. İkinci yöntemde ise, polimerik matriksin modifiye edilmesi söz konusudur ve bu birinci yöntemle kıyasla

daha kolay, daha çekicidir ve dolayısıyla son çalışmalarda daha çok tercih edilmektedir. İyon değişimi uygulamalarında poli(stiren-divinilbenzen) kopolimer (PSD) esaslı matriksler, yüksek mekanik özellikleri ve termal bozulma, oksidasyon ve hidrolize karşı kayda değer bir direnç göstermelerinden sebebiyle yaygın olarak tercih edilirler [44, 45] .

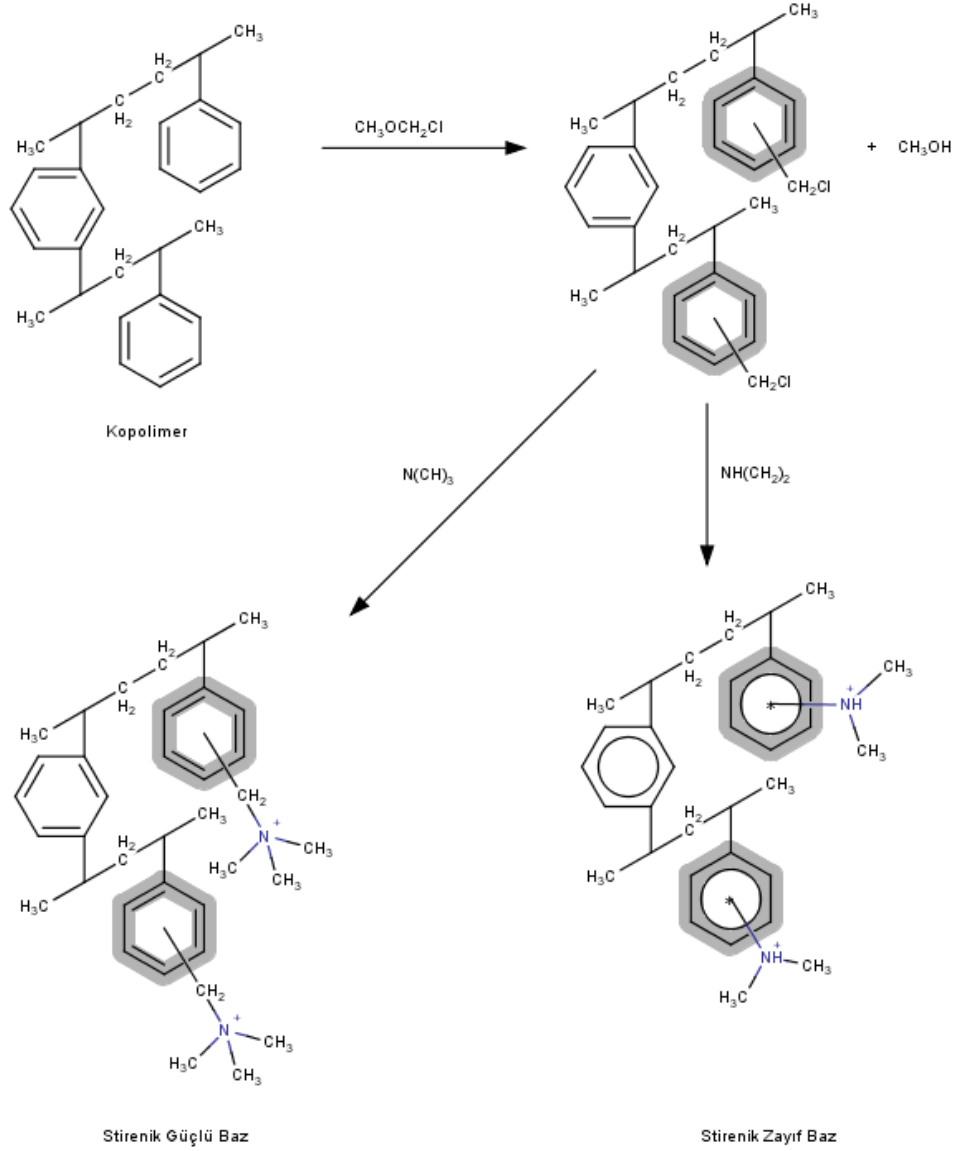
Poli(stiren-divinilbenzen) kopolimer esaslı matrikslerden iyon değiştirici reçinelerin hazırlanması için ligandın bağlanması gerekmektedir. Çeşitli fonksiyonel gruplar ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{NR}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{SH}$ ) aromatik halka üzerine bağlanmıştır. Ancak, klorometil fonksiyonel grubu nükleofilik değişim reaksiyonlarındaki reaktivitesi ve endüstriyel gelişimi nedeniyle en yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, özel olarak iyon değiştirme teknolojisine uygun özel tasarım yeni ligandların sentezine her zaman bir ihtiyaç vardır. Geniş bir aralıkta modifiye polistiren polimerik adsorbentler uygun reaktifler ile elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonlar ile hazırlanabilir [45].

Organik iyon değiştirici malzemeler 3 ana başlık altında incelenebilir; polimerizasyon, polimerlerin çapraz bağlanması ve yapıya iyon değiştirici özelliğinin katıldığı modifikasyon basamağıdır. Çizelge 2.1.'de organik iyon değiştiricilerin sınıflandırılması görülmektedir.

Çizelge 2.1. Organik iyon değiştiricilerin sınıflandırılması.

Organik İyon Değiştiriciler	Kimyasal olarak modifiye edilmiş doğal malzemeler Sentetik malzemeler
Elde Ediliş Metodu	Kondenzasyon polimerizasyonu Süspansiyon polimerizasyonu
Morfolojik Yapıları	Mikrogözenekli (Jel) Makro gözenekli
Fiziksel formLarı	Toz Boncuk Fiber
Fonksiyonel Grupları	Katyon değiştiriciler Zayıf asit Kuvvetli asit Anyon değiştiriciler Zayıf baz Kuvvetli baz

Bazı polistiren iyon değiştirici reçineler ile ilgili örnekler Şekil 2.3'te verilmiştir.



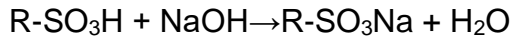
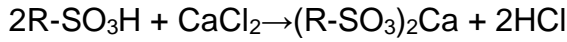
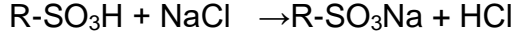
Şekil 2.3. Kondenzasyon polimerizasyonu ve amin grupları ile modifikasyon işlemi ile zayıf ve kuvvetli baz anyon değiştirici eldesi.

### 2.3.7.2.1. Kuvvetli Asidik Katyon Değiştiriciler

Kuvvetli katyon değiştiriciler, makro gözenek yapısına sahip polimerler, şelatlaştırıcı polimerler ve biyopolimerler metal iyonu yüklenmiş polimerlerin eldesinde kullanılmaktadır. Polistiren ve poliglisidilmetakrilat esaslı polimerler su içerisinde çözünmemeleri, asidik veya bazik çözeltilerde kararlı olmaları nedeniyle avantajlıdır. Arsenik iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan en önemli polimerik reçineler, sülfonik asit, iminodiasetik asit (IDA), hidroksamik asit (HA) ve lisindiasetik (LDA) asittir.

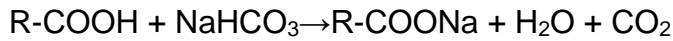
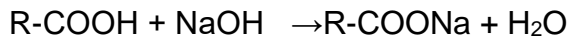
Kimyasal olarak inert olan polistirene derişik sülfürik asit veya kloro sülfonik asitle muamele edilirse, çapraz bağlı polistiren 3-sülfonikasit elde edilir. Bu materyalin kuvvetli asidik katyon değiştirici olarak yaygın kullanım alanları vardır.

Bu kuvvetli asidik katyon değiştiriciler her pH aralığında katyonları değiştirebilirler ve geniş kullanım alanı vardır[45].



#### **2.3.7.2.2. Zayıf Asidik Karboksilik Katyon Değiştiriciler**

Bu katyon değiştiriciler polimetilmetakrilat veya poliakrilonitrilin hidrolizi ile poliakrilikasit matriksi oluşturulur.



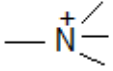
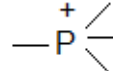
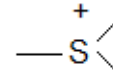
#### **2.3.7.2.3. Kuvvetli Baz Anyon Değiştiriciler**

Polistiren reçineler çapraz bağlı amin grubu taşıyan anyon değiştirici reçineler olarak sentezlenir. İçerdikleri amin grupları yapıları hakkıdan bazlık dereceleri ilgili bilgi vermektedir. Kuarterner amonyum grupları taşıyan reçineler kuvvetli baz anyon değiştiricilerdir.

#### **2.3.7.2.4. Zayıf Baz Anyon Değiştiriciler**

Zayıf baz anyon değiştiriciler yapılarında tersiyer, sekonder, primer amin grupları taşırlar. Çizelge 2.2'de iyon değiştirici türleri ve fonksiyonel grupları görölmektedir.

Çizelge 2.2. İyon değiştirici turleri ve fonksiyonel grupları.

Tür	Fonksiyonel grup	Kimyasal yapısı
<b>Kasyon değiştiriciler</b>		
Kuvvetli asit	Aril sülfonik	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>3</sub> H
Zayıf asit	Karboksilik asit	-COOH
	Fenolik Hidroksil	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH
Orta kuvvette asit	Fosfonik	-P(O)(OH) <sub>2</sub>
	Fosfonöz	-P(O)H(OH)
	Fosforik	-O-P(O)(OH) <sub>2</sub>
<b>Anyon değiştiriciler</b>		
Kuvvetli baz	Kuaternize amonyum	
	Fosfonyum	
	Sülfonyum	
Zayıf baz	Primer amin	-NH <sub>2</sub>
	Sekonder amin	-NHR
	Tersiyer amin	-NR <sub>2</sub>

#### 2.4. Polimer Modifikasyon Teknikleri

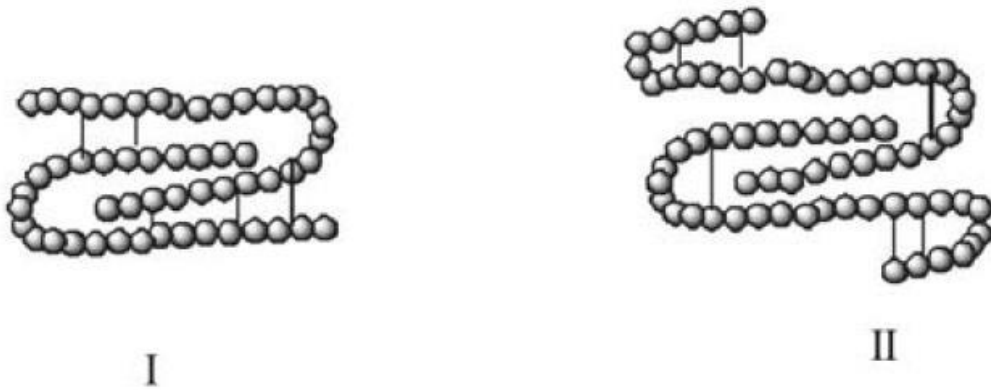
Polimerlerin modifikasyonu, fonksiyonel polimerik malzemeler elde etmek amacıyla yeni monomer sentezi için gerekli olan başlangıç reaktiflerinin temininde ortaya çıkan temin sıkıntısı doğrultusunda oluşan talebi karşılamak amacıyla doğan bir yöntem olarak düşünülebilir. Başka bir deyişle, yeni polimerler almak yerine, sahip olunan malzemelerin istenilen amaç veya ihtiyaç duyulan alanlardaki eksiklikleri karşılamak için alternatif bir çözüm sunmuştur. İstenilen yüzey ve gövde özellikleri, geleneksel polimerlerin uygun malzemelerle modifikasyonu sonucu kolaylıkla elde edilmektedir. Ayrıca polimere kullanılacak alan doğrultusunda termal kararlılık, uyumluluk, darbe tepkisi, esneklik ve sağlamlık gibi özellikler kazandırılabilir. Böylece polimer modifikasyonu polimerlerin işlenebilirliğini arttırmaktadır. Polimer modifikasyonları için kullanılan başlıca teknikler, çok bileşenli polimer sistemleri olan aşılama, çapraz bağlama, karışım

hazırlama ve kompozit oluşumudur. Bu tür malzemeler, endüstriyel alanda, çeşitli fonksiyonel bileşenleri tek bir malzeme içinde birleştirdiklerinden dolayı büyük ilgi görmüştür [46].

#### 2.4.1. Çapraz Bağlanma

Çapraz bağlanma, polimerik malzemenin zincir yapılarında kendi aralarında (moleküller arası) ya da kendi içinde (molekül içi), kovalent bağlarla bağlanması ile yeni yapılar oluşmasına denir. Bu modifikasyon yöntemi ile oluşturulan polimer ağı yapıyı daha kararlı hale getirmektedir. Çapraz bağlanma, kükürtlü vulkanizasyon, çeşitli kimyasal reaksiyonlar, ışınlama ile meydana getirilebilir. Çapraz bağlanma ile zincirlerin birbirini geçmesini engellenerek amorf yapıdaki polimere elastiklik özelliği kazandırılabilir. Bunun yanı sıra çapraz bağlanma kullanılarak polimerik yapılara ısıya, ışığa ve diğer fiziksel etmenlere karşı daha fazla dayanıklılık gibi yüksek fiziksel özellikler verilebilir [46].

Çapraz bağlanma yönteminde polimerlerin fiziksel özelliklerini belirleyen faktörler çapraz bağlanma derecesi, oluşan ağ yapısı ve kristal yapı varlığı veya yokluğu sayılabilir. Kristalin polimerler için, düşük bir çapraz bağlanma derecesi polimerin daha yumuşak, daha elastik olmasına ve daha düşük bir erime noktasına sahip olmasına sebep olabilir. Çapraz bağlanmanın bir diğeri sonucu, yerel moleküler istiflenmeyi değiştirerek serbest hacimde bir azalmaya yol açmaktır. Bu durum camsı geçiş sıcaklığının artmasına neden olur. Kayma davranışındaki iyileşme, aynı zamanda, viskoz akışı kısıtladığı için çapraz bağlamadan da kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, polimerlerin çapraz bağlanması birçok özellik üzerinde etkilidir [46].





## Şekil 2.4. Moleküller arası(I) ve molekül içi (II) çapraz bağlanma

### 2.4.2. Karışım Hazırlama

Birden fazla farklı polimerin makro ölçekte homojen bir karışımı, bir polimer karışımı olarak tanımlanmaktadır. Polimer karışımlarının hazırlanması ile farklı bileşenlerin sahip oldukları yararlı özelliklerin bir arada olduğu yeni materyallerin üretilme imkanı doğmaktadır. Polimerlerin çoğu tam olarak homojen bir karışım oluşturamaz. Bu nedenle, iki rastgele polidispers edilmiş polimerin (yarı-ikili karışım) kombinasyonu ne gerçek iki fazlı ne de tek fazlı bir yapı oluşturabilir. Her iki fazın her bir polimerin farklı ve belirli bir konsantrasyonunu içerdiği veya çok fazlı yapıya sahip olabildiği iki-fazlı morfolojik bir bileşime sahip olduğu görünebilir. Her iki durumda da iki bitişik faz arasında kesin bir arayüz oluşmaz. Bileşenlerin farklı fazlardaki farklı konsantrasyonu, karıştırma ve çözünürlük parametrelerinin yoğunluğuna göre farklılık gösterir. Çoklu karışımların son davranış modeli, faz ayrışmasının derecesine, baskın fazın doğal özelliklerine, dağılmış fazın karakteristik davranışlarına ve bileşen polimerler arasındaki etkileşime bağlıdır. En kullanışlı karışımlar, eşit dağılıma sahip dispersiyon özelliklerine sahiptir, yani, bir bileşenin, diğer bileşenin matrisi boyunca homojen olarak dağılmış partiküllerin oluşturduğu yapıdır [46].

Polimer karışımlarının hazırlanması ile uygun bir maliyet performans oranı elde etmek ve bir polimerin eksiklerinin, bu eksik yönler açısından zengin olan diğer bir polimerle karıştırılarak telafi edilmesi amaçlanmaktadır. Polimer Karışımlar teknolojisi her geçen gün ilerlemektedir. Yeni karışımlar sürekli olarak geliştirilmekte ve karakterize edilmektedir [46].

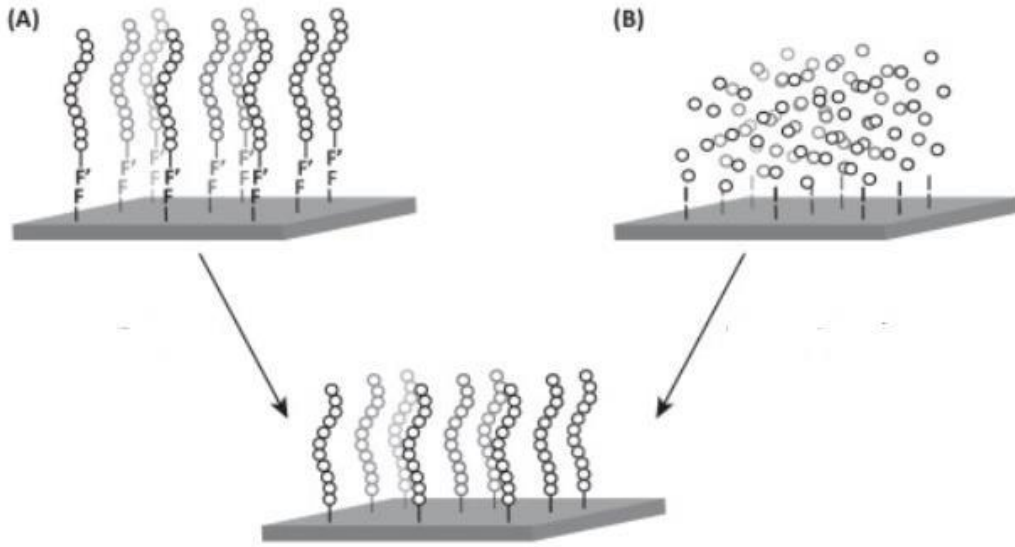
### 2.4.3. Kompozit Oluşumu

Kompozit yapılar, iki veya daha fazla birbirine benzemeyen malzemenin, bileşenlerinden herhangi birinden daha üstün özelliklere sahip olacak şekilde birleştirilmesiyle meydana gelmektedir. Kompozit yapı bileşenleri birbirleri arasında kimyasal reaksiyon vermezler ya da bir çözelti oluşturmazlar. Birbirleri arasında bir arayüz oluşturarak çok daha iyi bir performans vermek için güçlü bir şekilde birbirlerine bağlı kalırlar. Polimer kompozitlerde ise, ana bileşen polimerlerdir, cam elyafı, karbon fiber, silika veya küçük parçalar olarak mika gibi farklı takviye

materyalleri içerirler. Elde edilen kompozit yapı sonucu malzemeye gerilme, eğilme, sıkıştırma ve darbe dayanımı; sertlik, boyut kararlılığı; yanma geciktirici; aşınma direnci; elektriksel özellikler ve kolay işlenebilme gibi özellikler kazandırılabilir [46].

#### 2.4.4. Aşılama

Aşılama, polimerik gövde malzemenin yüzeyine monomerin kovalent bağ ile bağlanması ile meydana gelen bir modifikasyon yöntemidir. Bu yöntem sayesinde polimerik yapıda aktif alanlar oluşturulur. Serbest radikaller veya iyonik kimyasal gruplar bu aktif alanları meydana getirmektedirler. Aşılama yüzeye aşılama ya da yüzeyden aşılama şeklinde iki şekilde gerçekleştirilebilir. Yüzeye aşılama, fonksiyonel monomerler, aşılama için gövde polimer ile reaksiyona girer. Yüzeyden aşılama ise polimerik yapıda aktif bölgeler oluşturmak için bir başlatıcı bir yöntem ihtiyacı vardır, ardından polimerizasyon aşaması gelmektedir. Aşılama derecesi yüksek polimerler bu teknik kullanılarak gerçekleştirilebilir [46].



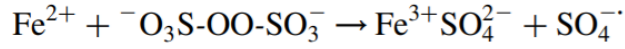
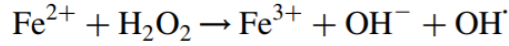
Şekil 2.5. Yüzeye aşılama (A) ve yüzeyden aşılama (B)

### 2.5. Aşılama teknikleri

#### 2.5.1. Kimyasal Yollarla Aşılama Yöntemleri

##### 2.5.1.1. Serbest Radikaller ile Aşılama Tekniği

Bu aşılama tekniğinde, Radikalik başlatıcıların kullanımıyla serbest radikaller meydana getirilir, daha sonra monomer ile reaksiyona girmesi için substrata aktarılır ve aşılama kopolimerler oluşturulur. Serbest radikaller dolaylı veya doğrudan yöntemlerle oluşturulabilir [47].



Şekil 2.6. Redoks reaksiyonu kullanılarak üretilen serbest radikaller [48].

### 2.5.1.2. Canlı Polimerizasyon ile Aşılama Tekniği

CLRP (Controlled/Living Radical Polymerization), geleneksel serbest radikal polimerizasyonu ile iyonik polimerizasyon tekniğinin özelliklerini bir araya getirmektedir. Geleneksel serbest radikal polimerizasyonunun dezavantajı, büyüyen zincir radikallerinin sonlanmasıyla sürekli olarak başlatılması gerekmesi ve bunun sonucunda da reaktif olmayan polimerlere yani aktif olmayan polimerlere, esasen değişmeyen polimerizasyon derecelerine ve geniş moleküler ağırlık dağılımına yol açmaktadır [47].

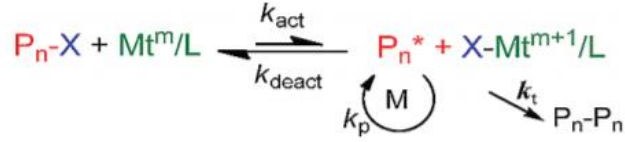
CLRP ise, hedeflenen özelliklere sahip (ko)polimerlerin hazırlanması, hassas moleküler ağırlık dağılımının yapılabilmesi, zincir ucu fonksiyonellikleri ve polimerin mimari tasarımı için kullanılabilecek güçlü bir yöntemdir [49].

#### 2.5.1.2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) Tekniği

ATRP tekniği CLRP yöntemi ile karşılaştırıldığında, en güçlü yöntem olarak görülmektedir. Bu yöntemin avantajı yüksek kinetik özelliklere sahip olması nedeniyle monomerlerin farklı koşullarda kullanımına yönelik olarak geniş bir polimerizasyon imkânı sunmasıdır [50].

ATRP, ağırlıklı olarak alkil halojenürler/makromoleküler türlerin ( $\text{P}_n\text{X}$ ) başlatılmasında kullanılan ve yayılan radikaller ile hareketsiz türler arasındaki denge ile kontrol edilen bir mekanizmadır.

Hareketsiz türler, büyüyen radikalleri ( $\text{P}_n^\cdot$ ) oluşturmak için düşük oksidasyon durumlarında aktivatör olarak  $\text{Mt}^m/\text{L}$  (burada  $\text{Mt}^m$  oksidasyon durumunda geçiş metali, m ve L birer ligandır, iyonik türlerin ve karşı iyonların yükleri ihmal edilmiştir) ve yüksek oksidasyon durumlarında ise deaktivatör olarak halojenür ligandlarla  $\text{X-Mt}^{m+1}/\text{L}$  koordineli olacak şekilde geçiş metali kompleksleriyle sabit aktivasyon hızında ( $k_{\text{eact}}$ ) periyodik olarak reaksiyona girerler [51].



Şekil 2.7. ATRP dengesi [52] [53].

Deaktivatör, hareketsiz türleri ve aktivatörü oluşturmak için yayılan radikalle ters reaksiyona ( $k_{\text{deact}}$ ) girer. ATRP, birçok redoks aktif geçiş metal kompleksinin aracılık edebileceği katalitik bir işlemdir (en sık kullanılan geçiş metali  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$  ve  $\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$ 'dir ) [53].

ATRP oranı, yayılma hız sabitine ve büyüyen radikaller ile monomerin derişimine bağlıdır. Radikal derişimi ise ATRP denge sabiti ve hareketsiz türlerin, aktivatörlerin ve deaktivatörlerin derişimine bağlıdır ve Eşitlik 2.2'de gösterilmektedir.

$$R_p = k_p[\text{M}][\text{P}_n^*] = k_p K_{\text{ATRP}} \left( \frac{[\text{P}_n\text{X}][\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}][\text{M}]}{[\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}]} \right) \quad (2.2)$$

Ligand ve monomer/hareketsiz türlerin yapısı kadar reaksiyon koşulları da (çözücü, sıcaklık, basınç vb)  $k_{\text{act}}$  ve  $k_{\text{deact}}$  hız sabitlerinin değerlerini ve dolayısıyla onların oranı olan  $K_{\text{ATRP}}$  güçlü bir şekilde etkiler.

Eşitlik 2.3, hızlı başlatma durumunda, zincir sonlandırma veya zincir aktarımı olmayan durumlarda hareketsiz türlerin ( $\text{P}_n\text{X}$ ) ve deaktivatörün ( $\text{X-Cu}^{\text{II}}$ ) derişiminden, yayılmaz hız sabitinden ( $k_p$ ), deaktivasyondan ( $k_{\text{deact}}$ ), monomer dönüşümünden etkilenen ve ATRP ile hazırlanan polimerlerin moleküler ağırlık dağılımını ( $M_w$ ) ( $M_w/M_n$ ) göstermektedir [51].

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} + \left( \frac{k_p[\text{P}_n\text{X}]}{k_{\text{deact}}[\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}]} \right) \left( \frac{2}{p} - 1 \right) \quad (2.3)$$

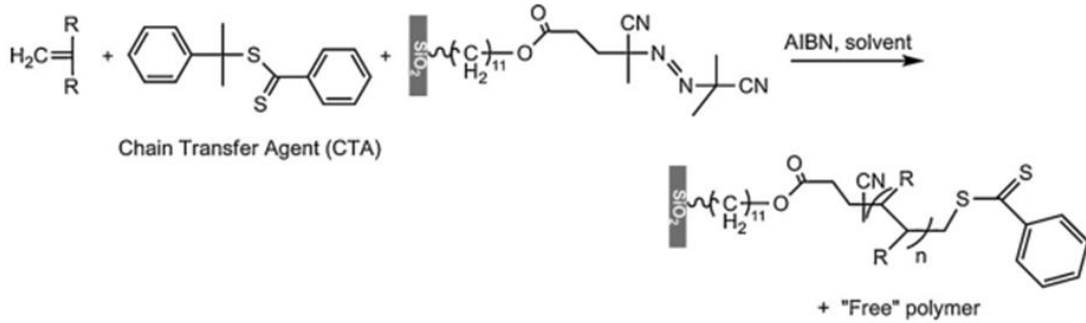
### 2.5.1.2.2. Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transferi (RAFT) Tekniği

RAFT polimerizasyonu, polimer zincir parçalarının transferine dayalı tersinir ekleme-parçalanma serileri içermektedir ve bu dinamik denge, polimer zincirlerinin istenilen şekilde büyümesini sağlar. RAFT polimerizasyonunun başarılı olabilmesi için temel şart doğru RAFT ajanı veya RAFT zincir transfer ajanının

seçilebilmesidir. Bu bileşik farklı görevlere sahip olan “Z ve R” olarak adlandırılan iki özel gruptan oluşmaktadır. Z grubu RAFT ajanının reaktivitesini kontrol eder ve iki ana görevi vardır. İlk olarak C=S bağının radikal eklemeye karşı genel reaktivitesini belirler. İkinci olarak C=S bağı boyunca radikal türlerin eklenmesi nedeniyle ara radikalın ömrünü etkiler [50].

R grubu ise genel reaktiviteyi hassas bir şekilde ayarlar ve bu sayede kontrollü ve etkili olarak polimerizasyonu ölçer. R grubu da polimerizasyonda iki önemli göreve sahiptir. İlk olarak R grubu iyi bir serbest radikal (homolitik) ayrılma grubu olmalıdır. İkinci olarak homolitik ayrılmadan üretilen radikal, radikal polimerizasyonunu başlatabilmelidir ya da makro RAFT ajanlarına basitçe (makro) monomer ekleyebilmelidir [54].

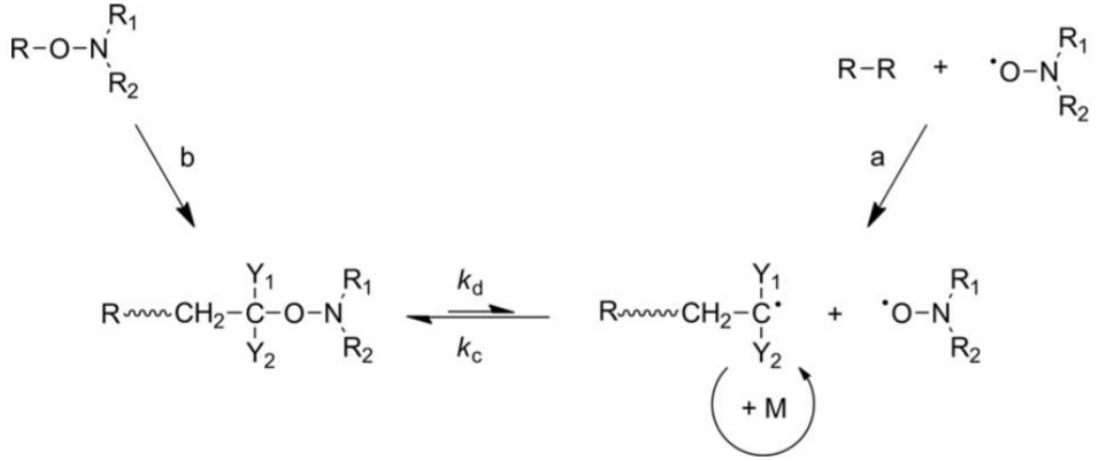
Şekil 2.8'de RAFT koşullarında yüzeyi immobilize edilmiş modifiyeli silikat kullanılarak polistiren, poli (metil metakrilat) ve poli (N,N-dimetilakrilamid) (PDMA) yapıları hazırlanmıştır [55].



Şekil 2.8. Si-tersinir RAFT yöntemiyle homo-poli (stiren) yapıların hazırlanması [56].

### 2.5.1.2.3. Nitroksit Aracılı Polimerizasyon (NMP) Tekniği

NMP, ilk CLRP teknolojisini sunan ve uygulanması en kolay olan tekniktir. NMP tekniği, büyüyen yayılma (makro) radikali ile nitroksit arasında bir kontrol ajanı olarak görev yapılan tersinir bir sonlandırma mekanizmasına dayanmaktadır. Bu mekanizmada, artan sıcaklık üzerine basit bir homolitik bölünme ile yayılan radikal ve nitroksit geri üretilir eğer uygun bir seçim yapılmışsa, hareketsiz ve aktif türler arasında aktivasyon-deaktivasyon dengesi olarak adlandırılan bir denge kurulur [57].



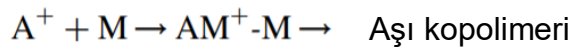
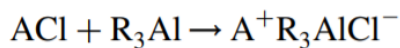
Şekil 2.9. Nitroksit aracılı polimerizasyonda aktivasyon-deaktivasyon dengesi. İki bileşenli başlatma sistemi (a) ve tek bileşenli başlatma sistemi (b) [58] [57].

NMP geliştirilen ilk CLRP yöntemi olmasına rağmen ATRP ve RAFT, kontrol edilebilen monomerlerin aralığı, polimerizasyon sıcaklıkları, zincir ucu işlevselliği gibi alanlarda daha fazla avantajlar sunmakta ve daha iyi verimlilik göstermektedir. Bununla birlikte NMP, reaksiyona girmemiş monomerin çıkarılması için bir termal aktivasyon mekanizması, tek bileşenli kontrol sistemi ve basit bir çökeltme haricinde saflaştırma işlemi olmadan uygulanabilecek basit bir yöntem olarak kabul edilmiştir. Bu özellikler NMP tekniğinin avantajları olarak değerlendirilebilir [57].

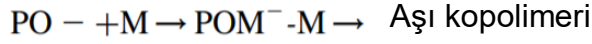
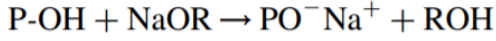
### 2.5.1.3. İyonik Aşılama Tekniği

İyonik aşılama tekniğinde kullanılacak yararlı başlatıcılar olarak Lewis bazlı sıvıdaki alkali metal süspansiyonlar ve organometalik bileşikler sayılabilir. Alkil alüminyum ( $R_3Al$ ) ve halojenür formundaki (ACI) omurga polimeri, kopolimerleşmeye yol açan karbon iyonları oluşturmak üzere etkileşirler [47].

Aşılama anyonik bir mekanizma yoluyla da gerçekleştirilebilir. Sodyum-amonyak veya alkali metallerin metoksiti, aşılınmış kopolimeri oluşturmak üzere monomer ile reaksiyona giren polimerin alkoksitini ( $PO^-Na^+$ ) oluşturur [47].



Şekil 2.10. Katyonik mekanizmaya örnek [47].



Şekil 2.11. Anyonik mekanizmaya örnek [47].

## 2.5.2. Radyasyonla Aşılama Teknikleri

### 2.5.2.1. Yüksek Enerjili Radyasyon ile Aşılama

Bu teknikte radikallerin oluşturulması için herhangi bir radikalik başlatıcıya ihtiyaç duyulmaz, ışınlamanın yapıldığı ortama göre polimer yüzeyinde farklı yapılar oluşabilir; örneğin ışınlama oksijen ortamında meydana gelirse polimerde peroksitler oluşabilir.

Radyasyon ile başlatılan aşı polimerizasyonu 3 farklı şekilde meydana gelebilir:

I. Ön ışınlama ile aşılama yöntemi

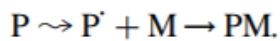
II. Birlikte ışınlama ile aşılama yöntemi

III. Peroksidasyon ile başlatılan aşılama yöntemi

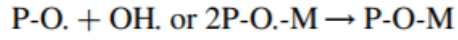
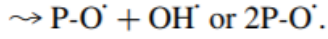
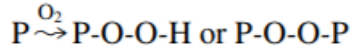
Ön ışınlama tekniğinde, polimerik gövde, serbest radikaller oluşturmak üzere, vakumda veya inert bir gaz varlığında ışınlanır ve bu ışınlanmış polimerik gövde daha sonra uygun monomer ile sıvı veya buhar halinde veya uygun bir çözücü içinde muamele edilir.

Birlikte ışınlama tekniğinde, polimer ve monomerler, serbest radikallerin oluşturulması ve daha sonra ekleme yapılabilmesi için aynı anda ışınlanırlar.

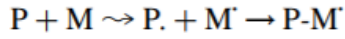
Peroksidasyon ile aşılama yönteminde ise, polimerik gövde, yapısına ve ışınlama koşullarına göre hidroperoksitleri veya diperoksitleri oluşturmak üzere hava veya oksijen varlığında yüksek enerjili radyasyona maruz bırakılır. Oluşan peroksit ürünleri sonra monomer ile daha yüksek bir sıcaklıkta muamele edilir, peroksitler radikallere ayrışır aşılama başlatır [47].



Şekil 2.12. Ön ışınlama ile aşılama [47] .



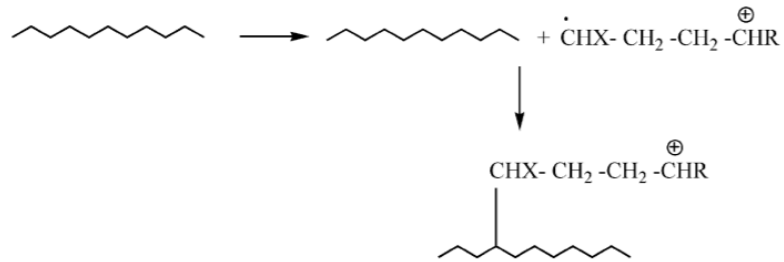
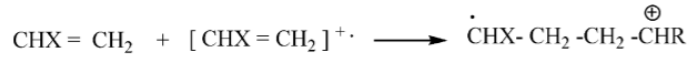
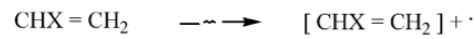
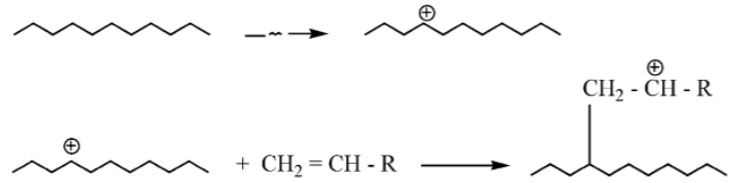
Şekil 2.13. Peroksidasyon ile aşılama [47] .



Şekil 2.14. Birlikte ışınlama ile aşılama [47] .

### 2.5.2.2. İyonik Radikaller ile Aşılama

Bu teknikte polimerik iyonu oluşumu için polimer ışınlanır ve sonra aşılınmış kopolimeri oluşturmak üzere monomerle reaksiyona sokulur. İyonik aşılamanın potansiyel avantajı yüksek reaksiyon hızında olmasıdır. Bu sayede küçük radyasyon dozları kullanılarak gerekli aşılama sağlanabilir. Polimerik gövdeden başlatılan katyonik aşılama Şekil 2.15'te (Yol I) gösterilmiştir. Sonrasında bir dimer oluşturan monomer radikal katyonundan ilerleyebilen alternatif katyonik aşılama mekanizması da yine Şekil 2.15'te verilmiştir (Yol II) [47].



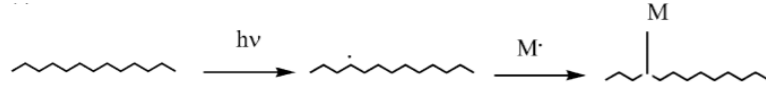


Şekil 2.15. Yol I. Omurgadan başlatılan katyonik aşılama reaksiyon mekanizması.  
Yol II. Monomer aracılığıyla başlatılan katyonik aşılama reaksiyon mekanizması [47].

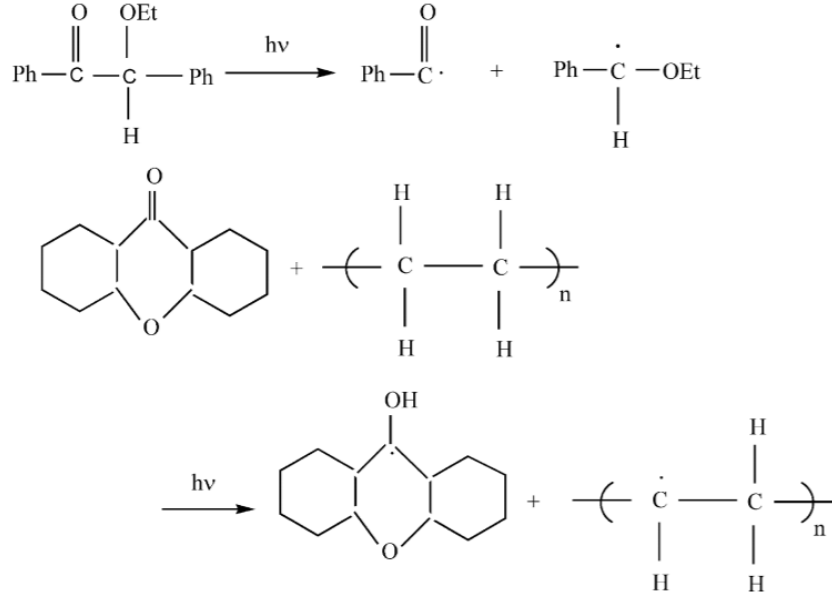
### 2.5.3. Fotokimyasal Aşılama

Molekül bulundurduğu kromofor grubun ışığı absorbe etmesiyle reaktif serbest radikaller oluşur ve aşılama prosesi meydana gelir. Eğer ışığın absorpsiyonu ile bağların koparılması ve serbest radikal alanların oluşması sağlanamazsa benzoin etil eter, azo boyar, aromatik keton ya da metal iyonları gibi foto duyarlaştırıcıların eklenmesiyle reaksiyon desteklenebilir. Bu da aslında duyarlaştırıcı kullanarak ya da kullanmaksızın fotokimyasal teknikle aşılama için iki yöntemin olduğunu göstermektedir [59, 60]. Duyarlaştırıcı kullanılmayan mekanizmalarda, polimerik gövde üzerinde serbest radikal oluşumu gerçekleşir ve bu radikaller aşılama kopolimeri oluşturmak için monomer serbest radikaliyle reaksiyona girer. Duyarlaştırıcı kullanılan mekanizmalarda ise aşılamanın sağlanabilmesi için duyarlaştırıcı, serbest radikalleri oluşturur ve böylece hidrojen atomları polimerik gövdeden polimerden [47].

#### **Duyarlaştırıcı kullanılarak**



### Duyarlaştırıcı kullanılmadan



Şekil 2.16. Fotokimyasal aşılama yöntemi için mekanizma [47].

### 2.5.4. Plazma Radyasyonu ile Aşılama

Plazma polimerizasyon tekniği son zamanlarda oldukça fazla ilgi gören, maddenin 4. hali olan plazma oluşturulduktan sonra plazmanın kaotik ortamındaki serbest radikaller ve iyonların etkisiyle aktif bölgeler oluşturulduğu bir yöntemdir. Etkin rol oynayan plazma koşulları, iyonlaştırıcı radyasyonla aynı olanaklara sahiptir [61, 62]. Plazma polimerizasyonu genel olarak elektron kaynaklı uyarma, iyonlaşma ve ayrılma basamaklarından oluşmaktadır [47].

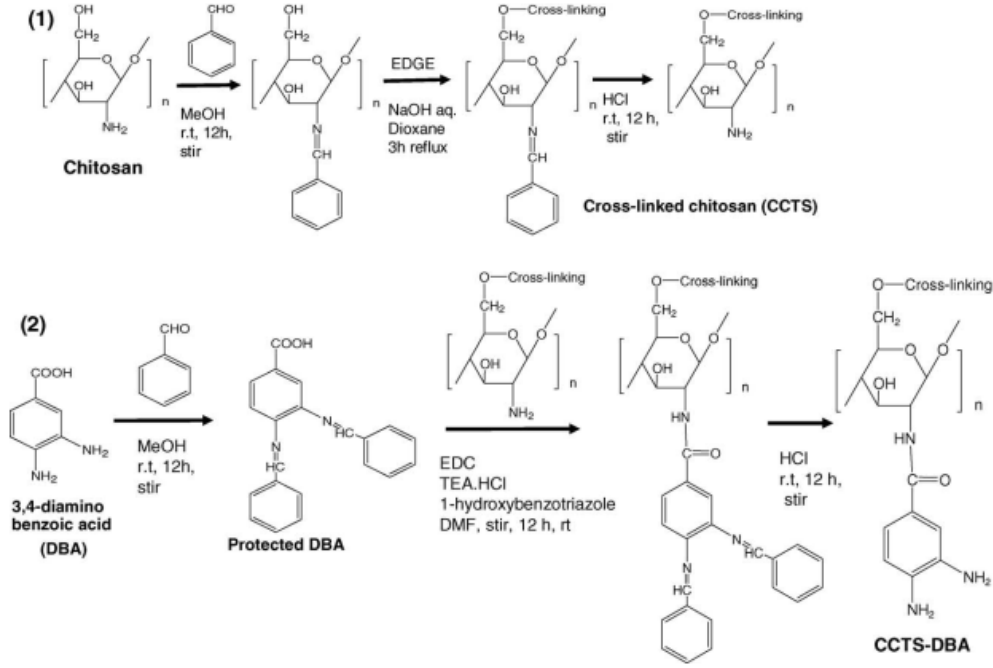
### 2.5.5. Enzimatik Aşılama

Enzimatik aşılama tekniği diğer yöntemlere kıyasla yeni gelişen bir tekniktir. Bu tekniğin temel prensibi kimyasal/elektrokimyasal aşılama reaksiyonunun bir enzim ile başlatılmasıdır [63]. Örnek olarak tirozinazın fenolü kitosanla enzimatik olmayan reaksiyona giren o-kinona dönüştürebilme yeteneği verilebilir [47].

### 2.6. Arsenik ve Selenyum Adsorpsiyonu ile ilgili Literatür Çalışmaları

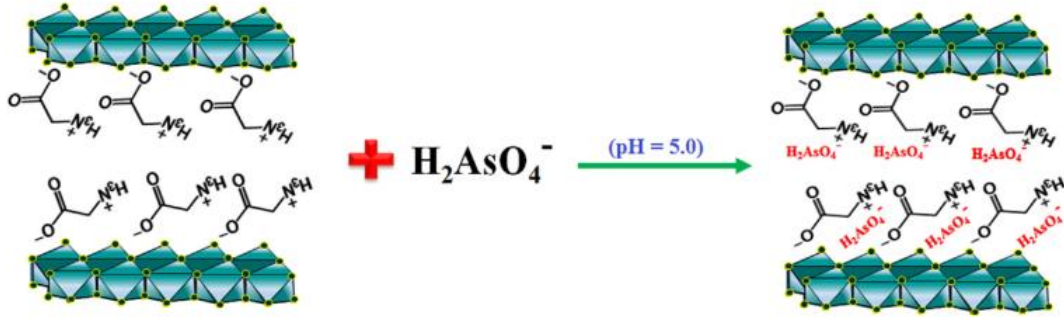
Arsenik ve selenyum belirlenen limitlerin üzerinde insan sağlığını olumsuz etkilediği için arsenik ve selenyum uzaklaştırılması için birçok araştırmacı birçok farklı malzeme kullanarak çalışmalar yapmışlardır.

Sabarudin ve arkadaşları, gövde malzemesi olarak çapraz bağlı kitosan kullandıkları çalışmalarında, 3,4-diamino benzoik asit (CCTS-DBA reçinesi) ile türevlendirilmiş bir kitosan reçinesi geliştirmişlerdir. Geliştirilen CCTS-DBA reçine, eser miktarlardaki elementlerin adsorpsiyon davranışını incelemek için kolon ön-muamele çalışmalarında kullanılmıştır. CCTS-DBA reçine, pH 3'te As(V), pH 2'de Se(VI) için iyi adsorpsiyon sağlamıştır. As(V) ve Se(VI) için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 82 ve 88 mg/g reçine olarak tespit edilmiştir [64].



Şekil 2.17. CCTS-DBA reçinesi eldesi, (1) çapraz bağlı kitosan eldesi, (2) Diamino benzoik asit ile türevlendirilmesi [64].

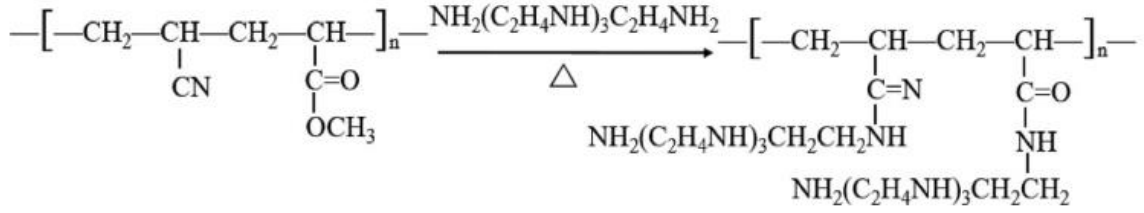
İnterkalasyonlu-katmanlı çift hidroksit (LDH)'lerdeki zwitterionların varlığının, su çözeltilerinden Cr(VI) , As(V) ve Se(VI) oksianyonlarının uzaklaştırılması üzerindeki etkilerini ve interkalasyonlu-LDH'lerin seçiciliğinin ve adsorpsiyon kapasitesinin incelendiği çalışmada, Glisin (Gly) protonlanmış amin grubunun pozitif elektrik yükü ile oksianyonların negatif elektrik yükü arasındaki elektrostatik etkileşim nedeniyle, Gly-LDH, NO<sub>3</sub>-LDH'den oksianyonlar için daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine ve seçiciliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Gly-LDH, As(V) için 645.1 mg/g, Se(VI) için 208.6 mg/g ile son derece yüksek adsorpsiyon kapasiteleri göstermiştir [65] [65].



Şekil 2.18. İnterkalasyonlu-katmanlı çift hidroksit yapılarının Arsenat iyonu adsorpsiyonu [65].

Dobrzynska çalışmasında, 3-aminopropiltrioksilan (APTES), N-[3-(trimetoksisilil)propil] etilendiamin (TMPED) ve 3-merkaptopropiltrimetoksilan (MPTMS) ile işlevselleştirilmiş üç organosilika hibrit SBA-15 tipi malzemenin As(V), Cr(VI) ve Se(VI) iyonlarına karşı adsorpsiyon yeteneklerini karşılaştırmıştır. As(V), Cr(VI) ve Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonu pH ve çalkalama süresi ile ilgili olarak incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon izotermi, seçicilik ve adsorpsiyon mekanizması da incelenmiştir. Optimum pH değerleri altında maksimum adsorpsiyon kapasiteleri As(V)/SBA-APTES – 36 mg/g, As(V)/SBA-TMPED – 24 mg/g, Cr(VI)/SBA-APTES – 51 mg/g, Cr(VI)/SBA-TMPED – 55 mg/g, Cr(VI)/SBA-MPTMS-55 mg/g, Se(VI)/SBA-APTES – 79 mg/g, Se(VI)/SBATMPED – 78 mg/g, Se(VI)/SBA-MPTMS – 31 mg/g olarak tespit edilmiştir [66].

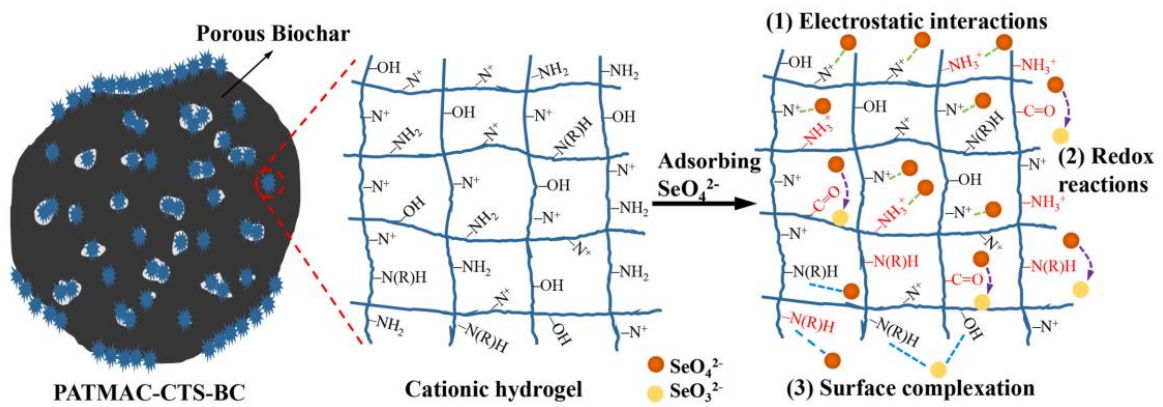
As(V) ve Se(VI) iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılması için amin gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiş bir fiber adsorbent olan akrilik amin fiberler (AAF) geliştirilmiştir. Fiber yapılar, kullanımı basit ve su sisteminden farklı olma avantajına sahiptir. AAF'nin adsorpsiyon çalışmaları pH, kinetik ve izotermi etkisi olacak şekilde kesikli sistemlerde araştırılmıştır. As(V) ve Se(VI) adsorpsiyonunda ortamda bulunan anyonların ve organik asitlerin etkileri incelenmiştir. Gerçek su örneklerinde kullanımı hakkında daha fazla bilgi edinmek için kolon filtrasyonu ve rejenerasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Langmuir izotermine göre As(V), As(III), Se(VI) ve Se(IV)'ün sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 270,3, 40,5, 256,4 ve 158,7 mg/g olarak tespit edilmiştir [67].



Şekil 2.19. Amin gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiş akrilik fiber eldesi [67].

Benhamou ve ekibi, amin gruplarıyla ile fonksiyonelleştirilmiş mezogözenekli silikaların (MCM-41 ve MCM-48) arsenat ve kromat adsorpsiyonu performanslarını görmek amacıyla çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada MCM-41 ve MCM-48 mezogözenekli silikalar adsorbent olarak heksadesilamin, dodesilamin ve dimetildodesilamin ile fonksiyonelleştirilerek kullanılmıştır. Krom ve arsenat iyonlarının adsorpsiyonun, fonksiyonelleştirildikten sonra önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Dimetildodesilamin ile modifiye edilmiş mezogözenekli silikaların As(V) adsorpsiyonu için daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sergilediği tespit edilmiştir [68].

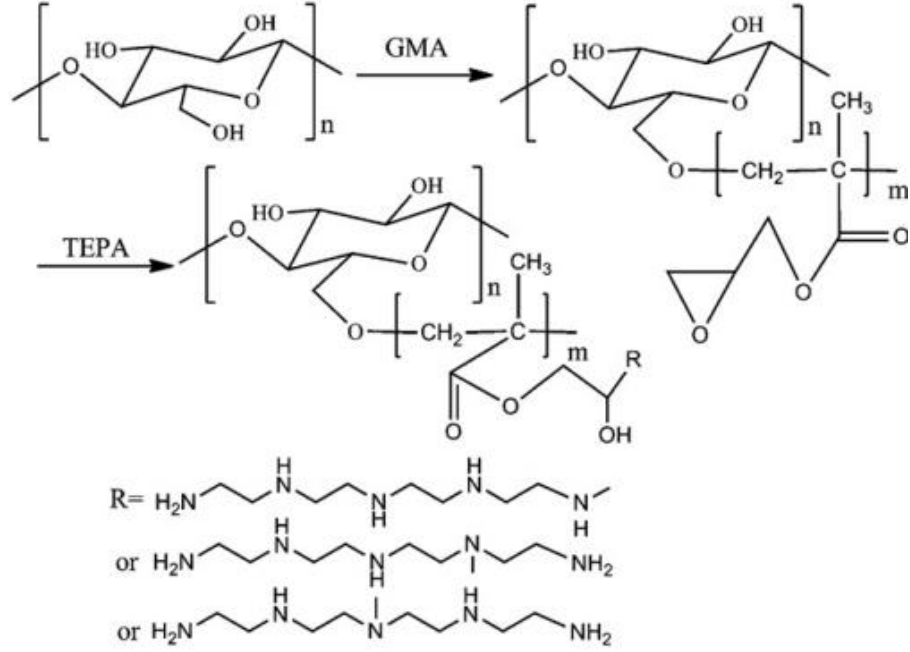
Se(VI) adsorpsiyonu için yapılan diğer bir çalışmada, sudaki anyonik ağır metal iyonlarının (örneğin,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ) uzaklaştırılması için yeni bir kationik poli (alliltrimetilamonyum) aşılınmış kitosan ve BC kompoziti (PATMAC-CTS-BC) geliştirilmiştir. Langmuir izotermine göre Se(VI) maksimum adsorpsiyon kapasitesi 98.99 mg/g olarak tespit edilmiştir [69].



Şekil 2.20. PATMAC-CTS-BC kullanılarak  $\text{SeO}_4^{2-}$  uzaklaştırılması [69].

Yu ve arkadaşları, başlatıcı olarak serik amonyum nitrat (CAN) kullanarak glisidil metakrilatı (GMA) pamuğa aşılınmışlar daha sonra tetraetilenpentamin (TEPA) ile bir halka açma reaksiyonu yoluyla multi-amino grupları ekleyerek çoklu amin

grupları ile fonksiyonelleştirilmiş adsorbent geliştirmişlerdir. Elde edilen adsorbent kullanılarak arsenik sulu ortamdan uzaklaştırılmıştır. Ayrıca Temas süresi, pH, başlangıç konsantrasyonu, ortak iyon ve rejenerasyon performansının etkileri de incelenmiştir. En uygun pH, arsenat As(V) için 5 olarak tespit edilmiştir. Langmuir izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi As(V) için 75.13 mg/g bulunmuştur [70] .



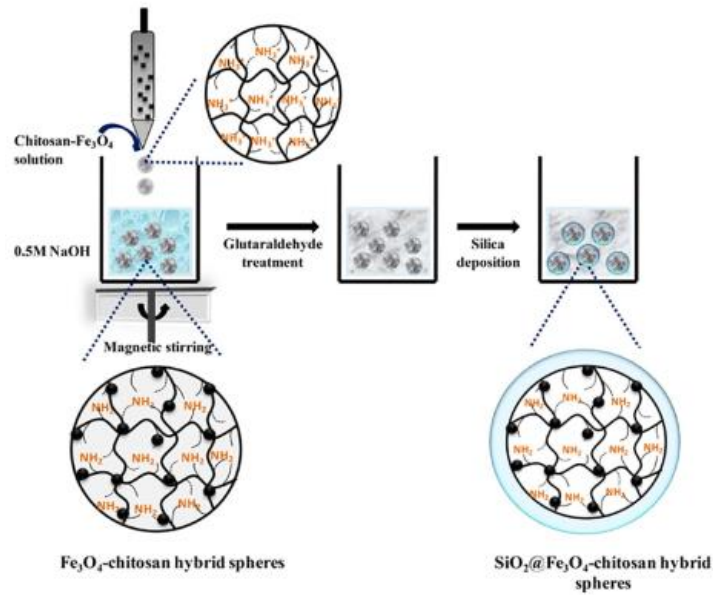
Şekil 2.21. TEPA fonksiyonelleştirilmiş-GMA aşılı selüloz sentezi [70] .

Sulu ortamlardan selenyum adsorpsiyonu için metal oksit emdirilmiş kitosan boncukların kullanılma olasılığı, çok sayıda benzer kirleticiyi uzaklaştırmak kullanılabilir çok işlevli bir adsorbent geliştirmek amacıyla Yamani ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Selenyumun n-TiO<sub>2</sub> ve n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> emdirilmiş kitosan boncukları (sırasıyla TICB ve AICB) üzerindeki adsorpsiyonu, selenyumun düz n-TiO<sub>2</sub> ve n Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerindeki adsorpsiyonu ile karşılaştırılmıştır. Her metal oksit emdirilmiş kitosan boncuk sistemi tarafından selenyum uzaklaştırma mekanizması, adsorpsiyon izotermi ve kinetik çalışmalar kullanılarak belirlenmiştir. Selenyum için uygun pH ve sülfat konsantrasyonunun selenat adsorpsiyonu üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. AICB, eş zamanlı olarak seleniti selenatı adsorbe edebildiği tespit edilmiştir ayrıca ve sadece n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya kitosan'dan daha etkili performans gösterdiği görülmüştür [71] .

Kim ve çalışma arkadaşları, As(V) adsorpsiyonu için biosorbent geliştirmek amacıyla Fermentasyon biyoatığını, polietilenimin (PEI) ile kaplayarak bakteriyel biyosorbentler meydana getirmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonunda Biyosorbentin maksimum As(V) adsorpsiyon kapasitesi, Langmuir modeli ile 62.99 mg/g olarak belirlenmiştir [72].

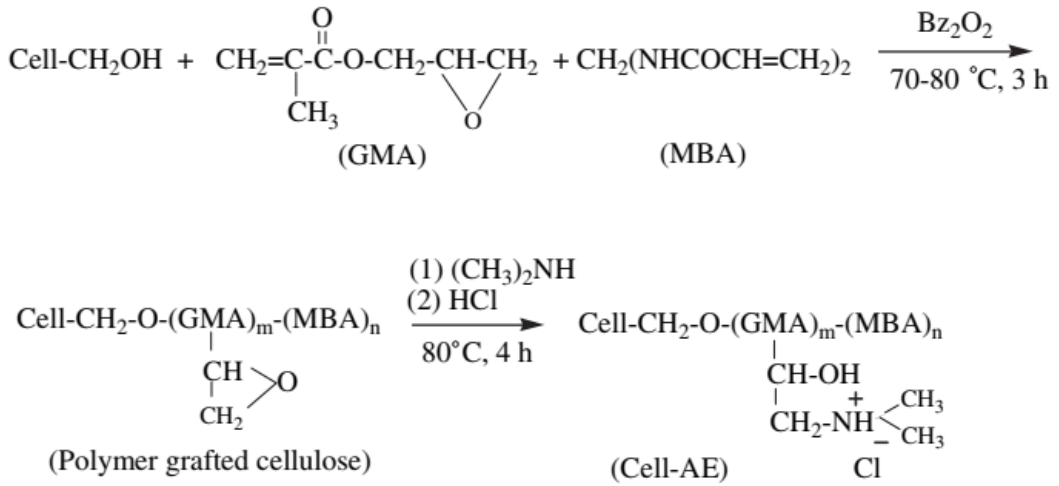
Algal biyokütlenin PEI ile kontrollü etkileşimi sonucunda elde edilen kompozit boncuklar (APEI) daha sonra kuaternize edilerek (Q-APEI), As(V) adsorpsiyonu için çalışılmıştır. Kuaternizasyon işleminin kompozit boncukların adsorpsiyon özelliklerini önemli ölçüde artırdığı tespit edilmiştir. En uygun çalışma pH'ı 7 civarı bulunurken, Langmuir izotermine tam olarak uyarak; maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1,34 mmol As/g olarak tespit edilmiştir [73].

Malwal ve Gopinath çalışmalarında, silika stabilize manyetik kitosan hibrit boncuklar hazırlamışlardır. Silikayı, kitosan taneciklerini, aşırı koşullar altında oldukça kararsız oldukları için stabilize etmek amacıyla kullanmışlardır. Ek olarak, kitosan ağına  $Fe_3O_4$  nanoparçacıklarının dahil edilmesi, malzemenin adsorpsiyon verimliliğini artırmayı hedeflemişlerdir. Elde edilen bu tür hibrit boncuklar, arseniğin sudan verimli bir şekilde uzaklaştırılması için adsorbent olarak kullanabileceğini düşünmüşlerdir. Elde ettikleri sonuçlar, hibrit yapıların tek başına olan yapılarla kıyasla daha verimli olduğu göstermektedir [74].



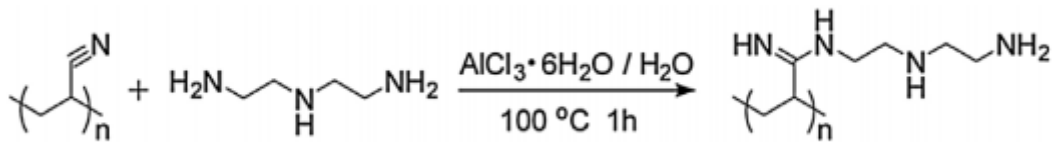
Şekil 2.22. Silika stabilize manyetik kitosan hibrit boncukların eldesi [74].

Anirudhan ve Jalajamony araştırmalarında As(V)'nin sulu ortamdan uzaklaştırılmasına odaklanmışlardır. Bu sebeple çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilen-bis-akrilamid (MBA) ve başlatıcı olarak benzoil peroksit (Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kullanarak GMA ile selülozu polimerize etmişlerdir. Ardından aminasyon ve asit muamelesi ile son halini alan adsorbent ile performans çalışmaları yapılmıştır. En yüksek uyumluluk gosterilen adsorpsiyon izotermi olan Langmuir izotermine gore maksimum adsorpsiyon kapasitesi 187.1 mg/g olarak tespit edilmiştir [75].



şekil 2.23. Amin fonksiyonelleştirilmiş selülozik anyon değiştirici eldesi [75].

Lee ve arkadaşları, amin katkılı akrilik iyon değiştirici lifler geliştirmek ve bunları kesikli sistemlerde kullanarak sulu özeltilerden As(V)'i uzaklaştırmak amacıyla bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. En uygun çalışma pH'ı olarak pH 3.04 tespit edilmiştir. Maximum adsorpsiyon kapasitesi ise 205.3 ± 3.6 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, amin katkılı akrilik iyon değiştirici liflerinin sulu çözeltilerden arsenik giderimi için en avantajlı teknolojilerden biri olarak kullanılabileceğini gostermektedir [76].



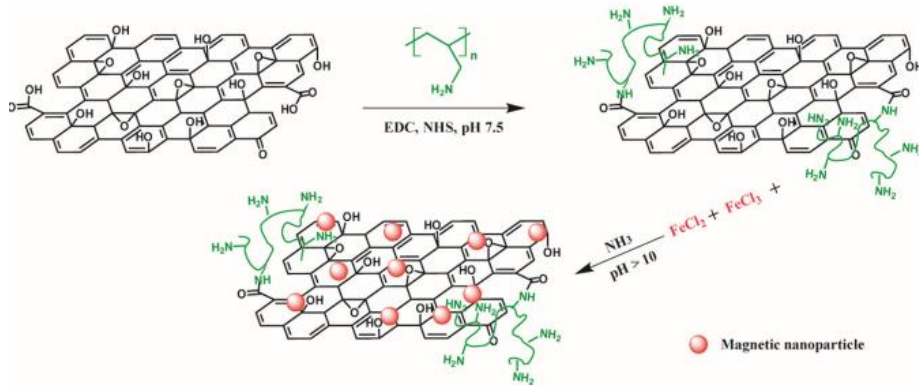
şekil 2.24. Amin katkılı akrilik iyon değiştirici liflerin geliştirilmesi [76].

Diğer bir çalışmada, montmorillonit (Mt) kil mineralin nano boyutlu sıfır değerlikli demir ile (NZVI) uygun şekilde desteklenmesi, Se(VI) ve As(V) adsorpsiyon



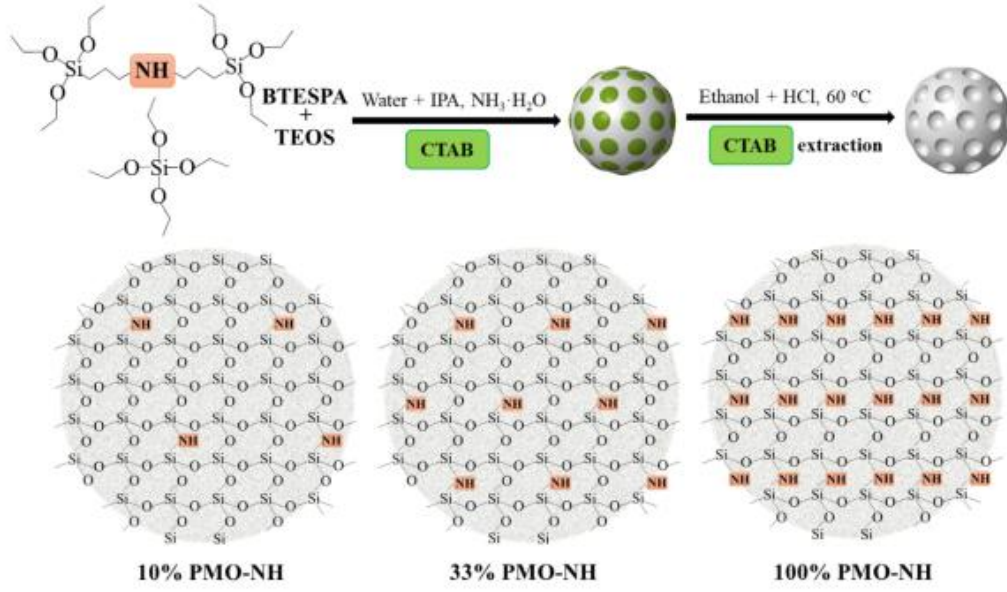
performanslarının incelenmesi ve bunları NZVI ve Mt kil mineralin boş halleriyle karşılaştırılması amaçlanmıştır. Daha sonra, adsorbentlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası karakterizasyonuna dayalı olarak, Se(VI)'nin yokluğunda ve varlığında As(V)'in çıkarılması için uygun bir mekanizma sağlanması çalışılmıştır. Geliştirilen sistemlerde As(V) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 54.75 mg/g, Se(VI) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 28.63 mg/g tespit edilmiştir [77].

Lu ve arkadaşları Selenyum adsorpsiyonunu iyileştirmek için, makromoleküler zincirinde çok sayıda pozitif yüklü amin grubuna sahip suda çözünür bir polimer olan poli(allilamin)i, manyetik Grafen oksit (GO) nanokompozit üzerine aşılamışlardır. Yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda PAA-MGO nanokompozitinin pH 5.8'deki adsorpsiyon kapasitesi Se (IV) için 120,1 mg/g ve Se (VI) için 83,7 mg/g olarak belirlenmiştir [78].



Şekil 2.25. Poli(allilamin) aşılanmış manyetik Grafen oksit (GO) nanokompozit yapıların eldesi [78].

Ana amacı, Se(VI) adsorpsiyonu için daha iyi amin köprülü periyodik mezo gözenekli organosilika (PMO) nanoparçacıkları geliştirmek, analiz etmek ve değerlendirmek olan çalışmada, Amin yüklemesinin Se(VI) uzaklaştırılması üzerindeki etkisini incelemek için, çeşitli ve ayarlanabilir amin içeriklerine sahip bir amin köprülü PMO ailesi, basit ve tekrarlanabilir polikondesasyon yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 100% PMO-NH ile pH 5'te 175,4 mg/g olarak tespit edilmiştir [79].

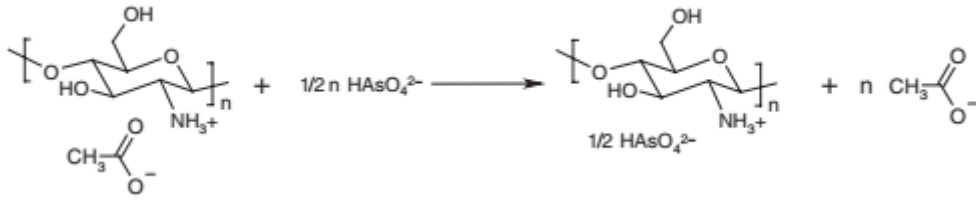


Şekil 2.26. Amin köprülü periyodik mezogözenekli organosilika(PMO) nanoparçacıkların geliştirilmesi [79].

Jiang ve ekibi, çalışmalarında içme suyundan  $\text{As(V)}$ 'i hızlı ve verimli bir şekilde uzaklaştırmak için kullanılabilecek yeni bir malzeme geliştirmeyi amaçlamışlardır. Malzemenin ana gövdesi olan küresel mezogözenekli silikaların (SMS), Silika yüzeyleri  $\text{Fe}^{3+}$  ile koordineli amino gruplarıyla ( $\text{NH}_2$ ) kaplanmıştır. Malzemenin yüzey morfolojisini ve kimyasal yapısını analiz etmek için SEM, Fourier dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve diğer teknikler kullanılmıştır. Materyal daha sonra pH, temas süresi, ortak iyon, adsorpsiyon izotermi ve yeniden kullanılabilirliğin adsorpsiyon performansı üzerindeki etkilerini belirlemek için daha fazla çalışılmıştır. Son olarak çevre suyu numunelerinde adsorbent olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında geniş bir pH aralığında yüksek adsorpsiyon kapasitesi, hızlı adsorpsiyon oranı, kolay rejenerasyonu ve iyi yeniden kullanılabilirliği nedeniyle Fe- $\text{NH}_2$ -SMS yapılarının,  $\text{As(V)}$  ile kirlenmiş içme suyunun arıtılmasında pratik uygulamalar için büyük bir potansiyele sahip olduğu tespit edilmiştir [80].

Kitosanın yapısındaki amin gruplarını protonlayarak yeni bir çözünmeyen adsorbent oluşturmak için basit ve çevre dostu bir teknolojinin kullanıldığı çalışmada, hazırlanan adsorbentin elektrostatik etkileşimler ve iyon değişimleri kullanılarak arsenat iyon adsorpsiyonu performansı araştırılmıştır. Kinetik, adsorpsiyon izotermi ve termodinamiği araştırmak için gerekli çalışmalar

yapılmıştır. Sabit yataklı kolonlarda adsorpsiyon ve desorpsiyonun gerçek zamanlı olarak incelenmesi için enstrümantal kromatografi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Arsenatın kitosan adsorbent tarafından adsorpsiyonu, anyon değişimi ile birkaç dakika içinde gerçekleşmektedir. Çalışma pH'ı olarak pH:8.00 uygun bulunmuştur. Adsorbent, Langmuir izotermi tarafından belirlenen teorik maksimum kapasiteye yakın olan 42 mg/g yüksek bir deneysel maksimum kapasite sunmuştur [81].



Şekil 2.27. Arsenat ve asetat iyonlarının değişimi [81].

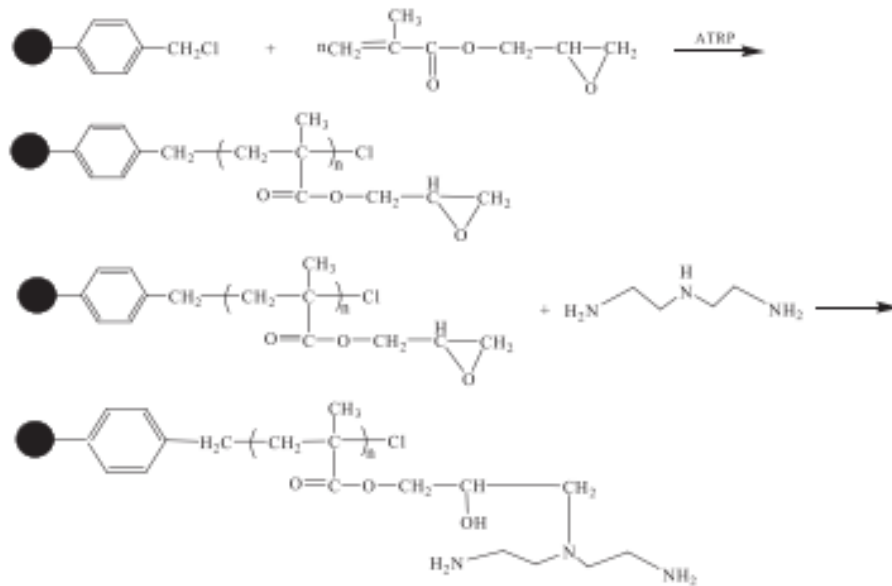
Arsenik iyonlarının sudan uzaklaştırılması amacıyla adsorbent olarak kullanılmak üzere polietilenimin ile modifiye edilmiş manyetik kitosan nanokompozit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{PEI}$ ) oluşturmak ve adsorpsiyon performanslarını incelemek amacıyla yapılan çalışmada sentezlenen nanokompozitin manyetik, yapısal ve fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Arsenik başlangıç konsantrasyonu, pH, adsorbent miktarı ve temas süresi gibi çeşitli parametrelerin adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Geliştirilen nanokompozitin, ayrılmasını ve yeniden kullanılmasını sağlayan manyetik ayırma avantajına sahip olduğundan, arsenik iyonunun adsorpsiyonunda birçok kez kullanım için incelenmiştir. Sentezlenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{PEI}$  nanokompozitinin bu araştırma sonucunda su arıtımı için potansiyel bir adsorbent olduğu tespit edilmiştir. Çalışma pH'ı olarak 6.70 ve adsorpsiyon kapasitesi olarak 86.50 mg/g belirlenmiştir [82].

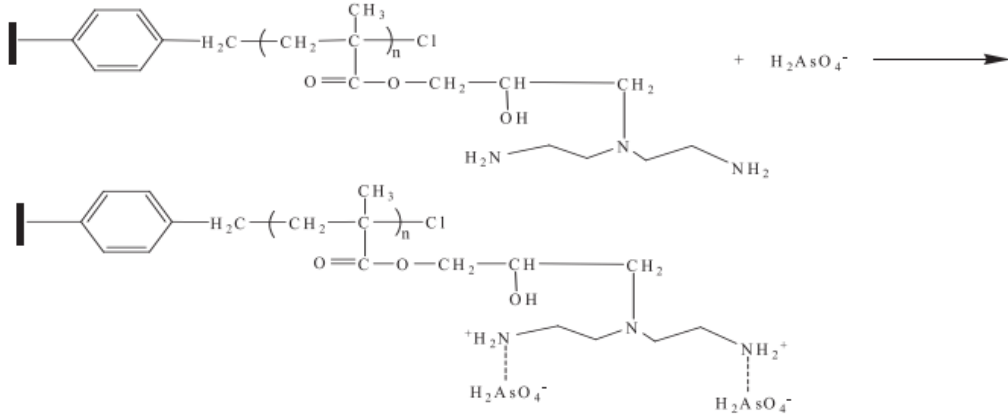
Zayıf baz anyon değiştirici adsorbent olan Diaion WA20 ve Diaion WA30'un  $\text{As(V)}$ 'in sulu ortamlardan uzaklaştırılması için kullanılmalarındaki performansları hem kesikli hem de kolon sistemleriyle değerlendirilmiştir. Denge adsorpsiyon kapasiteleri ve kinetik çalışmaları, her iki zayıf baz anyon değiştirici adsorbentlerin sudan  $\text{As(V)}$ 'i uzaklaştırma etkinliğini değerlendirmek için araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Diaion WA20 ve Diaion WA30'un zayıf baz anyon değiştirici reçineler, içme suyu/yeraltı suyundan  $\text{As(V)}$  uzaklaştırılması için etkili adsorbentler

olarak kullanılabileceğini göstermektedir. As(V) adsorpsiyonunun, çözeltinin asitliğine bağlı olduğu ve yüksek adsorpsiyon oranlarının, düşük pH koşulları altında en uygun olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, her iki reçine de nötr pH bölgesindeki kesikli çalışmalara ve kolon performanslarına göre geniş bir pH aralığında As(V)'i adsorpladığı görülmüştür. Seçicilik çalışmalarında Diaion WA20 ve Diaion WA30'un, iki değerlikli sülfat varlığında (%50 azalmasına rağmen) bile As(V) adsorpsiyonunun yaklaşık, klorür, nitrat ve sülfat gibi koanyonların varlığında As (V)'i tercih ettiği tespit edilmiştir [83].

Suda çözünür ve katyonik polimer bir polimer olan dallanmış-PEI, metakrilasyon yoluyla modifiye edildikten sonra ve ardından poliviniliden florür(PVDF) ile m PEI/PVDF harman çözeltisi oluşturularak nanolifli bir mat halinde elektrospunlanmıştır. Elde edilen m-PEI/PVDF nanolifli matın, sudan kromat ve arsenat için mükemmel adsorpsiyon performanslarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Cr(VI) ve As(V)'in maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 109,1 mg/g ve 230,7 mg/g olarak belirlenmiştir [84] .

Zhang ve arkadaşları, ATRP yöntemini kullanarak glisidil metakrilatı (GMA) polistiren reçine yüzeyine aşılamış daha GMA'da epoksi grubu ile dietilentriaminin amino grubu ve epoksi grubu arasındaki aminasyon reaksiyonu ile yeni bir dietilentriamin-fonksiyonel reçine (DETA-PS reçinesi), geliştirmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda adsorpsiyon kapasitesi ph 4.00'da, 5.25 mmol/g olarak tespit edilmiştir [85].





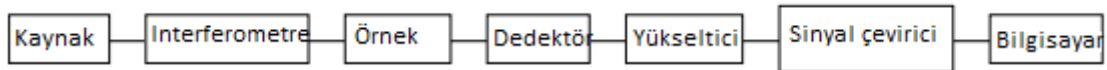
Şekil 2.28. DETA-PS reçinesinin eldesi, As(V) adsorpsiyonu [85].

## 2.7. Karakterizasyon Yöntemleri

### 2.7.1. Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi

Kızıl ötesi spektroskopisi, her durumda her örneğin incelenebildiği çok avantajlı bir yöntemdir. Sıvı, çözelti, tozlar, lifler vb. birçok örnek bu teknikle incelenebilir. Fourier-dönüşüm spektrometrelerinin geliştirilmesi ile kızılötesi spektroskopide önemli gelişmeler meydana gelmiştir. Fourier-dönüşüm kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi sayesinde spektrumların kalitesi artmış ve veri elde etme süresi azalmıştır.

Bir kızılötesi ışınması, analiz edilmek istenen örnek boyunca kızıl ötesi radyasyonun geçirilmesiyle ve geri dönen radyasyonun emilen kısımlarının hangi enerji aralıklarında olduğunun saptanmasıyla yaygın olarak elde edilir. Bir FT-IR spektrumundaki herhangi bir pikin görüldüğü enerji, örnek bir molekülün bir kısmının titreşim frekansına karşılık gelir.



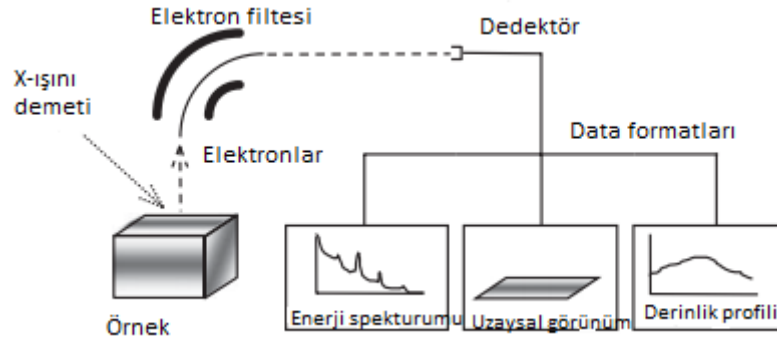
Şekil 2.29. FT-IR spektrometresinin bileşenlerinin basit gösterimi.

Her malzeme kendine has atom dizilimlerine sahiptir, bu farklı dizilimlerin her biri kendine özgü kızılötesi spektrumuna sahiptir. Bu nedenle, kızılötesi spektroskopisi, malzemelerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılır. Ayrıca spektrumdaki piklerinin şiddeti, malzeme miktarı hakkında bilgi verir [86].

### 2.7.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ya da kimyasal analizler için elektron spektroskopisi (ESCA), katı birdiş yüzeyin 1-10 nm'sinin element içeriği ve/veya niteliğini tanımlamak için sıklıkla kullanılan spektroskopik yöntemlerden biridir.

XPS yöntemi ile lityumdan uranyuma kadar tüm elementler dahil herhangi bir katının dış yüzeyindeki nanometre mertebesindeki element içeriği açıklığa kavuşturulabilir ve miktarı tespit edilebilir. Böylece katı yüzeyin kimyasal yapısı açıklanabilir [87].

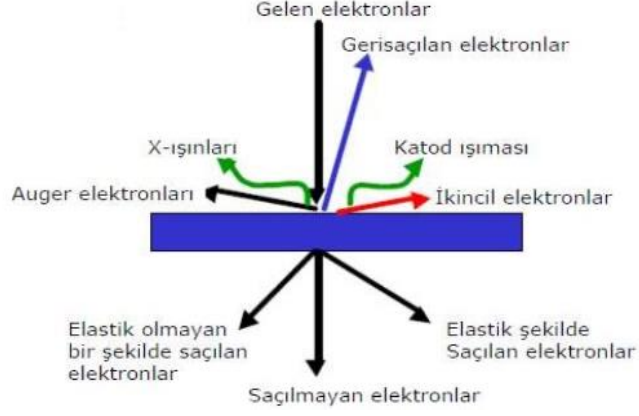


Şekil 2.30. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisinin şematik gösterimi.

### 2.7.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), nanometre mertebesinde mikrometre mertebesine kadar, heterojen organik ve inorganik malzemelerin gözlem ve karakterizasyonuna izin verir. Taramalı elektron mikroskobu ile 10-10,000 x büyütme aralığında malzemelerin yüzey yapılarının görüntüleri elde edilebilir.

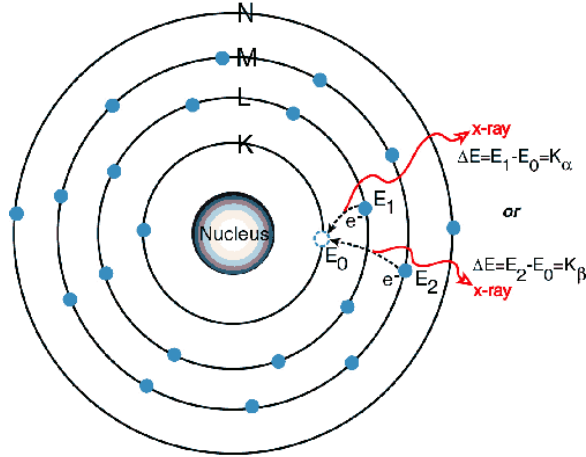
SEM'in çalışma prensibi, elektron ışınının örnekle etkileşiminden üretilen sinyal tipleri, ikincil elektronları, geri saçılan elektronları, karakteristik x ışınlarını ve çeşitli enerjilerin diğer fotonlardan elde edilen spesifik emisyon hacimlerine dayanmaktadır [88].



Şekil 2.31. SEM çalışma prensibi.

#### 2.7.4. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi (EDX)

Enerji Dağılımlı X-ışını spektroskopisi, örneklerin element içeriklerinin tanımlanması veya kimyasal yapılarının aydınlatılması amacıyla kullanılan spektroskopik bir metottür. Bu metotta atom yapısından koparılan ikincil elektronlar sonucu oluşan yörüngedeki boşluklar, kararlı hale gelebilmek için doldurması gerekmektedir. Bu en uygun elektron tarafından gerçekleştirilir. Bu yer değiştirme sırasında fazla enerji X-ışını olarak açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan her bir X-ışınında karakteristik bir bilgi sağlanmaktadır. Bu durum kendisine özgü olması sebebiyle element içeriğinin belirlenmesi ve yapıların açıklanmasında kullanılmaktadır. X ışınları ile 3000 nm'ye kadar analiz yapılabilmektedir [88].



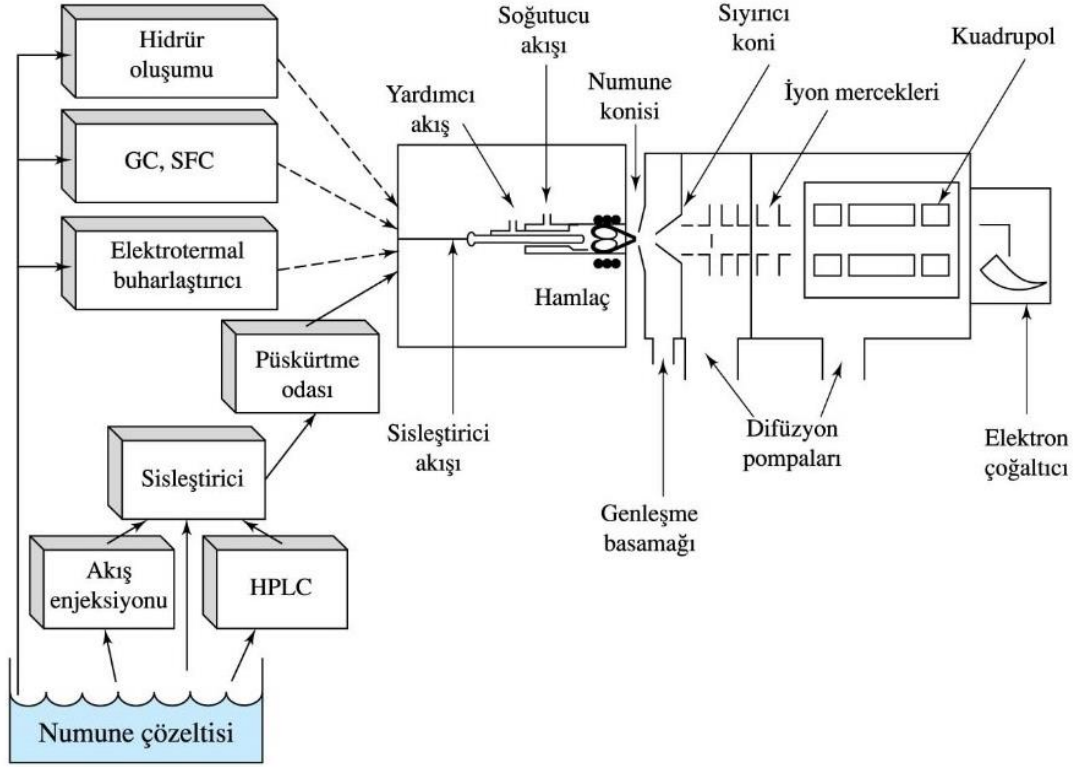
Şekil 2.32. X-ışını meydana gelişi.

### 2.7.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS)

ICP-MS, birçok elementin düşük tespit limitleri, yüksek seçicilik derecesi ve makul derecede iyi hassasiyet ve doğruluktan dolayı, element içeriklerinin belirlenmesi için kullanılan en önemli tekniklerden biridir. ICP-MS sisteminde meşale (torch), bir atomlaştırıcı ve iyonlaştırıcı görevi görür. Çözeltilerin sisteme dahil edilmesi geleneksel veya ultrasonik bir nebülizatör kullanılarak gerçekleştirilir. Analiz edilecek maddeler katı ise, kıvılcım veya lazer ablasyonu veya kızdırma deşarjı gibi diğer örnek giriş tekniklerinden biri kullanılır. ICP-MS çalışma prensibi, ICP meşalesinden üretilen pozitif metal iyonları, genellikle bir kuadrupol olan bir kütle analizörüne bağlanan farklı şekilde pompalanmış bir arayüz üzerinden örneklenerek başlar. Bu şekilde üretilen, geleneksel ICP optik spektrumlarına kıyasla oldukça basit olan spektrumlar, mevcut her bir element için basit bir izotop piklerinden oluşur. Bu spektrumlar, numunede bulunan elementleri belirlemek ve miktar tayini için kullanılır. Genellikle, nicel analizler, kalibrasyon eğrileri kullanılarak yapılır.

ICP-MS'in en önemli bir parçası, atmosfer basıncında  $10^{-4}$  torr'dan daha az bir basınç gerektiren kütle spektrometresiyle çalışan ICP meşalesiyle (torcuyla) çiftleşen arayüzdür. Bu eşleşme, merkezindeki küçük bir menfezle (1.0 mm) su soğutmalı bir nikel koni olan bir örnekleme konisinden (sampling cone) oluşan farklı şekilde pompalanmış bir ara yüz birleştiricisi tarafından gerçekleştirilir. Sıcak plazma gazı bu koniden mekanik bir pompa vasıtasıyla yaklaşık 1 torr basınçta tutulan bir bölgeye iletilir. Bu bölgede gazın hızlı bir şekilde genişlemesi gerçekleşir, bu da soğutulmasına neden olur. Bu bölgedeki gazın bir kısmı, bir kepçe (skimmer cone) adı verilen ikinci bir koni içindeki küçük bir delikten ve kütle spektrometresinin basıncında tutulan bir odaya geçer. Burada, pozitif iyonlar negatif bir voltajla elektronlardan ve moleküler türlerden ayrılır, hızlandırılır ve bir kuadrupol kütle analizörünün giriş menfezine bir manyetik iyon merceği ile odaklanır.





Şekil 2.33. ICP-MS şematik gösterimi.

Periyodik tablodaki elementlerin %90'ından fazlası ICP-MS tarafından analiz edilebilir. Her element için 10 sn'lik ölçüm süreleri, çoğu element için 0.1 ila 10 ppb aralığında tespit limitleri mevcuttur [89].

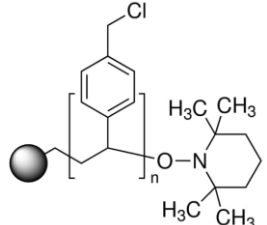
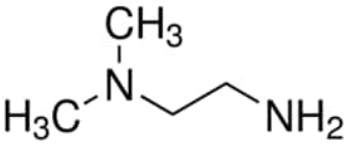
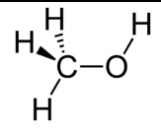
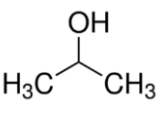
### 3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Tezde Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışmasında gövde polimer olarak kullanılan ve partikül boyutu 74-149 µm olan klorometil polistiren polimerik partiküller (CMS), modifikasyon ve yıkama işlemlerinde kullanılan N,N-Dimetiletildiamin ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) (DMEDA), metanol (CH<sub>3</sub>OH), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), 2-propanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından satın alınmıştır.

As(V) çözeltisi hazırlanmasında sodyum arsenat dibazik heptahidrat (Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) tuzu ve Se(VI) çözeltisi hazırlanmasında kullanılan sodyum selenat (Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Ortak iyon ve iyonik şiddet çalışmalarında kullanılan sodyum nitrat (NaNO<sub>3</sub>) ve sodyum fosfat dodekahidrat (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O) Merck (Almanya), sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve sodyum klorür (NaCl) Sigma-Aldrich (Almanya), ICP-MS analizlerinde kullanılan nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) (%69) Honeywell firmasından tedarik edilmiştir. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflığa sahiptir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve moleküler yapıları.

Kullanılan Kimyasal	Kullanılan Kimyasalın Yapısı
CMS	
DMEDA	
Methanol	
2-Propanol	

### **3.2. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS (DMEDA-m-CMS) Partiküllerin Hazırlanması**

Yapılan tez çalışmasında CMS polimerik partiküller, DMEDA ile modifiye edilmiş, As(V) ve Se(VI) adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Modifikasyon işleminden önce CMS polimerik partiküller saf su ve etanol ile yıkanmış ve sıcaklığı 50 °C olan etüvde kurutulmuştur. Modifikasyon işlemi, sıcaklığı 70 °C olan yağ banyosunda, geri soğutucunun takılı olduğu bir sentez düzeneği ve azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Kurutulan ve 4,00 g olarak tartılan CMS polimerik partiküller iki boyunlu balona alınarak üzerine %70 DMEDA- %30 2-propanol'den oluşan çözelti ilave edilmiş ve yaklaşık olarak 30 dk boyunca azot gazı geçirilerek ortam inert hale getirilmiştir. 24 saat sonunda DMEDA m-CMS polimerik partiküller önce metanol daha sonra saf su ile yıkanarak sıcaklığı 50 °C olan etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kuruduktan sonra tartılarak modifikasyon miktarı eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Modifikasyon yüzdesi: } ((m_1 - m_0) / m_0) \times 100 \quad (3.1)$$

Eşitlikte  $m_0$ ; CMS polimerik partiküllerin ve  $m_1$ ; DMEDA-m-CMS polimerik partiküllerin kuru kütlelerini göstermektedir.

### **3.3. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Arsenik ve Selenyum Örneklerinin Hazırlanması**

Arsenik ve Selenyum adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılan ultra saf su (18,2 Mohm.cm), TKA marka Smart 2 Pure model saf su cihazından temin edilmiştir.

1000 ppm As(V) ve 1000 ppm Se(VI) stok çözeltileri ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamalarında Thermo Scientific Orion 3 Star Benchtop model pH metre kullanılmıştır. pH ayarlamalarında asit olarak seyreltik HCl ve baz olarak seyreltik NaOH kullanılmıştır.

### **3.4. DMEDA-m-CMS Polimerik Partiküllerin As(V) ve Se(VI) Adsorpsiyonu**

#### **3.4.1. As(V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi**

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) ve Se(VI) iyonları adsorpsiyonuna pH'ın etkisi çalışmaları, 20 mg modifiye edilmiş CMS polimerik partikül kullanılarak, 30 mL çözelti ile 10 ppm As(V) için pH 2,00- 10,00 arasında ve 10 ppm Se(VI) çözeltileri ile pH 2,00- 8,00 arasında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalar, orbital çalkalamalı karıştırıcı ile 200 rpm çalkalama hızında ve 25 °C'de gerçekleştirilmiştir. pH taraması çalışması sonucunda adsorplanan As(V) ve Se(VI) miktarı, çözeltide kalan arsenik ve selenyum miktarının ICP-MS cihazı ile ölçülmesi sonucunda elde edilmiştir. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partikülleri As(V) ve Se(VI) adsorpsiyon miktarı (mg/g) Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (3.2)$$

$q_e$  = Adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_0$  = As (V) ve Se(VI) iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L)

$C_e$  = As (V) ve Se(VI) iyonlarının denge derişimi (mg/L)

$V$  = Çözelti hacmi (L)

$m$  = Adsorbent kütlesi (g)

#### 3.4.2. As (V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği

As(V) ve Se(VI) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, 50 mg modifiye edilmiş

CMS polimerik partiküller kullanılarak, 100 mL hacimde 10 ppm ve 50 ppm As(V) ve Se(VI) çözeltileri ile optimum pH değeri olan pH 4,00'te gerçekleştirilmiştir. Kinetik örnekleri, 10.dk, 20.dk, 30.dk, 1. saat, 2. saat, 4. saat, 6. saat, 8. Saat ve 10. Saat olarak belirlenen zaman aralıklarında alınarak elde edilmiştir. Deneyler, orbital çalkalamalı karıştırıcı ile 200 rpm çalkalama hızı ve 25 °C'de gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerden farklı zaman aralıklarında alınan örnekler, ICP-MS cihazı ile ölçülerek adsorlanan As(V) ve Se(VI) miktarları belirlenmiştir. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) ve Se(VI) adsorpsiyon miktarı (mg/g) Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) ve Se(VI) iyonları için

yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiği denklemi Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.3)$$

$q_e$  = Dengeki adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_t$  = t anındaki adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$k_1$  = Hız sabiti

t = Süre, dakika.

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) ve Se(VI) iyonları için yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği denklemi Eşitlik 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\frac{t}{q_t} = \left[ \frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (3.4)$$

$q_e$  = Dengeki adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_t$  = t anındaki adsorplanan madde miktarı

$k_2$  = Hız sabiti

t = Süre, dakika.

### 3.4.3. As(V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

As(V) ve Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisinin incelenmesi amacıyla, 1000 ppm ana stok çözeltilerden seyreltilerek 10, 50, 100 ve 250 ppm As(V) ve Se(VI) çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden 30 mL alınarak pH 4,00'e ayarlanmış ve 20 mg DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneyler, orbital çalkalamalı karıştırıcı ile 24 saat boyunca 200 rpm çalkalama hızında 25 °C'de gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra çözeltide kalan arsenik ve selenyum miktarı ICP-MS cihazı ile ölçülerek belirlenmiştir.

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) ve Se(VI) iyonları için Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi Eşitlik 3.5'e göre hesaplanmıştır;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.5)$$

$C_e$  = As(V) ve Se(VI) iyonlarının denge derişimi (mg/L)

$q_e$  = Dengedeki adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_m$  = Maksimum adsorpsiyon miktarı (mg/g)

$K_L$  = Langmuir Sabiti

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) ve Se(VI) iyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi denklemi Eşitlik 3.6'ya göre hesaplanmıştır;

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.7)$$

$C_e$  = As(V) ve Se(VI) iyonlarının denge derişimi (mg/L)

$q_e$  = Dengeki adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$n$  = Sabit

$K_f$  = Freundlich sabiti.

#### **3.4.4. As(V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Girişim Yapan Anyonların İncelenmesi**

$Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  ve  $NO_3^-$  iyonları, As(V) ve Se(VI) adsorpsiyonuna girişim yapabilmesi muhtemel görülen anyonlar olarak seçilmiştir.

1000 ppm  $NO_3^-$  çözeltisi, sodyum nitrat kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan  $NO_3^-$  çözeltisinden ve ayrı ayrı 1000ppm stok As(V), 1000ppm Se(VI) çözeltisinden gerekli miktarlarda eklenerek, 100 ppm  $NO_3^-$  - 10 ppm As(V) ve 100 ppm  $NO_3^-$  - 10 ppm Se(VI) iyonu içeren çözeltiler hazırlanmıştır. 20 mg DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller, 30 mL çözelti içine konularak pH 4,00'te 25 °C'da ve 200 rpm çalkalama hızında, orbital çalkalamalı karıştırıcı ile 24 saat boyunca çalışılmıştır.

1000 ppm  $Cl^-$  çözeltisi, sodyum klorür kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan  $Cl^-$  çözeltisinden ve ayrı ayrı stok 1000 ppm As(V), 1000 ppm Se(VI) çözeltisinden gerekli miktarlarda eklenerek, 100 ppm  $Cl^-$  - 10 ppm As(V) ve 100 ppm  $Cl^-$  - 10 ppm Se(VI) iyonu içeren çözeltiler hazırlanmıştır. 20 mg DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller, 30 mL çözelti içine konularak pH 4,00'te 25 °C ve 200 rpm çalkalama hızında, orbital çalkalamalı karıştırıcı ile 24 saat boyunca çalışılmıştır.

1000 ppm  $SO_4^{2-}$  çözeltisi, sodyum sülfat kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan  $SO_4^{2-}$  çözeltisinden ve ayrı ayrı stok 1000 ppm As(V), 1000 ppm Se(VI) çözeltisinden gerekli miktarlar eklenerek, 100 ppm  $SO_4^{2-}$  - 10 ppm As(V) ve

100 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$  - 10 ppm Se(VI) iyonu içeren çözeltiler hazırlanmıştır. 30 mL çözelti ile 20 mg DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller kullanılarak pH 4,00'te 25 °C ve 200 rpm çalkalama hızında, orbital çalkalamalı karıştırıcı ile 24 saat boyunca çalışılmıştır.

1000 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$  çözeltisi, sodyum fosfat dodekahidrat kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan  $\text{PO}_4^{3-}$  çözeltisinden ve ayrı ayrı stok 1000 ppm As(V), 1000ppm Se(VI) çözeltisinden gerekli miktarlar eklenerek, 100 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$  -10 ppm As(V) ve 100 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$  -10 ppm Se(VI) iyonu içeren çözeltiler hazırlanmıştır. 30 mL çözelti ile 20 mg DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller kullanılarak pH 4,00'te 25 °C ve 200 rpm çalkalama hızında, orbital çalkalamalı karıştırıcı ile 24 saat boyunca çalışılmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri sonunda çözeltide kalan arsenik ve selenyum miktarları ICP-MS cihazı ile ölçülmüştür.

#### **3.4.5. As(V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisinin İncelenmesi**

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin, As(V) ve Se(VI) iyonları adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisinin incelenmesi amacıyla öncelikle 1 M NaCl stok çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti kullanılarak her birinde ayrı ayrı 10 ppm As(V) ve 10 ppm Se(VI) olacak şekilde 0,1 M; 0,01 M ve 0,001 M NaCl çözeltileri hazırlanmıştır. 20 mg DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller ile hazırlanan bu çözeltilerden 30 mL alınarak pH 4,00'te 25 °C ve 200 rpm çalkalama hızında, orbital çalkalamalı karıştırıcı ile 24 saat boyunca iyonik şiddet etkisi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çözeltide kalan arsenik ve selenyum miktarı ICP-MS cihazı ile ölçülmüştür.

#### **3.4.6. As (V) ve Se(VI) İyonlarının Desorpsiyon Çalışmaları**

10 ppm derişimli As(V) ve Se(VI) çözeltisi kullanılarak adsorpsiyonu gerçekleştirilen DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin adsorpsiyon miktarı belirlendikten sonra 10 mL, % 3  $\text{HNO}_3$  çözeltisi ile desorbe edilerek desorpsiyon miktarları incelenmiştir.

#### **3.4.7. As(V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Çeşme Suyu Ortamının Etkisinin İncelenmesi**

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) ve Se(VI) adsorpsiyonuna çeşme suyu ortamının etkisinin incelenmesi amacıyla 0,1, 0,5

ve 1,0 ppm olmak üzere 3 farklı derişimde As(V) ve Se(VI) iyonları içeren çeşme suyu numuneleri hazırlanmıştır. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerden 20 mg alınmış ve hazırlanan çözeltilerden 30 mL alınarak pH 4,00'te 25 °C ve 200 rpm çalkalama hızında, orbital çalkalamalı karıştırıcı ile 24 saat muamele edilmiştir. 24 saat sonunda çözeltiler ICP-MS cihazı kullanılarak analiz edilmiş ve adsorplanan As(V) ve Se(VI) miktarı hesaplanmıştır.



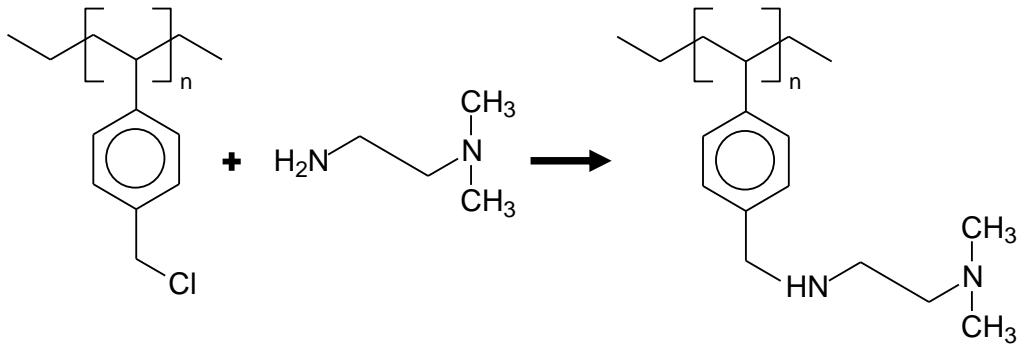
## 4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, atık sulardan arsenik ve selenyum iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmak amacıyla amin grupları içeren klorometil polistiren polimerik partiküller (CMS), N,N-Dimetiletildiamin (DMEDA) ile modifiye edilerek hazırlanmıştır. Polistirenin yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, yüksek mekaniksel ve termal kararlılığı ile ekonomik olarak elde edilebilmesi gibi özellikleri seçiminde öne çıkan faktörler olmuştur.

### 4.1. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS Partiküllerin (DMEDA-m-CMS) Hazırlanması

DMEDA modifikasyon çalışmalarında önceki çalışmalar referans alınarak miktarı %

70 DMEDA / %30 IPA derişimli modifikasyon çözeltisi kullanılmıştır. Modifikasyon deneyi 70°C yağ banyosunda 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon deneyi sonucunda %41,54 modifikasyon yüzdesi elde edilmiştir.



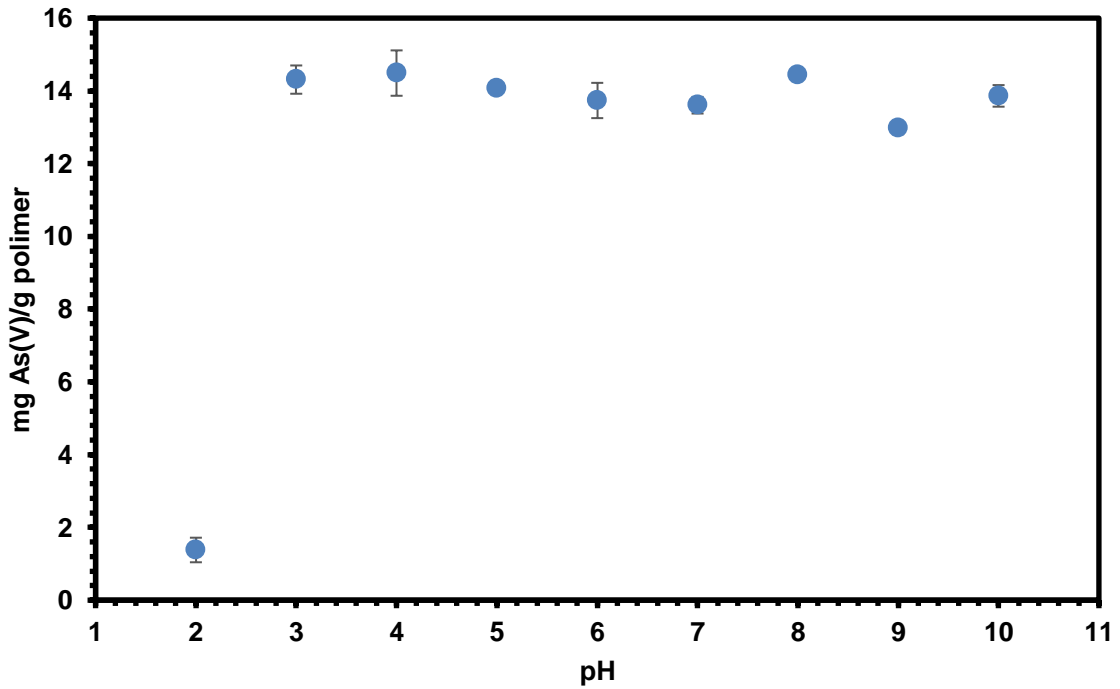
Şekil 4.1. CMS polimerik partiküllerin N,N-Dimetiletildiamin (DMEDA) ile modifiye edilmesi.

### 4.2. DMEDA-m-CMS Polimerik Partiküllerin As(V) Adsorpsiyonu

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyon çalışmaları pH etkisi, adsorpsiyon kinetiği, As(V) başlangıç derişiminin etkisi, ortak iyon etkisi, iyonik şiddet etkisi, çeşme suyu çalışmaları ve desorpsiyon çalışmaları şeklinde gerçekleştirilmiştir.

#### 4.2.1. As(V) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

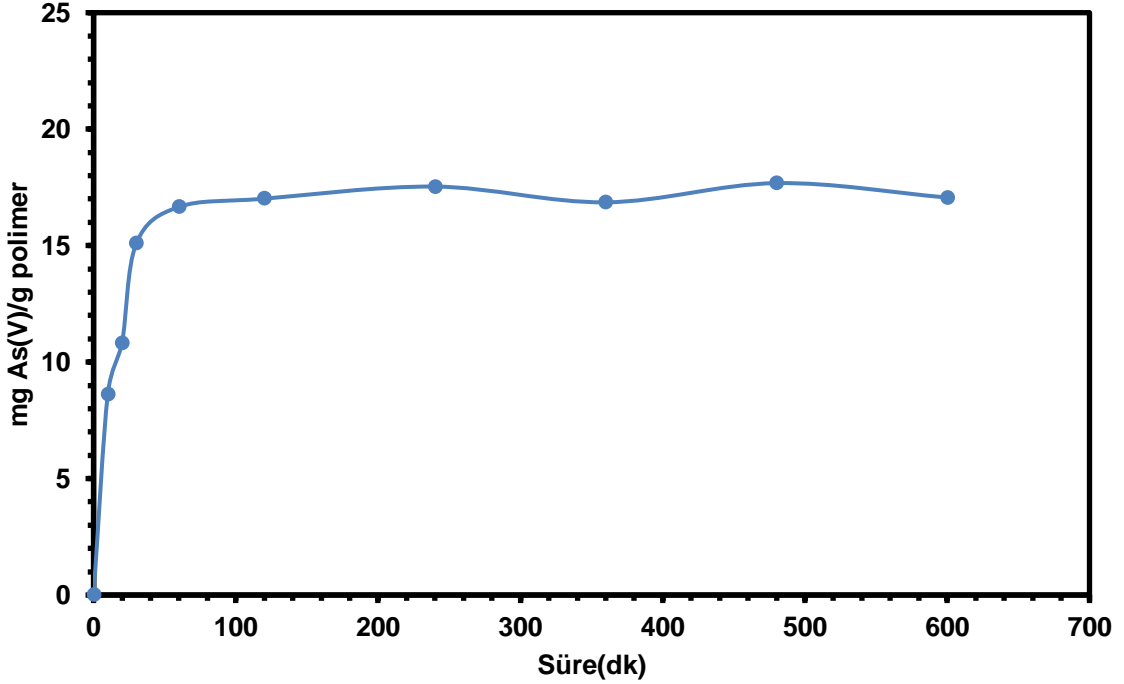
DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi 2,00 – 10,00 aralığında çalışılmıştır. Şekil 4.2.'deki grafiğe göre As(V) adsorpsiyonu için en yüksek adsorpsiyon miktarı pH 4,00'te 14,48 mg As(V)/g polimer olarak tespit edilmiştir. As(V) adsorpsiyonunda pH 4,00'den sonra adsorpsiyon miktarlarında azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin pH 4,00'te pozitif yükü yüklenmesi sonucu oksi-anyon formunda olan As(V) iyonları ile aralarında elektrostatik etkileşim kaynaklı bir tutunma meydana gelmesidir. pH değerinde bazik bölgeye geçilmesi ile birlikte ortamdaki hidroksit iyonu miktarı artmakta ve pozitif yükü yüklenmede azalma meydana gelmekte, dolayısıyla çözeltideki As(V) iyonlarının adsorpsiyonu azalmaktadır. Bu sonuçlar literatür ile de uyumludur [90, 91] . Çalışma pH değeri en yüksek adsorpsiyon miktarının gözlemlendiği pH 4,00 olarak seçilmiştir.



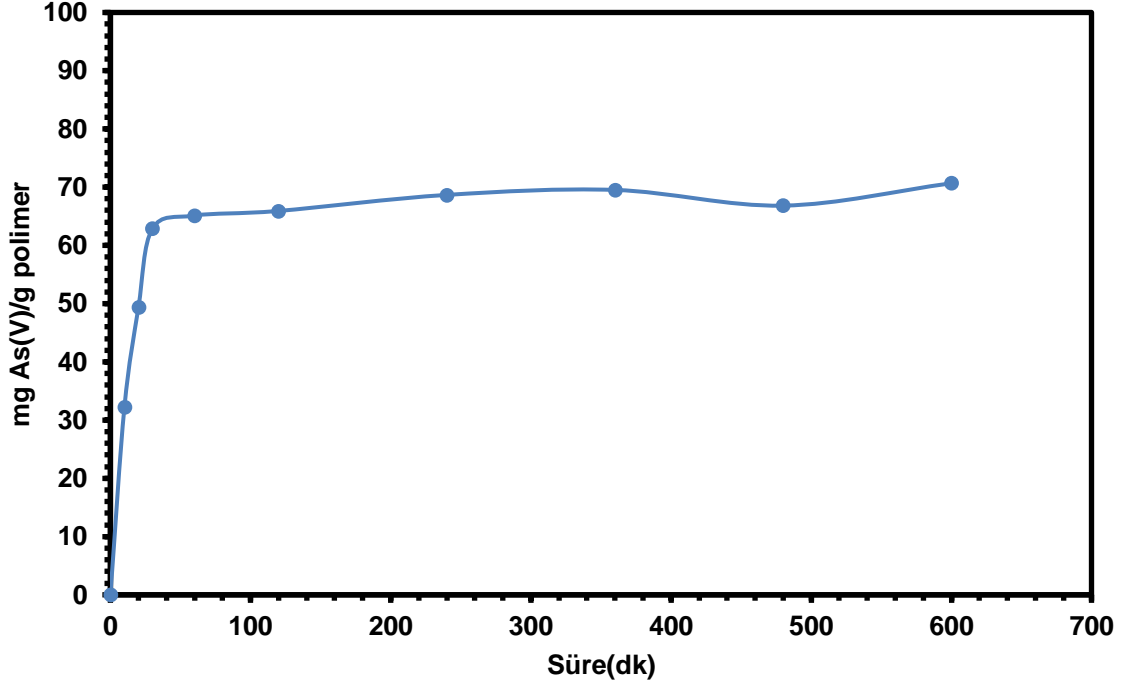
Şekil 4.2. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) iyonlarını adsorpsiyonuna pH'ın etkisi. As(V): 10 ppm, hacim: 30 mL, adsorbent kütlesi: 20 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

#### 4.2.2. As (V) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonuna, adsorpsiyon süresinin etkisi 25 °C'de 0. dakika-10 saat arasında belirlenen sürelerde örnekler alınarak ICP-MS cihazı ile ölçülerek incelenmiştir. Şekil 4.3.a'da görüldüğü üzere, 10 ppm As(V) çözeltisi ile yapılan çalışmalarda 60. dakikadan itibaren denge adsorpsiyon değerine ulaşılmaya başlandığı gözlenmiş ve 600. dakikaya kadar adsorpsiyonun sabit olduğu tespit edilmiştir. Dengedeki As(V) adsorpsiyon miktarı 17,68 mg As(V)/g polimer olarak bulunmuştur. Şekil 4.3.b'de ise 50 ppm As(V) çözeltisi ile yapılan çalışma görülmektedir. Bu çalışmada ise dengenin 60. dakika itibariyle başladığı, 100. dakika itibariyle adsorpsiyonun dengelendiği görülmektedir. 50 ppm As(V) ile yapılan çalışma için dengedeki As(V) adsorpsiyon miktarı 70,67 mg As(V)/g polimer olarak bulunmuştur.

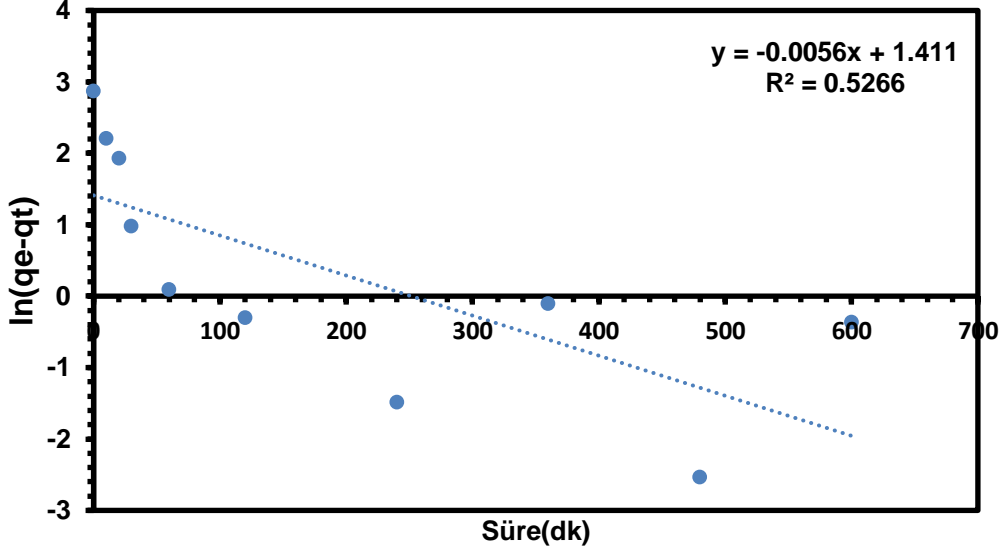


Şekil 4.3.a. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi. As(V): 10 ppm pH: 4,00, hacim: 100 mL, adsorbent kütlesi: 50 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

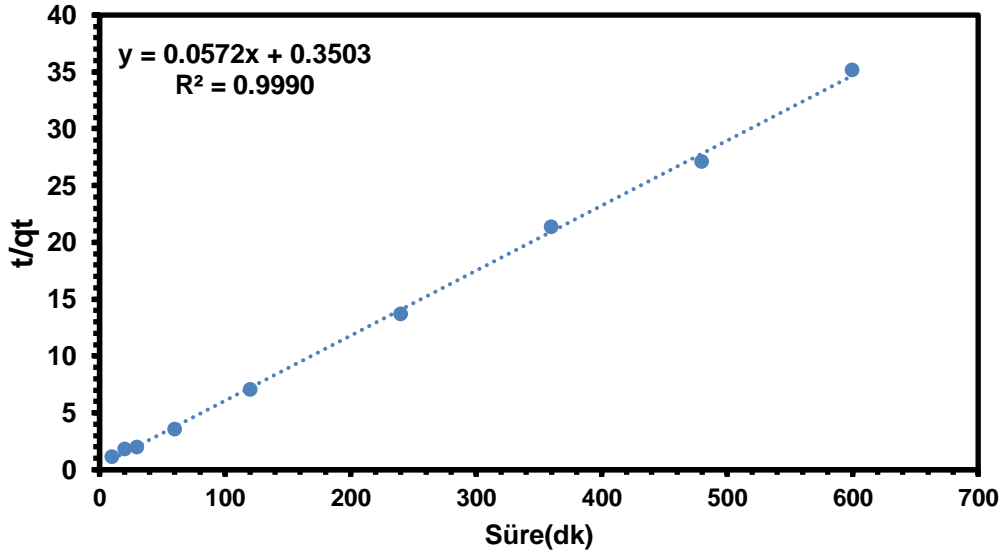


Şekil 4.3.b. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi. As(V): 50 ppm pH: 4,00, hacim: 100 mL, adsorbent kütlesi: 50 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

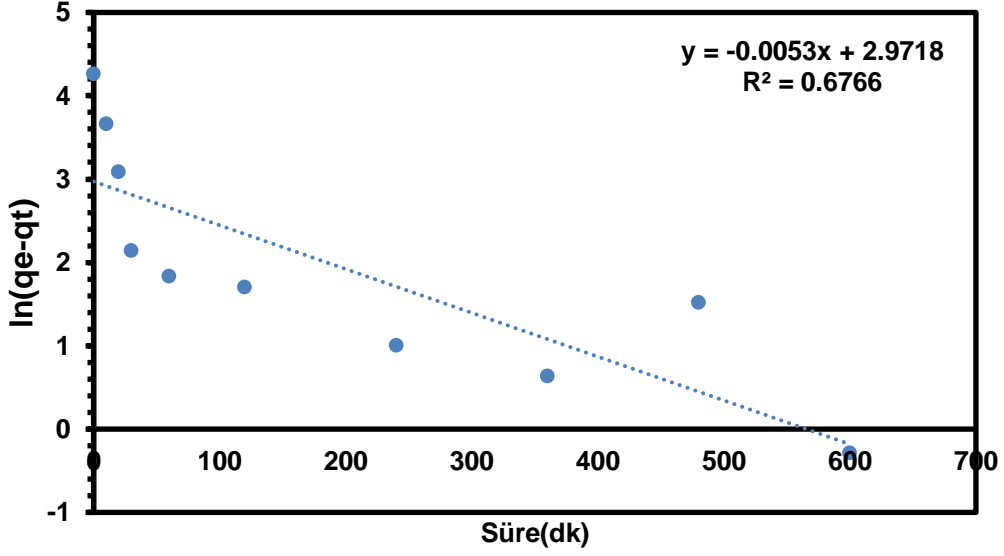
DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği için 10 ppm ve 50 ppm As(V) çözeltisi ile yapılan deneysel çalışmaların sonucuna göre elde edilen verilerle yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemleri kullanılarak ilgili parametreler elde edilmiştir. Grafiklerden elde edilen  $R^2$  değerlerine göre As(V) iyonlarının DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller üzerine olan adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğu tespit edilmiştir.



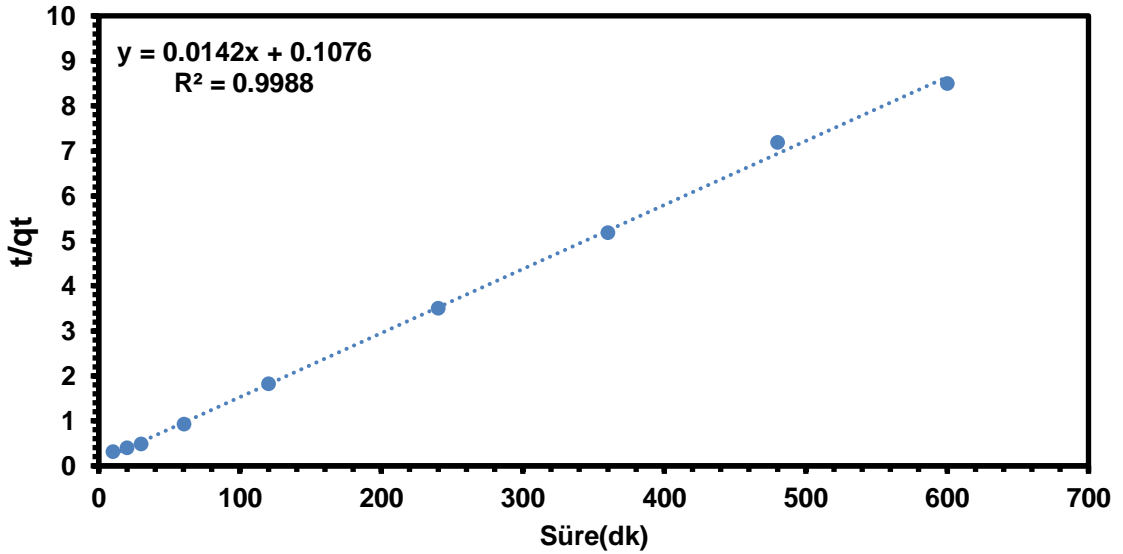
Şekil 4.4.a. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) için yalancı birinci derece kinetik grafiği. As(V): 10 ppm pH: 4,00, hacim: 100 mL, adsorbent kütlesi: 50 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.



Şekil 4.4.b. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) için yalancı ikinci derece kinetik grafiği. As(V): 10 ppm pH: 4,00, hacim: 100 mL, adsorbent kütlesi: 50 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.



Şekil 4.5.a. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) için yalancı birinci derece kinetik grafiği. As(V): 50 ppm pH: 4,00, hacim: 100 mL, adsorbent kütlesi: 50 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.



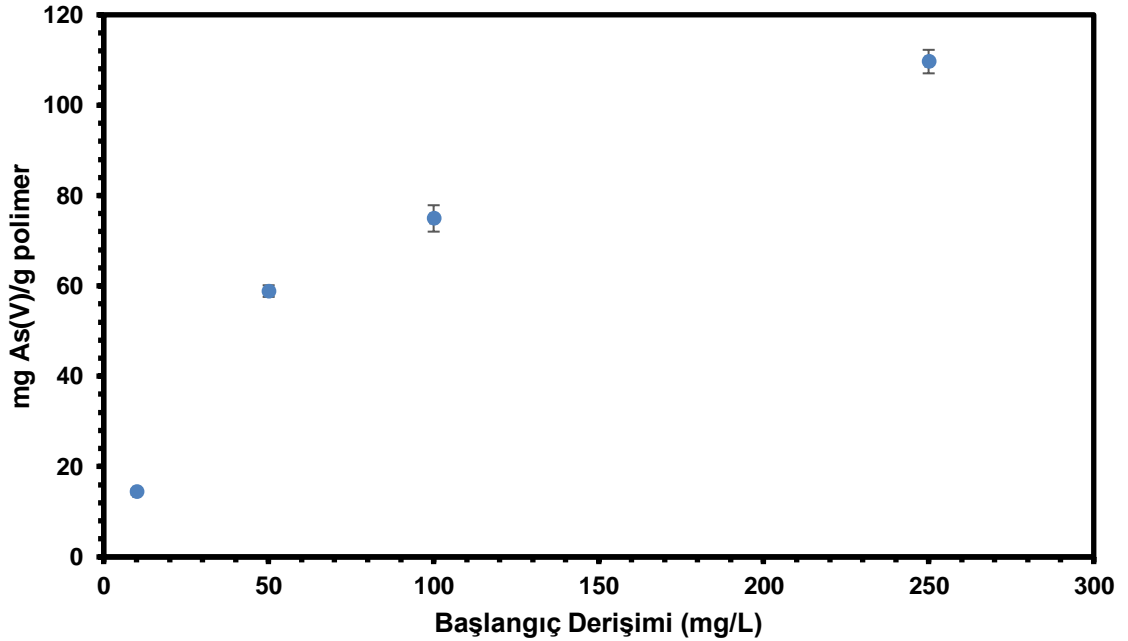
Şekil 4.5.b. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) için yalancı ikinci derece kinetik grafiği. As(V): 50 ppm pH: 4,00, hacim: 100 mL, adsorbent kütlesi: 50 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

Çizelge 4.1. As(V) adsorpsiyonu için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerden elde edilen sabitler.

Derişim	$q_e$ , deneysel (mg/g)	yalancı birinci derece $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$			yalancı ikinci derece $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$		
		$q_e$ , teorik (mg/g)	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$R_1^2$	$q_e$ , teorik (mg/g)	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	$R_2^2$
10 ppm	17,68	4,10	0,0056	0,5266	17,48	0,009049	0,9990
50 ppm	70,67	19,52	0,0053	0,6766	70,42	0,001873	0,9988

#### 4.2.3. As (V) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

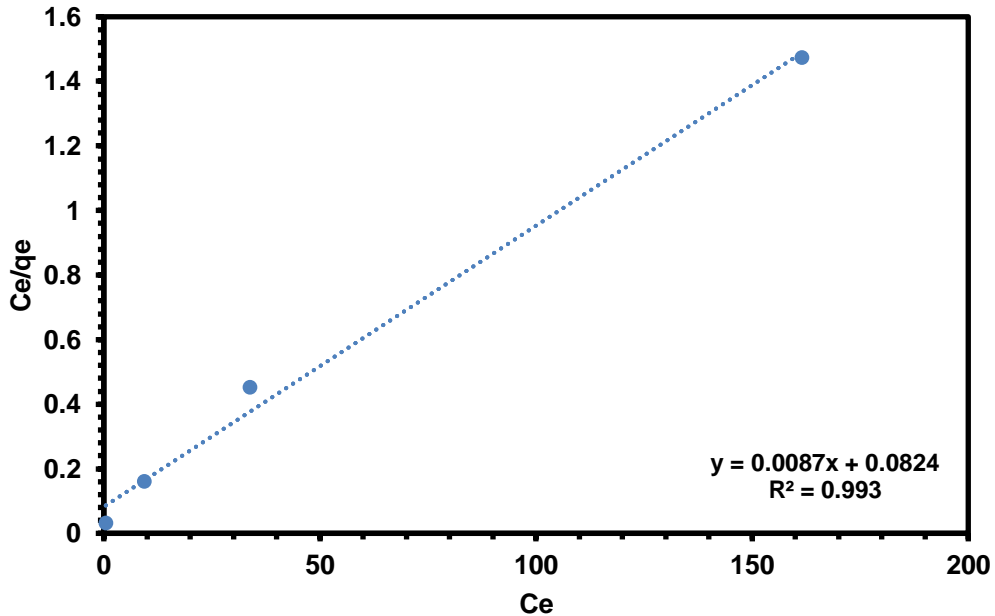
DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin yüzeyine As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi 10 - 250 ppm arasında değişen farklı derişimler kullanılarak incelenmiştir. As(V) iyonlarının başlangıç derişimi artırıldığında As(V) iyonlarının polimerik malzemeye adsorpsiyonun da doğrusal olarak arttığı tespit edilmiştir. 250 ppm As(V) için edilen adsorpsiyon miktarları 109,64 mg As(V)/g polimer olarak bulunmuştur.



Şekil 4.6. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) iyonlarını adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi. pH: 4,00, hacim: 30 mL, adsorbent kütlesi: 20 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

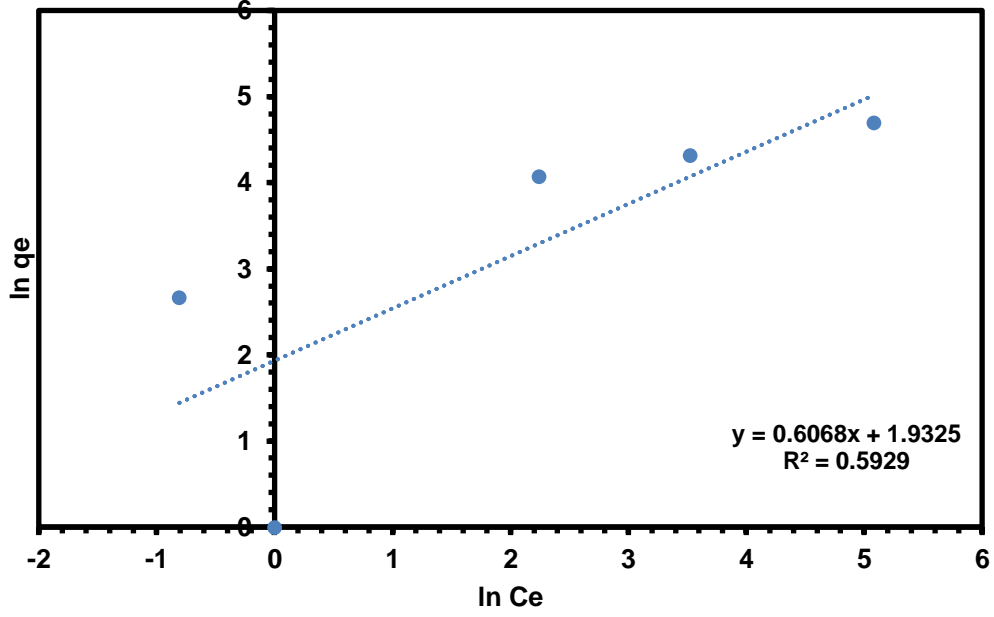
#### 4.2.4. As(V) İyonlarının Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanması amacıyla, başlangıç derişimi deneyinden elde edilen adsorpsiyon miktarlarına ait deneysel sonuçlar Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygulanmıştır. Şekil 4.7. ve 4.8.'de sırasıyla Langmuir adsorpsiyon ve Freundlich adsorpsiyon denklemlerinden elde edilen  $C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  doğrusal grafiği ve  $\ln C_e$ 'ye karşı  $\ln q_e$  doğrusal grafiği gösterilmektedir. Ayrıca Çizelge 4.2.'de Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinden elde edilen sonuçlar yer almaktadır. Verilen  $R^2$  değerleri karşılaştırıldığında As(V) iyonlarının DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin üzerine olan adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Langmuir modeline göre DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin maksimum teorik As(V) adsorplama kapasitesi 114,93 mg As(V)/g polimer olarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm grafiğinden elde edilen teorik As(V) kapasitesi ile deneysel As(V) kapasitesinin birbirine yakın değerler olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre As(V) adsorpsiyonunun tek tabakalı ve homojen olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.7. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonu için Langmuir izoterminin grafiği.





Şekil 4.8. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.

Çizelge 4.2. As(V) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi sabitleri ve korelasyon katsayıları

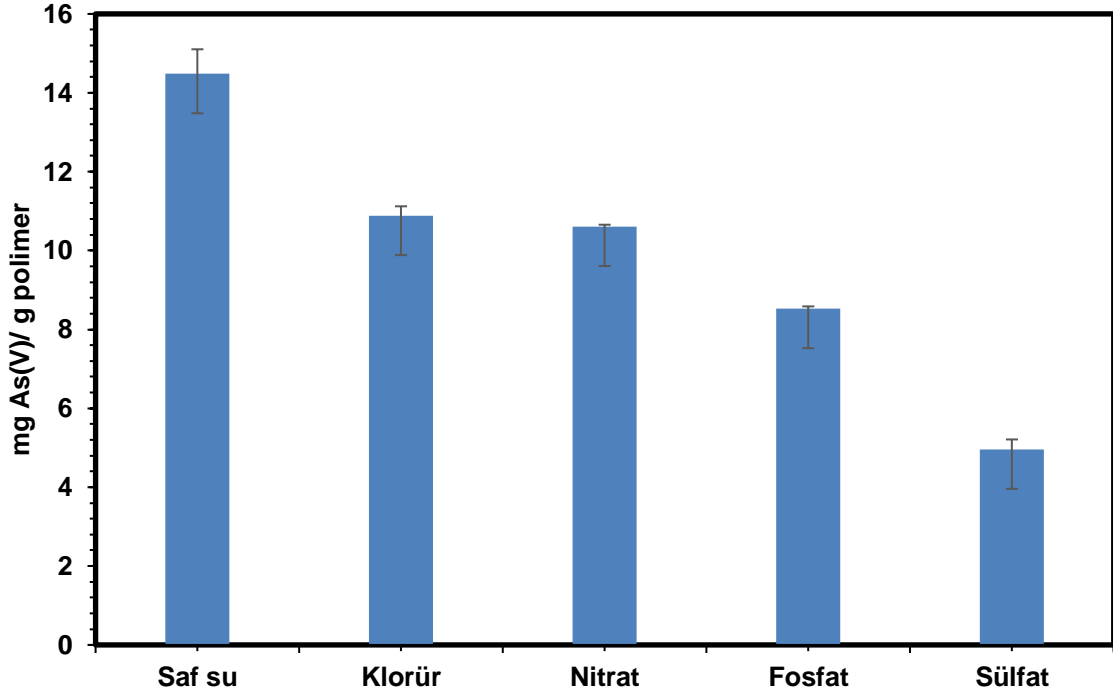
q <sub>deneyssel</sub> (mg/g)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>r</sub> (mg/g)	n	R <sup>2</sup>
109,64	114,93	0,1055	0,993	6,9067	1,6479	0,5929

#### 4.2.5. As(V) Adsorpsiyonuna Girişim Etkileri

##### 4.2.5.1 Anyon Etkisi

Birçok su kaynağından As(V) iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılan adsorbentlerin adsorpsiyon performansları As(V) iyonları ile birlikte yüksek derişimde bulunan Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonları tarafından etkilenmektedir [93]. Şekil 4.9.'da DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin 10 ppm As(V) ve ayrı ayrı 100 ppm Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ortamındaki As(V) adsorpsiyonu mg As(V)/g polimer cinsinden verilmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, yapısal olarak arsenat iyonuna benzerlik gösteren ve çoklu yüke sahip olan sülfat ve fosfat iyonlarının arsenat iyonu adsorpsiyonuna girişim yaptığı belirlenmiştir. Grafikteki sıralamanın SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

Literatür çalışmalarında da ortamdaki özellikle  $\text{SO}_4^{2-}$  varlığının oksianyon türlerin adsorpsiyonuna girişim yaptığı belirtilmiştir [92, 93].

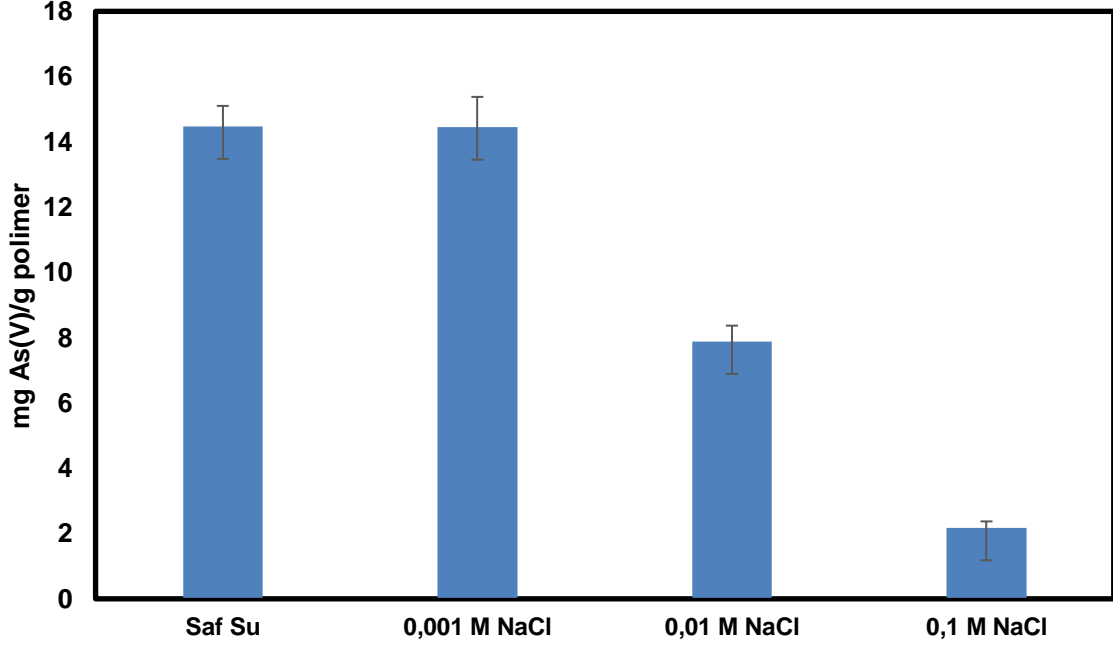


Şekil 4.9. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonunda anyon etkisi. hacim: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent kütlesi: 20 mg, As(V): 10 ppm,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{NO}_3^-$  : 100 ppm, adsorpsiyon süresi: 24 saat, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

#### 4.2.5.2. İyonik Şiddetin Etkisi

DMEDA ile Modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi farklı derişimlerdeki NaCl ortamlarında incelenmiştir. Literatür çalışmalarına göre As(V) iyonlarının aktivitesi çözeltideki iyonik şiddetin artması ile azalmaktadır [96]. Şekil 4.10.'da görüldüğü üzere iyonik şiddetin 0,001 M'dan 0,1M' a artması ile DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonunda önemli miktarda azalmıştır. Çözelti içerisine NaCl'ün elektrolit olarak eklenmesi ile, çözelti içerisinde  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$  iyonlarının çevresinde daha fazla klorür iyonu ve  $\text{AsO}_4^{3-}$  iyonlarının çevresinde daha fazla sodyum iyonu bulunur. Böylece,  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$  ve  $\text{AsO}_4^{3-}$  iyonlarının çevresinde, birbirleriyle etkileşimlerini azaltan yüklü iyonik atmosfer oluşur. Her iki iyonun çevresinde oluşan iyonik atmosferin yükü, iyonun gerçek yükünden daha az olduğundan, iki iyon arasındaki etkileşim daha küçük olur. Çözeltideki NaCl derişiminin 0,001 M'dan 0,1 M'a

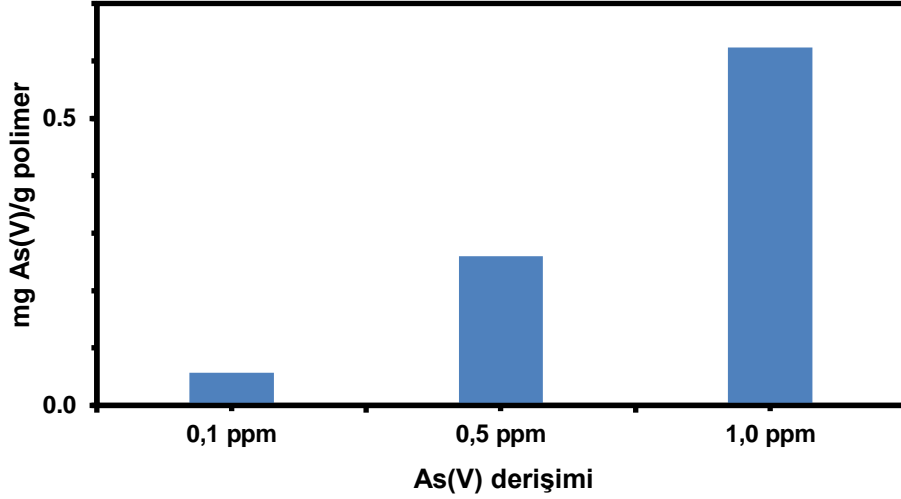
arttırılması, bu iyonik atmosferlerin boyutunu artırır.  $--N^+(CH_3)_2$  ve  $AsO_4^{3-}$  iyonlarının çevresindeki iyon atmosferini bozmak için daha fazla enerji gerektiğinden,  $AsO_4^{3-}$  iyonlarının  $--N^+(CH_3)_2$  grubu ile etkileşimi azalır ve böylece  $AsO_4^{3-}$  iyonlarının adsorpsiyonu azalır [94].



Şekil 4.10. DMEDA ile Modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonunda iyonik şiddetin etkisi. Hacim: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent kütlesi: 20 mg, As(V): 10 ppm, NaCl çözeltisi: 0,1 M; 0,01 M; 0,001 M, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

#### 4.2.6. Çeşme Suyu Ortamında As(V) İyonlarının Adsorpsiyonu

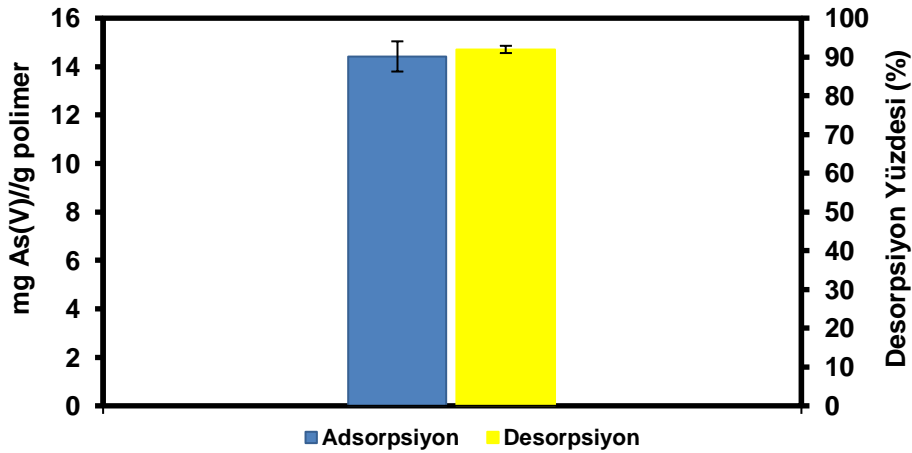
DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin doğal su örneklerinde As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla çeşme suyu örnekleriyle 0,1, 0,5 ve 1,0 ppm derişimlerinde As(V) iyonları içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, çeşme suyuna eklenen As(V) iyonlarının derişiminin artmasıyla As(V) iyonlarının adsorpsiyon miktarı artmıştır. Bu sebeple kullanılan adsorbent malzeme çeşme suyu çalışmalarında da kullanılabilir.



Şekil 4.11. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin çeşme suyu ortamında As(V) adsorpsiyonu. As(V): 0,1, 0,5 ve 1,0 ppm, hacim: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent kütlesi: 20 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

#### 4.2.7. As(V) İyonları İçin Desorpsiyon Çalışması

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonu çalışmalarının desorpsiyon kısmında desorpsiyon ajanı olarak %3(v/v) HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Şekilden görüldüğü gibi As(V) desorpsiyon yüzdesi incelendiğinde, %90'ın üzerinde desorpsiyon yüzdesi elde edilmiştir. Elde edilen yüksek desorpsiyon yüzdesi As(V) adsorpsiyonu için verimli bir şekilde tekrar kullanılabilceğini göstermektedir.



Şekil 4.12. As(V) adsorplamış DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin desorpsiyon çalışması. Adsorpsiyon: As(V): 10 ppm pH: 4,00, hacim:

30 mL, adsorbent kütlesi: 20 mg. Desorpsiyon: %3(v/v) HNO<sub>3</sub>, hacim: 10 mL, sıcaklık: 25 °C.

#### 4.2.8. DMEDA ile Modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) Adsorpsiyon Kapasitesinin Literatürle Karşılaştırılması

Literatürdeki çalışmalarda farklı adsorbent malzemelerin As(V) iyonu adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.3.'de gösterilmektedir. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyon kapasitesi literatürdeki diğer çalışmalarla kıyaslanabilir seviyede olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3. Literatürdeki çalışmalarda bazı adsorbent malzemelerin As(V) adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbent	Adsorpsiyon miktarı (mg/g)	Referans
CCTS-DBA reçine	82	[64]
Gly-LDH	645.1	[65]
3-aminopropiltrioksasilan modifiye mezo gözenekli silika	36	[66]
Akrilik amin fiber	270,3	[67]
TEPA-f-GMA aşılı selüloz	75.13	[70]
PEI kaplı biosorbent	62.99	[72]
Silika ile stabilize edilmiş manyetik kitosan boncuklar	1.699	[74]
Amin fonksiyonlaştırılmış selülozik anyon değiştirici	187.1	[75]
Amin katkılı akrilik iyon değiştirici lifler	205.3	[76]
NZVI-Mt kil	54.75	[77]
Amin grupları protonlanmış kitosan adsorbent	42	[81]
Polietilenimin ile modifiye edilmiş manyetik kitosan nanokompozit	86.50	[82]
m-PEI/PVDF nanolif mat	230,7	[84]
DMEDA-m-CMS polimerik partiküller	114,93	Bu çalışmada

#### 4.3. DMEDA-m-CMS Polimerik Partiküllerin Se (VI) Adsorpsiyonu

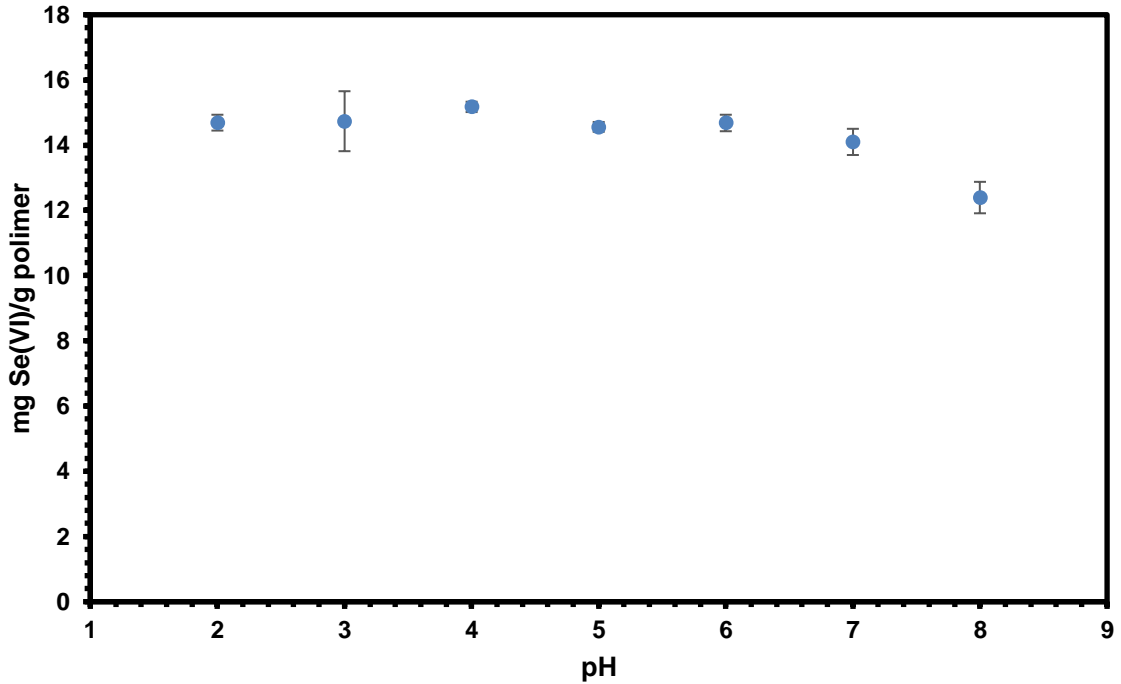
DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) adsorpsiyon çalışmaları pH etkisi, adsorpsiyon kinetiği, Se(VI) başlangıç derişiminin etkisi, ortak

iyon etkisi, iyonik şiddet etkisi ve çeşme suyu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

##### 4.3.1. Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) iyonları adsorpsiyonuna pH'nın etkisi 2,00 – 8,00 aralığında çalışılmıştır. Asidik bölgede DMEDA üzerindeki amin grupları [-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ile H<sup>+</sup> iyonu etkileşime girerek [-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]H<sup>+</sup> oluşturur. Bu şekilde DMEDA, Se(VI) iyonlarını elektrostatik etkileşim ile adsorbe edebilecek yüksek bir pozitif yüklü bir yapıya sahip olur. Düşük bir pH

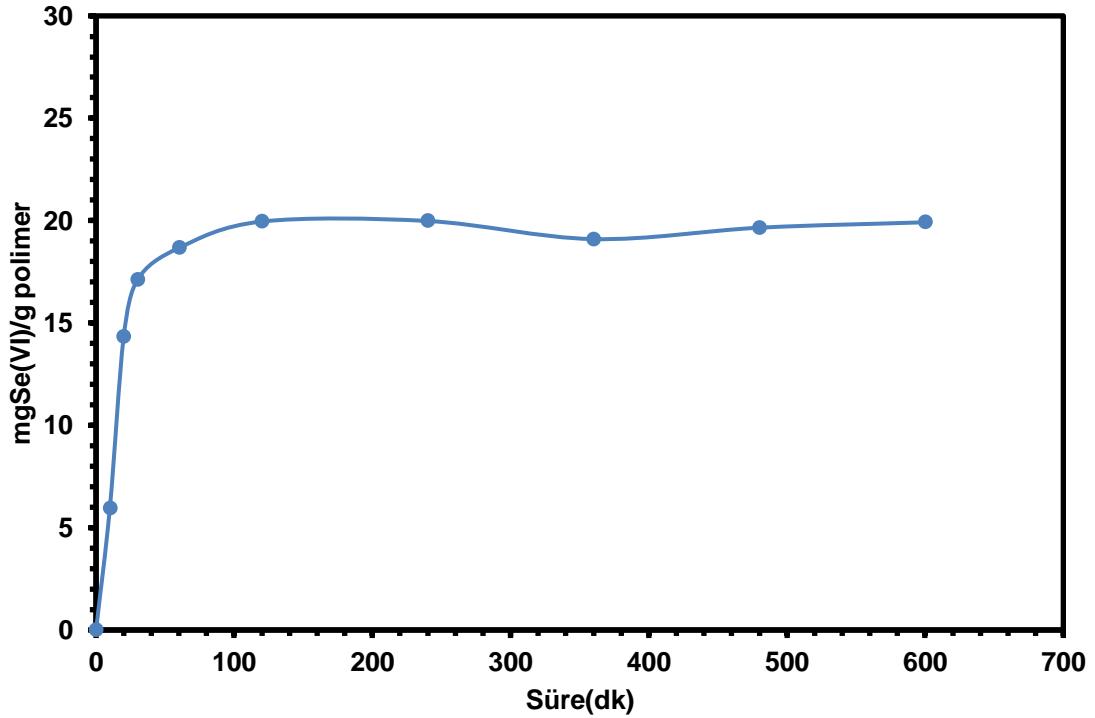
değerlerinde (2-4), adsorpsiyon miktarı artan pH değerlerine bağlı olarak artar. Bunun nedeni, selenyumun zayıf asit olması ve iki farklı pKa ( $pK_{a1}$ : -3,00;  $pK_{a2}$ : 1,70) değerinden dolayı çözeltide iyonlaşma ( $H_2SeO_4 \leftrightarrow H^+ + HSeO_4^-$ ;  $HSeO_4^- \leftrightarrow H^+ + SeO_4^{2-}$ ) dengesi oluşmasıdır. Düşük pH değerlerinde,  $H^+$  iyonu derişimi yüksek olmasından dolayı denge sola kayar ve  $HSeO_4^-$  ve  $SeO_4^{2-}$  iyonlarının çözeltideki varlığı azalır. Şekil 4.13.'deki verilere göre Se(VI) için en yüksek adsorpsiyon miktarı pH 4,00'te 15,17 mg Se(VI)/g polimer olarak gözlenmiştir. pH 4,00'den 6,00'ya kadar olan bölgede Se(VI) adsorpsiyonunda azalma meydana gelmiştir. Daha yüksek pH değerlerinde (4-8),  $HSeO_4^-$  ve  $SeO_4^{2-}$  iyonlaşması artarken, protonlanmış amin gruplarının azalmasından dolayı adsorpsiyon miktarı azalmaktadır. Bununla birlikte, çalışılan pH değerlerinin bazik bölgeye doğru kayması ile birlikte ortamdaki hidroksit iyonu miktarı artarak çözeltideki Se(VI) iyonları ile yarış haline girer bu da adsorpsiyonunun azalmasına sebep olur. Literatür çalışmalarında da benzer durumlar vardır [95] . Optimum pH değeri en yüksek adsorpsiyon miktarının gözleendiği pH 4,00 olarak seçilmiştir.



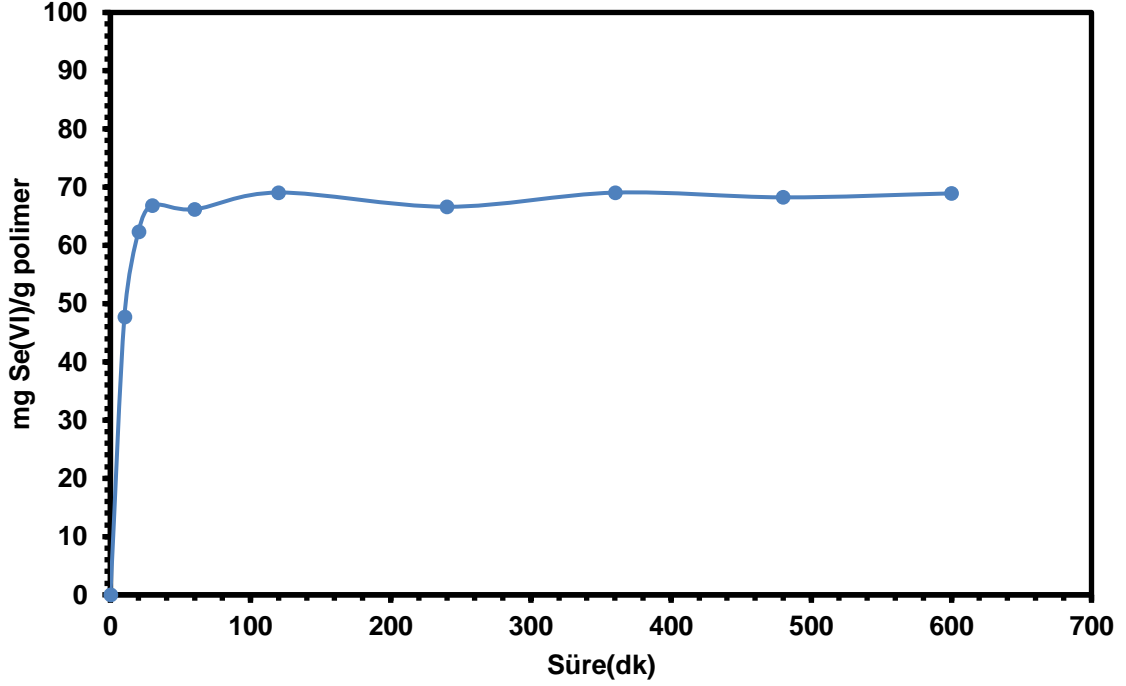
Şekil 4.13. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) iyonlarını adsorpsiyonuna pH'ın etkisi. Se(VI): 10 ppm, hacim: 30 mL, adsorbent kütlesi: 20 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

### 4.3.2. Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller kullanılarak Se(VI) adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi 25 °C'de 0. dakika-10 saat arasında belirlenen sürelerde örnekler alınarak ICP-MS cihazı ile ölçülerek incelenmiştir. Şekil 4.14.a'da görüldüğü üzere 10 ppm Se(VI) çözeltisi ile yapılan çalışmalarda 60. dakikadan itibaren denge değerine ulaşmaya başladığı gözlenmekte olup ve 120. dakika sonunda adsorpsiyon denge değerine ulaşılmıştır. Dengedeki Se(VI) adsorpsiyon miktarı 19,92 mg Se(VI)/g polimer olarak tespit edilmiştir. Şekil 4. 14.b.'de ise 50 ppm Se(VI) çözeltisi ile yapılan çalışma görülmektedir. Bu çalışmada 60. dakika itibariyle dengeye gelmeye başladığı ve 240. dakikada ise denge değerine ulaşıldığı görülmüştür. 50 ppm Se(VI) çözeltisi için dengedeki Se(VI) adsorpsiyon miktarı 68,94 mg Se(VI)/g polimer olarak tespit edilmiştir.



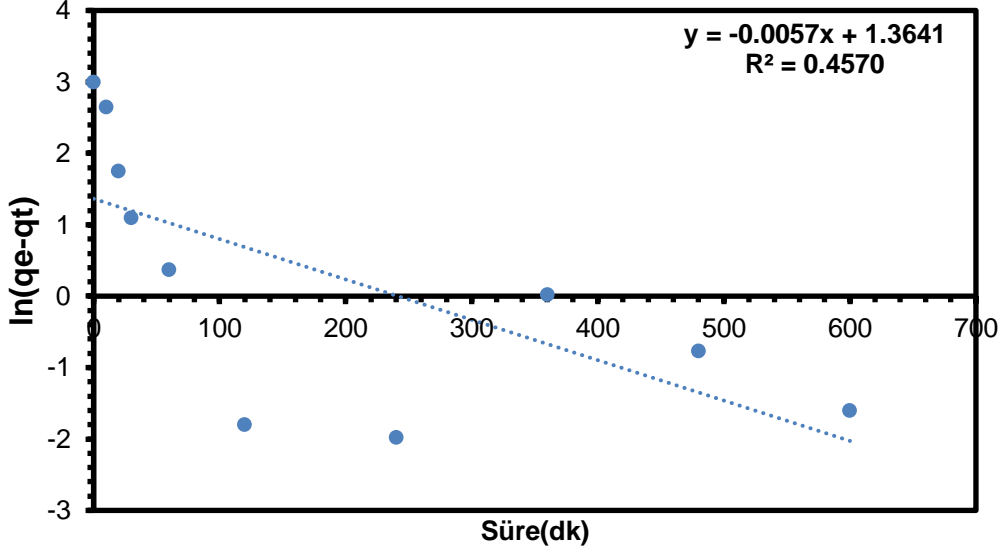
Şekil 4.14.a. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi. Se(VI): 10 ppm, hacim: 100 mL, pH: 4,00, adsorbent kütlesi: 50 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.



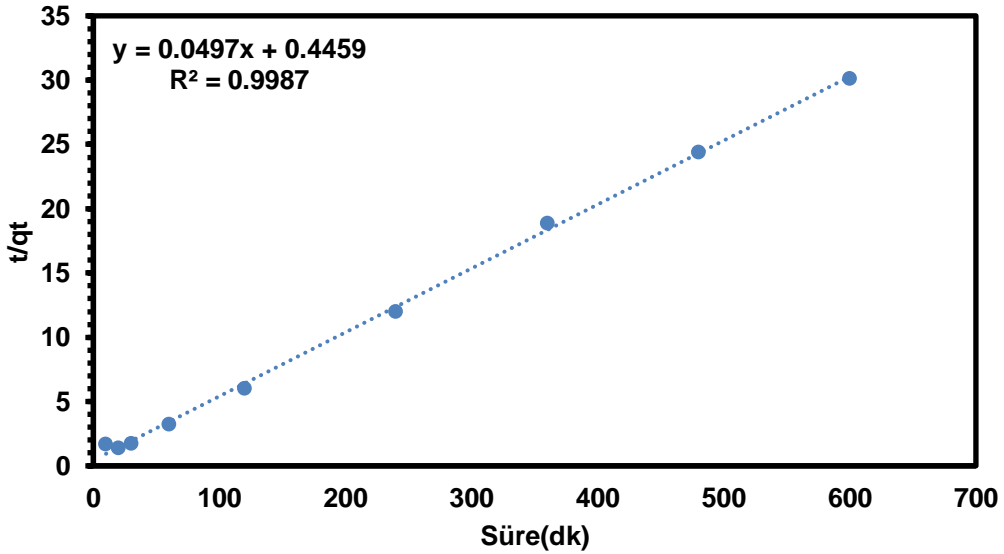
Şekil 4.14.b. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi. Se(VI): 50 ppm, hacim: 100 mL, pH: 4,00, adsorbent kütlesi: 50 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği için 10 ppm ve 50ppm Se(VI) çözeltileri ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerine uygulanmıştır. Grafiklerden elde edilen  $R^2$  değerlerine göre Se(VI) iyonlarının DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller üzerine olan adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğu tespit edilmiştir.

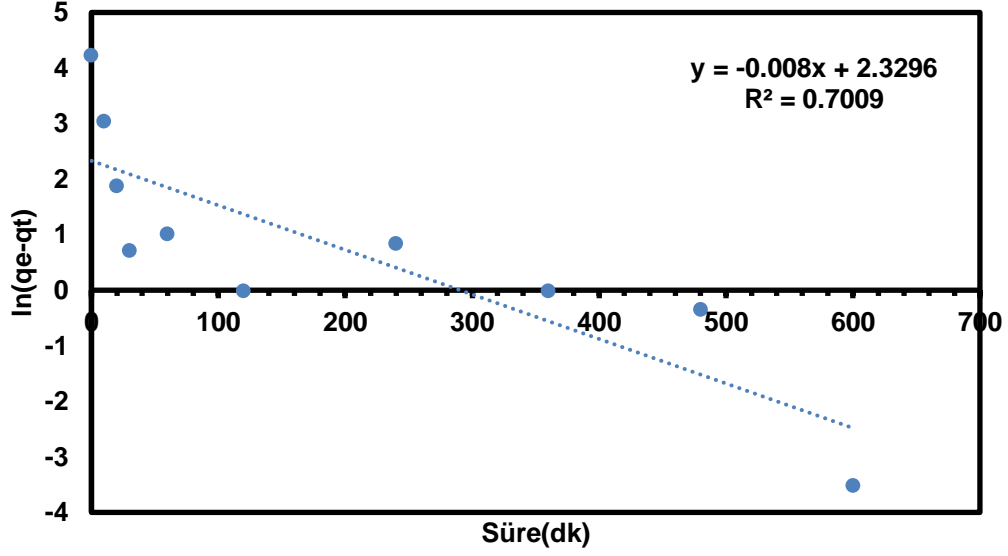




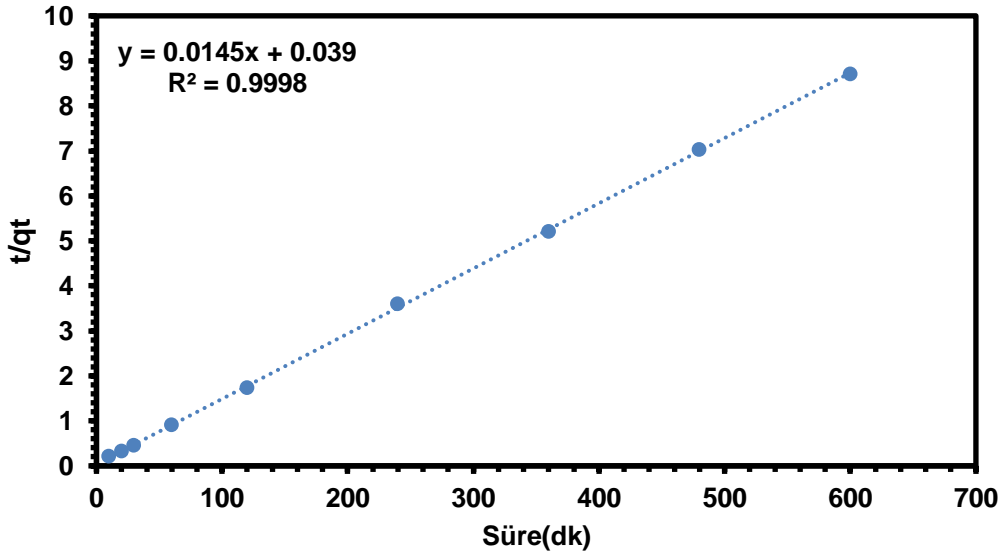
Şekil 4.15.a. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) için yalancı birinci derece kinetik grafiği. Se(VI): 10 ppm, hacim: 100 mL, pH: 4,00, adsorbent kütlesi: 20 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.



Şekil 4.15.b. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) için yalancı ikinci derece kinetik grafiği. Se(VI): 10 ppm, hacim: 100 mL, pH: 4,00, adsorbent kütlesi: 50 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.



Şekil 4.16.a. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) için yalancı birinci derece kinetik grafiği. Se(VI): 50 ppm, hacim: 100 mL, pH: 4,00, adsorbent kütlesi: 50 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.



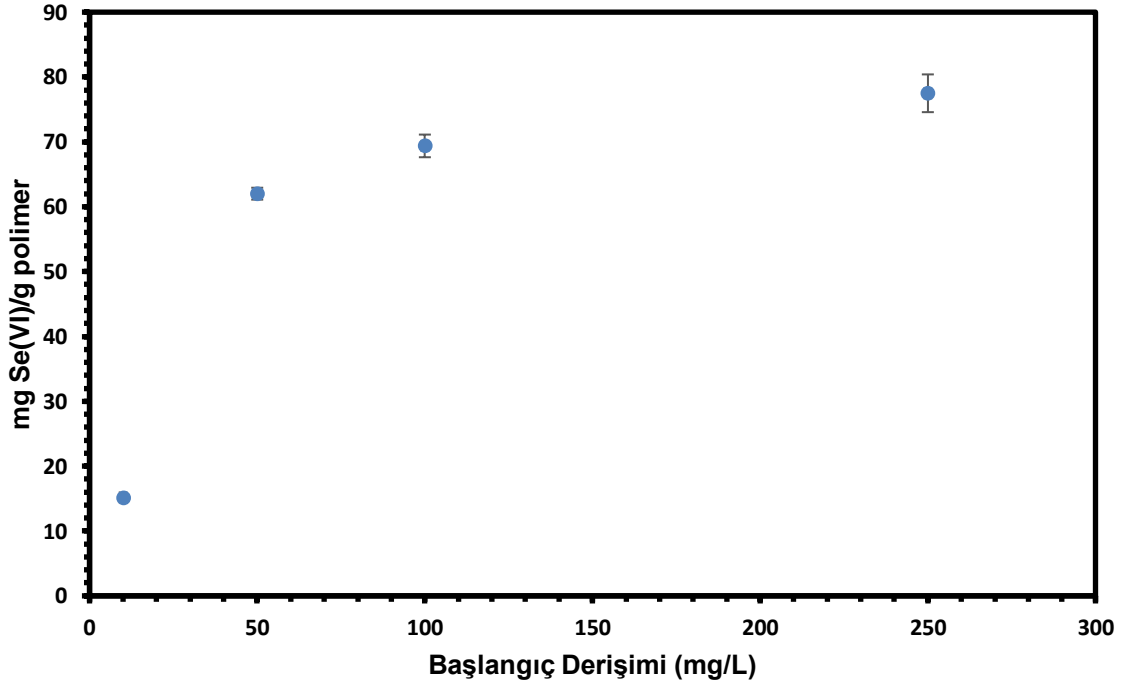
Şekil 4.16.b. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) için yalancı ikinci derece kinetik grafiği. Se(VI): 50 ppm, hacim: 100 mL, pH: 4,00, adsorbent kütlesi: 50 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

Çizelge 4.4. Se(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerden elde edilen sabitler.

Derişim	$q_e$ , deneysel (mg/g)	yalancı birinci derece			yalancı ikinci derece		
		$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$			$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$		
		$q_e$ , teorik (mg/g)	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$R_1^2$	$q_e$ , teorik (mg/g)	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	$R_2^2$
10 ppm	19,92	3,9122	0,0057	0,4570	20,1207	0,005418	0,9987
50 ppm	68,94	10,2738	0,0080	0,7009	68,9655	0,005391	0,9998

#### 4.3.3. Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

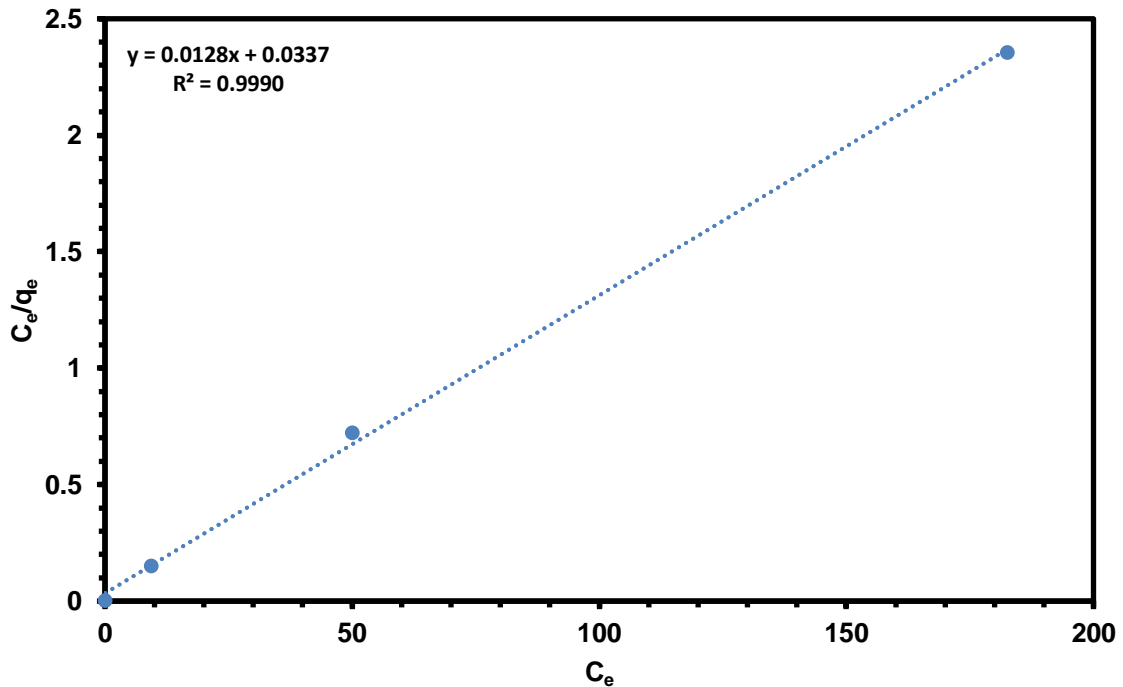
DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 250 ppm derişimlerinde incelenmiştir. Başlangıç derişimlerinin artışına paralel olarak Se(VI) iyonlarının polimerik malzemeye adsorpsiyonun da doğrusal olarak arttığı görülmüştür. 250 ppm Se(VI) için elde edilen adsorpsiyon miktarı 77,49 mg Se(VI)/g polimer olarak bulunmuştur.



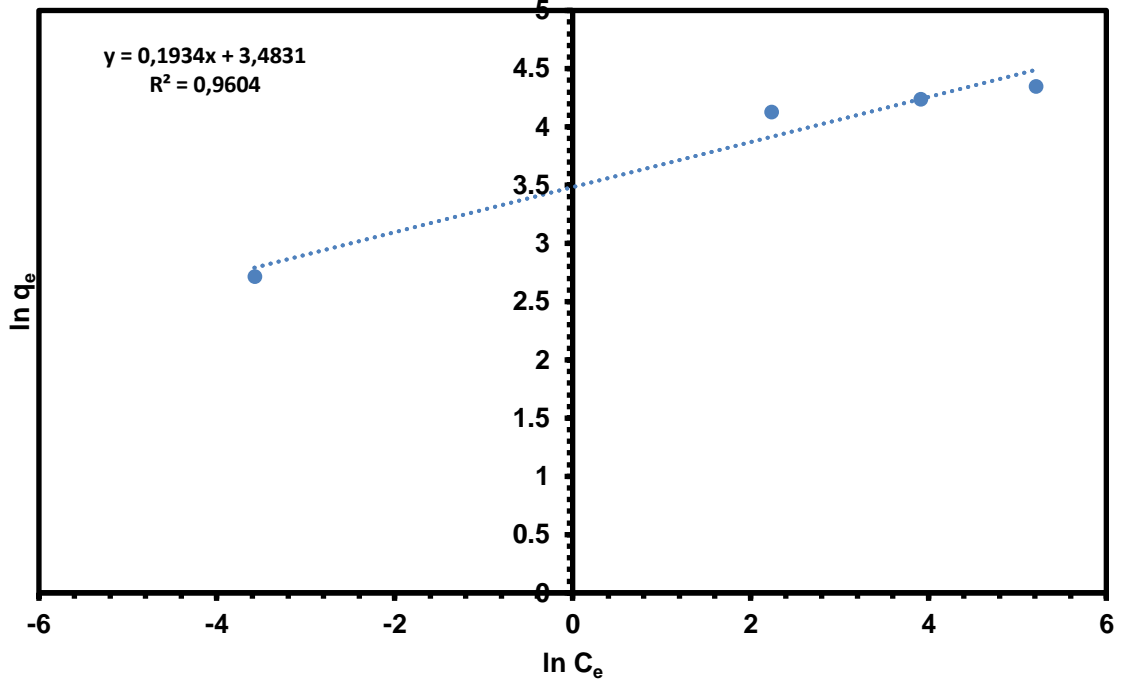
Şekil 4.17. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi. Se(VI): 10 ppm, hacim: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent kütlesi: 20 mg, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

#### 4.3.4. Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için derişim çalışmaları sonucunda elde edilen veriler, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmıştır. Şekil 4.18. ve 4.19.'de sırasıyla Langmuir ve Freundlich denklemlerinden elde edilen  $C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  doğrusal grafiği ve  $\ln C_e$ 'ye karşı  $\ln q_e$  doğrusal grafiği gösterilmektedir. Ayrıca Çizelge 4.5.'de Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinden elde edilen sonuçlar bulunmaktadır. Verilen  $R^2$  değerleri değerlendirildiğinde Se(VI) iyonlarının DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin üzerine olan adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygun olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Langmuir modeline göre DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin maksimum teorik Se(VI) adsorplama kapasitesinin 78,12 mg Se(VI)/g polimer olarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm grafiğinden elde edilen teorik Se(VI) kapasitesi ile deneysel Se(VI) kapasitesinin birbiri ile yaklaşık olarak aynı olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre Se(VI) adsorpsiyonunun tek tabakalı ve homojen olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.18. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.



Şekil 4.19. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.

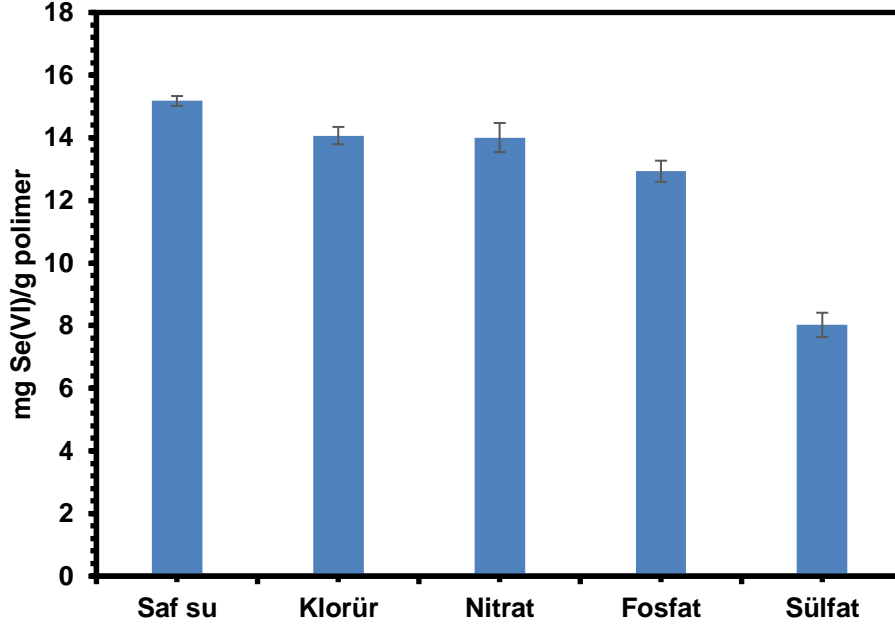
Çizelge 4.5. Se(VI) adsorpsiyonu için 25 °C'de Langmuir ve Freundlich izotermi sabitleri ve korelasyon katsayıları

q <sub>deneysel</sub> (mg/g)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (mg/g)	n	R <sup>2</sup>
77,49	78,12	0,3798	0,9990	32,56	5,1706	0,9604

#### 4.3.5. Se(VI) Adsorpsiyonuna Girişim Etkileri

##### 4.3.5.1. Se(VI) Adsorpsiyonuna Anyon Etkisi

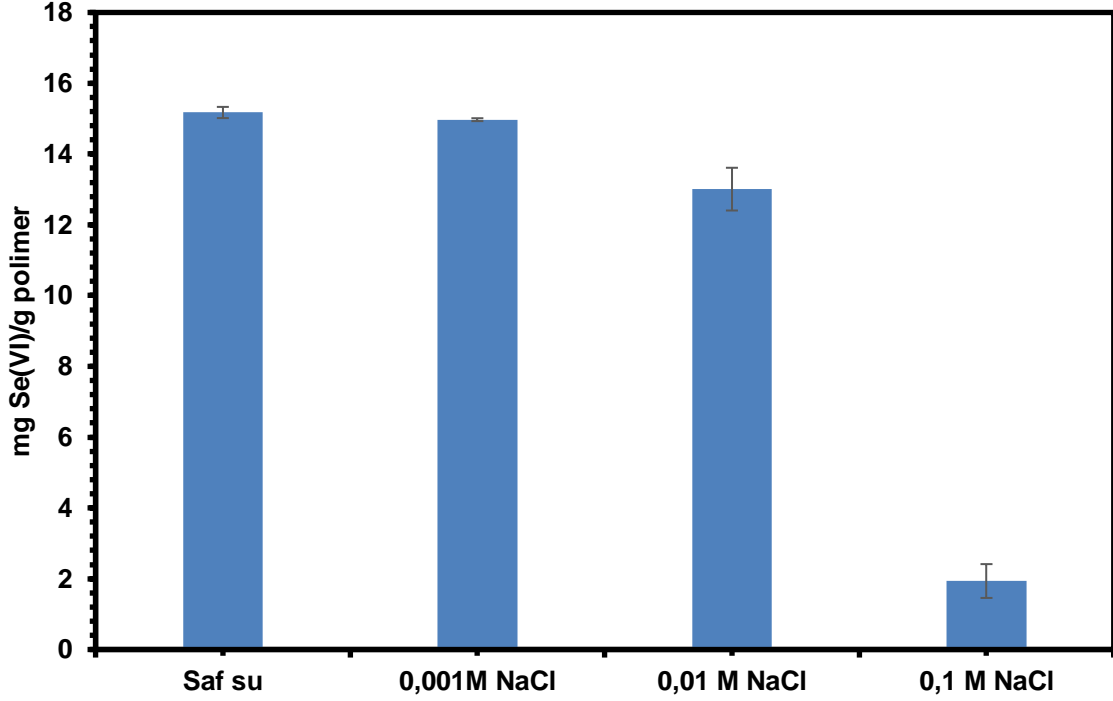
Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna Se(VI) iyonları ile birlikte yüksek derişimde bulunan Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonları tarafından çeşitli girişimler olabilmektedir. Şekil 4.20.'da DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin 10 ppm Se(VI) ve ayrı ayrı 100 ppm Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ortamındaki Se(VI) adsorpsiyonu mg Se(VI)/g polimer cinsinden verilmiştir. Sülfat ve fosfat iyonlarının yapısal olarak selenat iyonuna benzerlik göstermesi ve çoklu yüke sahip olmaları sebebiyle Se(VI) adsorpsiyonuna en çok girişim yapan anyonlar olmuşlardır. Anyonik türlerin girişim etkileri SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> şeklinde belirlenmiştir.



Şekil 4.20. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) adsorpsiyonunda anyon etkisi. Se(VI): 10 ppm, hacim: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent kütlesi: 20 mg,  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  ve  $NO_3^-$  : 100 ppm, adsorpsiyon süresi: 24 saat, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

#### 4.3.5.2. Se(VI) Adsorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi

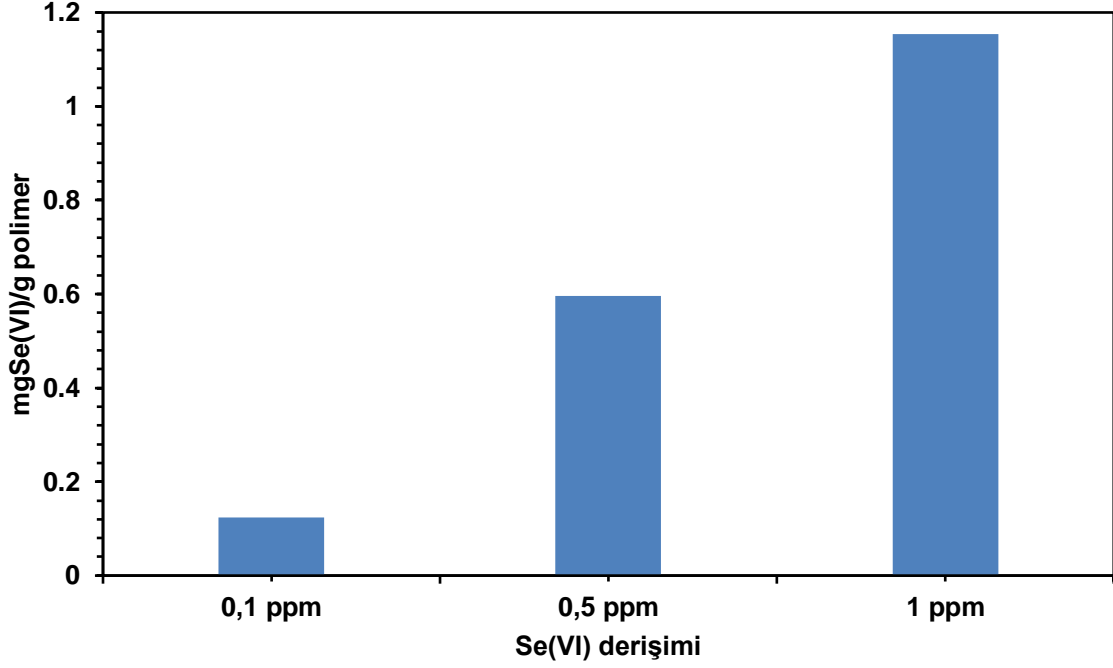
DMEDA ile Modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi farklı derişimlerdeki NaCl çözeltileri kullanılarak çalışılmıştır. Şekil 4.21.'de görüldüğü üzere iyonik şiddetin artması ile DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) adsorpsiyonu önemli miktarda azalmıştır. Bu durumun sebebi ortamdaki iyonlar arasındaki yarışmadır. Bu durum aynı zamanda DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller ile Se(VI)iyonları arasında elektrostatik etkileşim temelli bir adsorpsiyon yürüdüğüünün göstergesidir. Literatürdeki çalışmalarda da elektrostatik etkileşim üzerinden gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmaları ve iyonik şiddet çalışmaları mevcuttur [93, 96].



Şekil 4.21. DMEDA ile Modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) adsorpsiyonunda iyonik şiddetin etkisi. Se(VI): 10 ppm, hacim: 30 mL, pH:4,00, adsorbent kütlesi: 20 mg, NaCl çözeltisi: 0,1 M; 0,01 M; 0,001 M, çalkalama hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

#### 4.3.6. Çeşme Suyu Ortamında Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonu

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin doğal su örneklerinde Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla çeşme suyu örnekleriyle 0,1, 0,5 ve 1,0 ppm derişimlerinde Se(VI) iyonları içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.22.'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, çeşme suyuna eklenen Se(VI) iyonlarının derişiminin artmasıyla Se(VI) iyonlarının adsorpsiyon miktarı artmıştır. Bu sebeple kullanılan adsorbent malzeme çeşme suyu çalışmalarında da kullanılabilir.

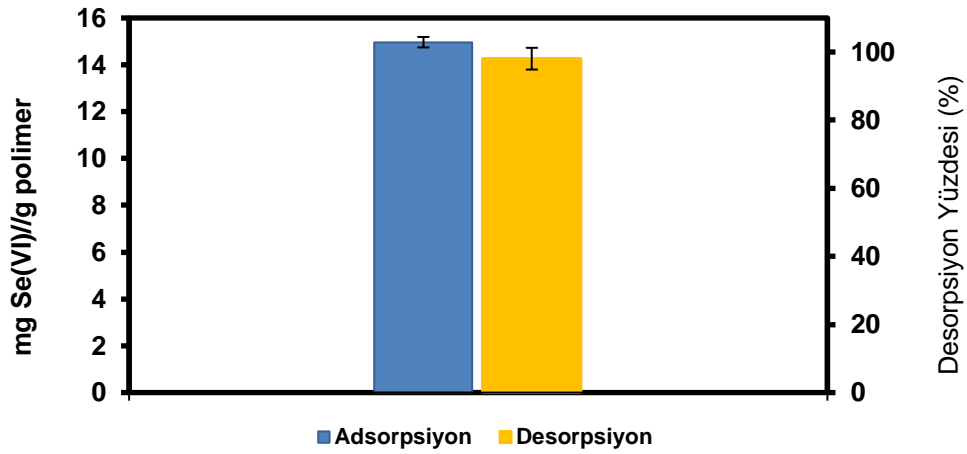


Şekil 4.22. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin çeşme suyu ortamında Se(VI) adsorpsiyonu. Se(VI): 0,1, 0,5 ve 1,0 ppm, hacim: 30 mL, pH:4,00, adsorbent kütlesi: 20 mg, çalkalama hızı: 200 rpm. sıcaklık: 25 °C.

#### 4.3.7. Se(VI) İyonları İçin Desorpsiyon Çalışması

DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) adsorpsiyonu çalışmalarının desorpsiyon kısmında desorpsiyon ajanı olarak %3 (v/v) HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Se(VI) desorpsiyon yüzdesi incelendiğinde, Adsorplanan Se(VI) iyonlarının neredeyse %100'ünün desorbe edildiği görülmüştür. Elde edilen yüksek desorpsiyon yüzdesi, Se(VI) adsorpsiyonu için verimli bir şekilde tekrar kullanılabilceğini göstermektedir.





Şekil 4.23. Se(VI) adsorplamış DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin desorpsiyon çalışması. Adsorpsiyon: Se(VI): 10 ppm pH: 4,00, hacim: 30 mL, adsorbent kütlesi: 20 mg. Desorpsiyon: %3(v/v) HNO<sub>3</sub>, hacim: 10 mL, sıcaklık: 25 °C.

#### 4.3.8. DMEDA ile Modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) Adsorpsiyon Kapasitesinin Literatürle Karşılaştırılması

Farklı adsorbent malzemelerin Se(VI) iyonu adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.6.'da gösterilmektedir. DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin Se(VI) adsorpsiyon kapasitesi literatürdeki diğer çalışmalarla kıyaslanabilir miktardadır.

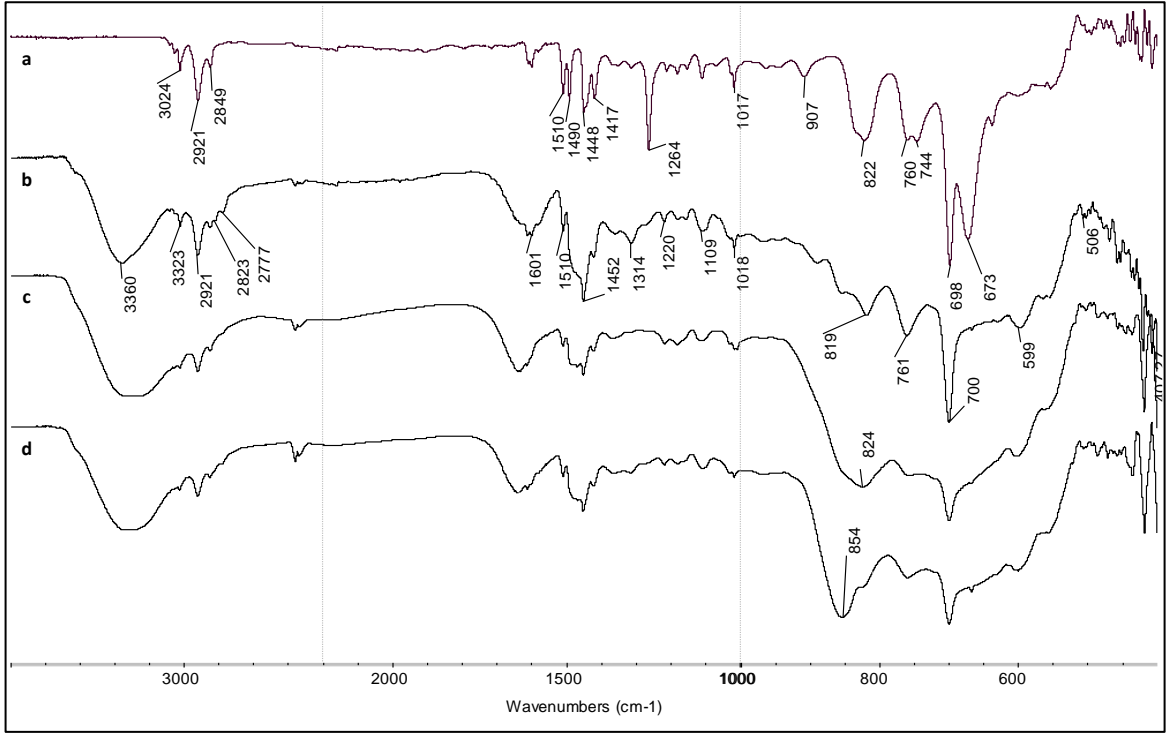
Çizelge 4.6. Literatürdeki çalışmalarda bazı adsorbent malzemelerin Se(VI) adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbent	Asorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referans
Dietilentriamin modifiye kitosan	42.7	[97]
Amin köprülü periyodik mezo gözenekli organosilika	175	[79]
3-aminopropiltrietoksisilan modifiye mezo gözenekli silika	79	[66]
Akrilik amin fiber	256.4	[67]
Poli(alliltrimetilamonyum) aşılınmış kitosan ve biochar kompozit	98.99	[69]
Poli (amido amin) modifiye edilmiş grafen oksit	77.86	[98]
Poliamin ile modifiye edilmiş manyetik grafen oksit nanokompozit	70.90	[78]
Aljinat/polietilenimin membran	83.00	[99]
Çapraz bağlı Kitosan	34.5	[100]
DMEDA-m-CMS polimerik partiküller	78,12	Bu çalışmada

## 4.4. Karakterizasyon Çalışmaları

### 4.4.1. FT-IR Çalışmaları

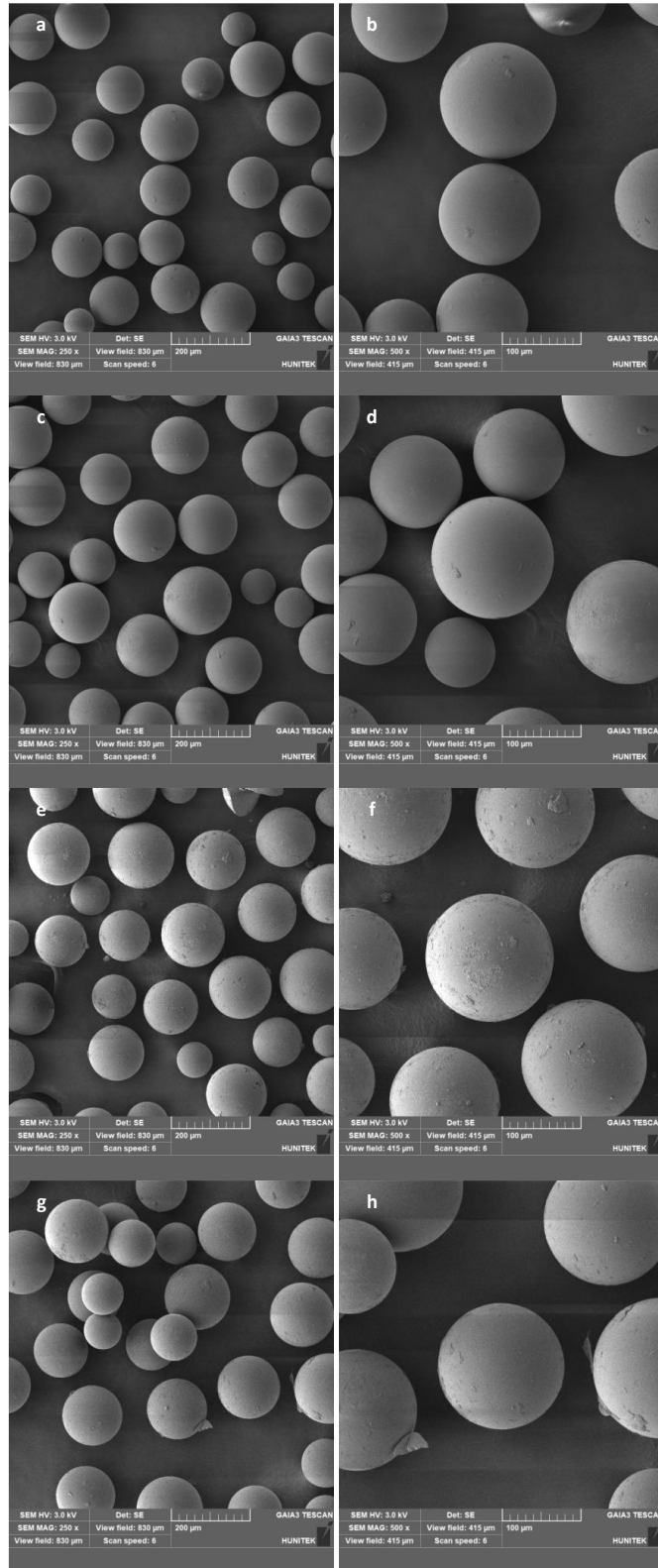
CMS, DMEDA-m-CMS, DMEDA-m-CMS-As(V) ve DMEDA-m-CMS-Se(VI)'nin fonksiyonel grupları FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve ilgili spektrumlar Şekil 4.24.'te verilmiştir. CMS polimerine ait FTIR spektrumunda (Şekil 4.24.a) alifatik metilen  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  grubunun C-Cl bağına karşılık gelen karakteristik pikler  $1264$  ve  $673\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik halkanın C-H bağına ait karakteristik pik  $3024\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik metilenin C-H bağına ait karakteristik pikler  $2921$  ve  $2849\text{ cm}^{-1}$ 'de, ve aromatik halkanın C=C çift bağına karşılık gelen karakteristik pikler  $1611$  ve  $1511\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bunlara ek olarak, aromatik halkanın düzlem içi eğilme türündeki titreşimlerinin de  $1111$  ve  $1019\text{ cm}^{-1}$ 'de olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, para konumda süstitüe olmuş aromatik halkaya ait titreşim  $822\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. CMS polimerik partiküllerin DMEDA ile modifikasyonun işleminden sonra,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  grubunun C-Cl bağının  $1264$  ve  $672\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen piklerinin tamamen kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil 4.24.b). Buradaki iki pikin kaybolması, fonksiyonel polimerik DMEDA-m-CMS partiküllerinin başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir. DMEDA molekülünün karakteristik pikleri olan  $2823$  ve  $2777\text{ cm}^{-1}$ 'deki ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  gruplarının C-H gerilmesi) iki pik ve  $1461\text{ cm}^{-1}$ 'deki ( $\text{CH}_2$  bükülmesi) pik, modifiye edilmiş DMEDA-m-CMS partiküllerinin FTIR spektrumunda gözlenmektedir [101-103]. Şekil 4.24.c ve 4.24.d,  $250\text{ ppm}$  arsenat ve selenat iyonlarının DMEDA-m-CMS polimerine adsorpsiyon işleminden sonra elde edilen FTIR spektrumlarını göstermektedir. DMEDA-m-CMS-As(V) spektrumunda,  $824\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yeni pik,  $\text{AsO}_4^{3-}$ 'ün As-O gerilme titreşimine karşılık gelen piki göstermektedir [98, 104, 105]. Ayrıca, DMEDA-m-CMS-Se(VI) spektrumunda,  $854\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen büyük pik, polimer yüzeyine adsorbe edilmiş  $\text{SeO}_4^{2-}$  iyonlarının Se-O titreşimine karşılık gelen piki göstermektedir [98, 106].



Şekil 4.24. a) CMS polimerik partikül b) DMEDA-m-CMS c) DMEDA-m-CMS-As(V) d) DMEDA-m-CMS-Se(VI) ' a ait FTIR spektrumları.

#### 4.4.2. SEM Analizleri

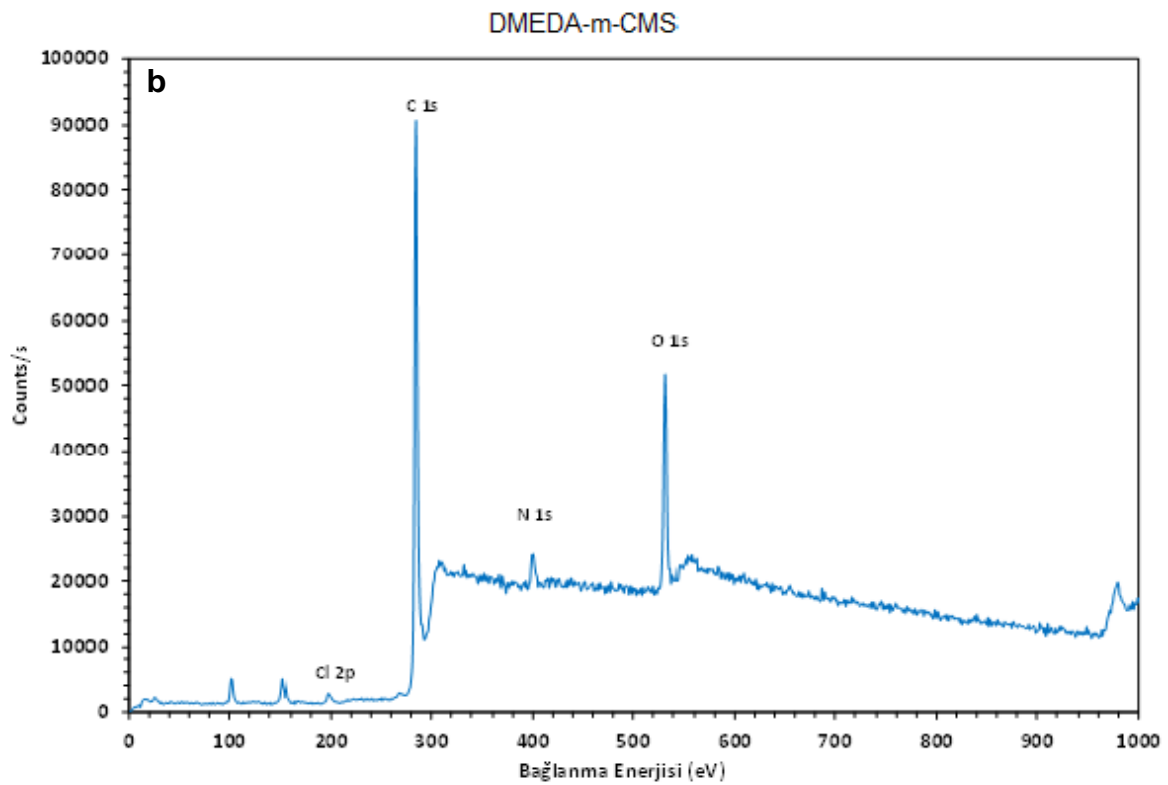
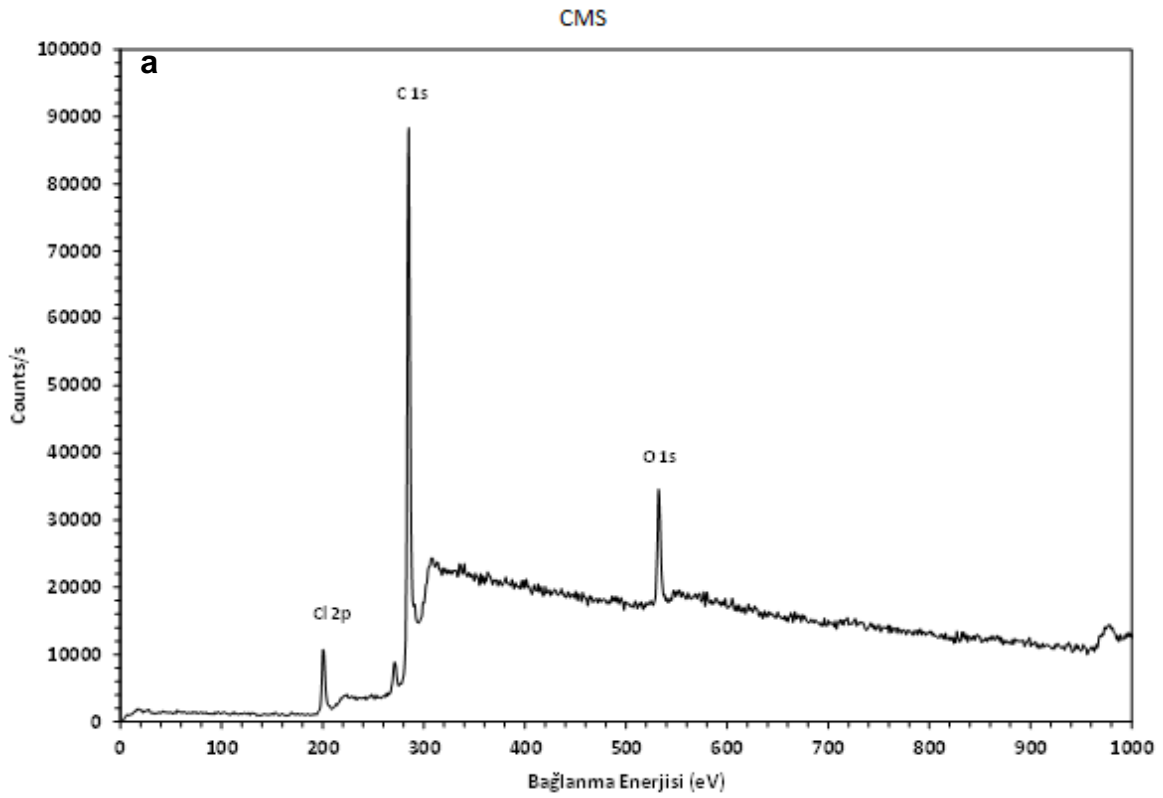
Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan polimerik adsorbentın partikül formunda olduğu göz önüne alındığında, bu tür adsorbentlerin yüzeyleri yaygın olarak taramalı elektron mikroskobu ile incelenmektedir. CMS, DMEDA-m-CMS, DMEDA-m-CMS-As(V) ve DMEDA-m-CMS-Se(VI) polimerlerinin yüzey morfolojisi ve fiziksel yapısı SEM ile incelenmiş ve bunlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.25.'te verilmiştir. Kimyasal modifikasyon ve adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbent partiküllerin yüzeylerinin düzgün bir fiziksel yapıda olduğu ve ortalama partikül çaplarının 80-150  $\mu\text{m}$  arasında küresel bir formda olduğu gözlenmiştir. DMEDA ile yapılan modifikasyon işleminin sonrası ve adsorpsiyon işleminin sonrasında, DMEDA-m-CMS adsorbent malzemenin küresel yapısında fiziksel bir deformasyon olmadığı gözlenmiştir. Geliştirilen DMEDA-m-CMS adsorbent partiküllerinin yapısının korunması, adsorpsiyon işlemlerinde tekrar tekrar kullanılabilceğini göstermektedir.

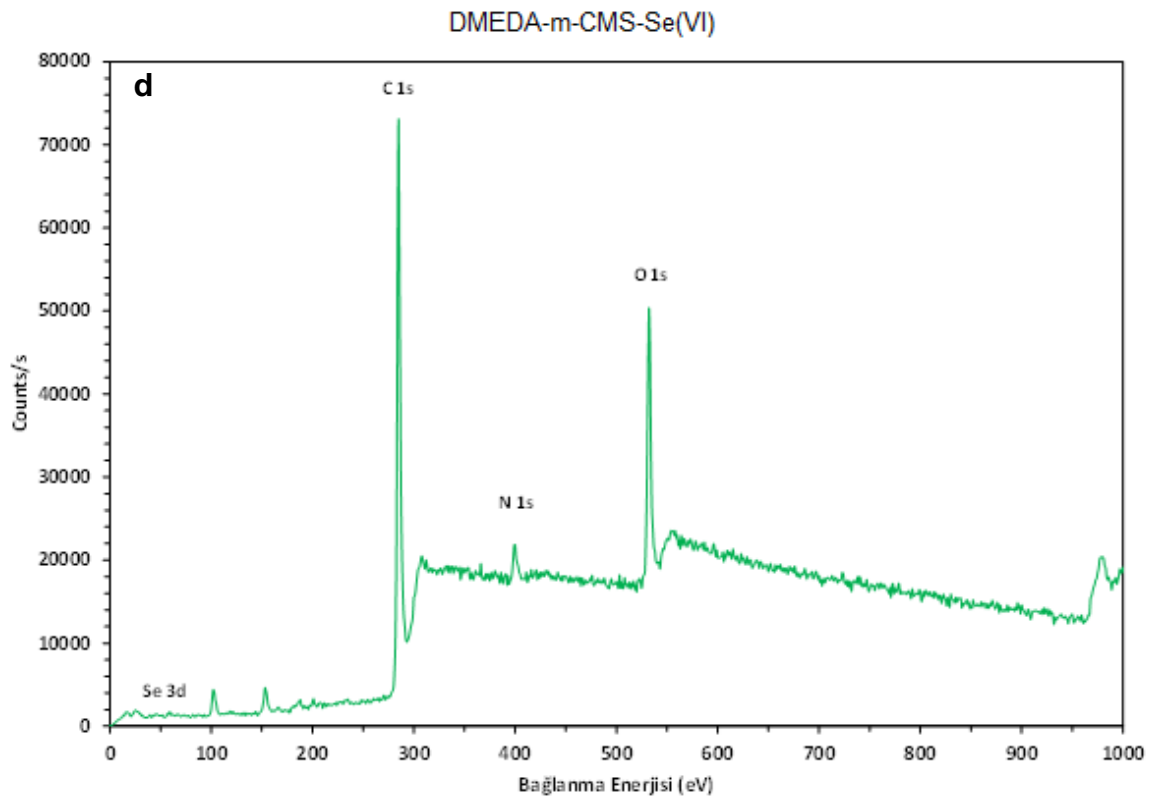
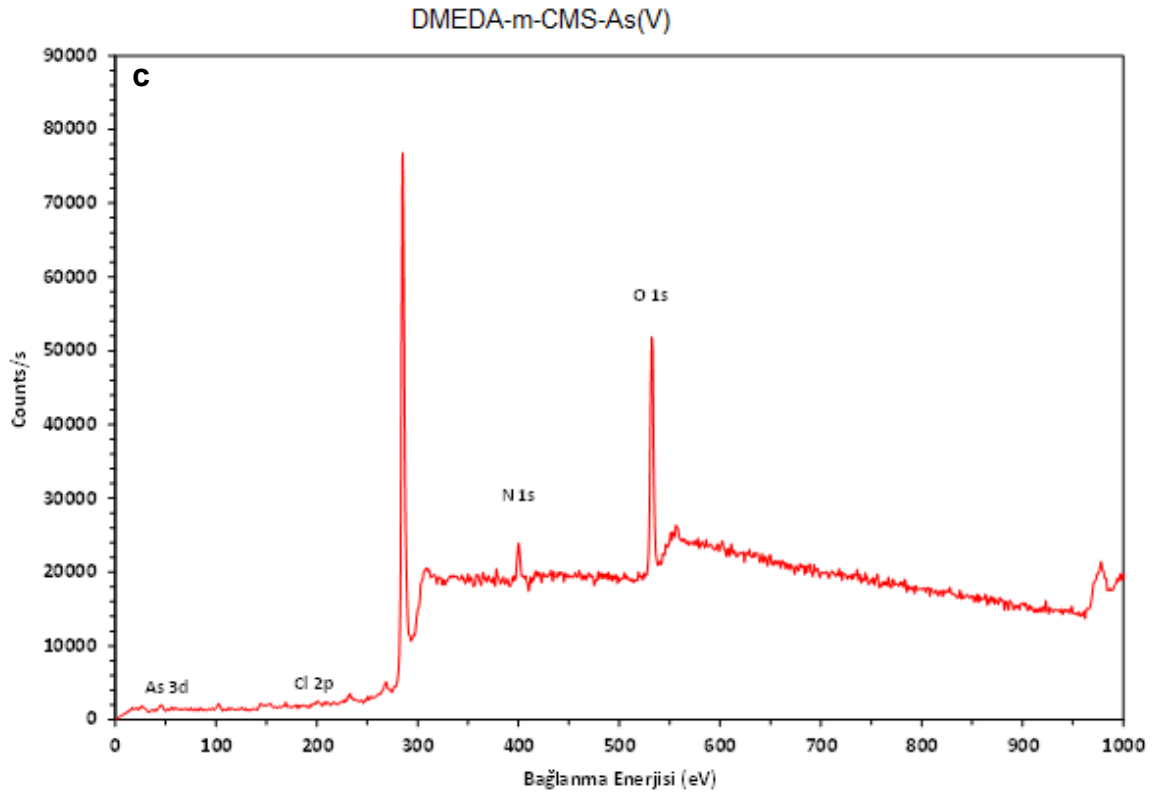


Şekil 4.25. CMS polimerik partikül (a,b), DMEDA-m-CMS (c,d), DMEDA-m-CMS-As(V) (e,f), DMEDA-m-CMS-Se(VI) (g,h) polimerlerinin SEM görüntüleri (250x ve 500x).

#### 4.4.3. XPS Analizleri

CMS polimerik partiküllerin N,N-Dimetiletildiamin ile gerçekleştirilen kimyasal modifikasyonu, As(V) iyonlarının adsorpsiyonu ve Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonu nedeniyle polimerik partiküllerin yüzeyinde oluşabilecek kimyasal değişimler XPS ile incelenmiştir. Şekil 4.26.'te CMS polimerik partikül, DMEDA-m-CMS, DMEDA-m CMS-As(V), DMEDA-m-CMS-Se(VI) polimerik yapıların XPS spektrumları verilmiştir. Polimerik partiküllerin yüzeylerinde tespit edilen elementlerin yüzde bileşimleri Çizelge 4.7.'de ve bu elementlere karşılık gelen enerji değerleri ise Çizelge 4.8.'te verilmiştir. Şekil 4.26.a'da CMS'nin XPS spektrumunda spektrumunda 284,55 eV, 532,31 eV, 200,10 eV değerlerinde gözlenen üç pik sırasıyla, C (1s, %91,11), O (1s, %5,47) ve Cl (2p, % 3,42) elementlerine karşılık gelmektedir. Şekil 4.26.b'de %41,54 modifikasyon dönüşüm oranlı DMEDA-m-CMS'nin XPS spektrumunda, 284,55 eV, 532,05 eV, 399,25 eV ve 197,01 eV değerlerinde gözlenen dört pik sırasıyla, C (1s, %85,65), O (1s, %11,41), N (1s, % 2,37) ve Cl (2p, % 0,56) elementlerine karşılık gelmektedir. Şekil 4.25.a ve 4.25.b kıyaslandığında modifikasyon sonucu yapıya N dahil olduğu açıkça görülmektedir. DMEDA-m-CMS polimerik partiküllerin 250 ppm As(V) çözeltisi ile muamele edildikten sonra alınan XPS spektrumu Şekil 4.26.c'de verilmiştir. DMEDA-m-CMS-As(V)'in XPS spektrumunda, 284,75 eV, 532,31 eV, 499,69 eV, 198,00 eV, 45,35 eV değerlerinde gözlenen 5 pik sırasıyla, C (1s, % 91,76), O (1s, % 13,81), N (1s, % 3,73 ), Cl (2p, % 0,32) ve As (3d, % 0,37) elementlerine karşılık gelmektedir. Bu spektrumda 45,35 eV değerinde arsenik elementine karşılık gelen bir pikin gözlenmesi ve oksijen pikindeki artış, DMEDA-m-CMS polimerik partiküllerin yüzeyine As(V) iyonlarının ( $AsO_4^{3-}$ ) adsorplandığını göstermektedir. DMEDA-m-CMS polimerik partiküllerinin 250 ppm Se(VI) çözeltisi ile muamele edildikten sonra alınan XPS spektrumu Şekil 4.26.d'de verilmiştir. DMEDA-m-CMS-Se(VI)'in XPS spektrumunda 284,57 eV, 532,22 eV, 399,37 eV, 201,40 eV ve 59,22 eV değerlerinde gözlenen 5 pik sırasıyla, C (1s, % 81,92 ), O (1s, % 14,29 ), N (1s, % 3,11 ), Cl(2p, %0,41) ve Se (3d, % 0,27 ) elementlerine karşılık gelmektedir. Bu spektrumda 59,22 eV değerinde selenyum elementine karşılık gelen bir pikin gözlenmesi ve oksijen pikindeki artış, DMEDA-m-CMS polimerik partikül yüzeyine Se(VI) iyonlarının ( $SeO_4^{2-}$ ) adsorplandığını göstermektedir.





Şekil 4.26. CMS polimerik partikül (a), DMEDA-m-CMS(b), DMEDA-m-CMS-As(V) (c), DMEDA-m-CMS-Se(VI) (d) polimerlerinin XPS spektrumları.

Çizelge 4.7. XPS analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi.

	Yüzeydeki Elementlerin Bileşimi (%)					
	C 1s	O 1s	N 1s	Cl 2p	As 3d	Se 3d
<b>CMS</b>	91,11	5,47	-	3,42	-	-
<b>DMEDA-m-CMS</b>	85,65	11,41	2,37	0,56	-	-
<b>DMEDA-m-CMS-As(V)</b>	81,76	13,81	3,73	0,32	0,37	-
<b>DMEDA-m-CMS-Se(VI)</b>	81,92	14,29	3,11	0,41	-	0,27

Çizelge 4.8. XPS analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bağlanma enerjileri.

	Bağlanma Enerjileri (eV)					
	C 1s	O 1s	N 1s	Cl 2p	As 3d	Se 3d
<b>CMS</b>	284,55	532,31	-	200,10	-	-
<b>DMEDA-m-CMS</b>	284,55	532,05	399,25	197,01	-	-
<b>DMEDA-m-CMS-As(V)</b>	284,75	532,31	399,69	198,00	45,35	-
<b>DMEDA-m-CMS-Se(VI)</b>	284,67	532,22	399,37	201,40	-	59,22

#### 4.4.4. Elemental Analiz Sonuçları

CMS, DMEDA-m-CMS polimerik partiküllerin %N, %C ve %H elemental analiz sonuçları Çizelge 4.9.'da verilmiştir. CMS polimerik partiküllerin yapısı olarak ağırlıklı C ve H elementlerinden oluşmaktadır. Deneysel olarak CMS için % 76,75 C , % 6,61 H ve % 0,59 N olduğu tespit edilmiştir. CMS polimerik partiküllerin



DMEDA ile modifikasyonu sonucunda partiküllerin yapısında N elementi tespit edilmiştir. DMEDA-m-CMS polimerik partiküllerin yapısında % 7,47 N elementinin gözlenmesi, DMEDA moleküllerinin, CMS polimerik partiküllerin yüzeyine başarılı bir şekilde modifiye olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.9. Elemental Analiz Sonuçları.

	<b>%N</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>
<b>CMS</b>	0,59	76,75	6,61
<b>DMEDA-m-CMS</b>	7,47	67,57	7,86

## 5.SONUÇLAR

- ❖ Bu tez çalışmasında gövde polimer olarak kullanılan klorometil polistiren polimerik partiküller (CMS), N,N-Dimetiletilediamin ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) (DMEDA) ile modifiye edilerek zayıf baz esaslı anyon değiştirici polimerik adsorbentler geliştirilmiştir.
- ❖ % 70 DMEDA / % 30 IPA derişimli çözelti ile yapılan modifikasyon işlemi sonucunda %41,54 modifikasyon yüzdesi elde edilmiştir.
- ❖ As(V) adsorpsiyonu için en yüksek adsorpsiyon miktarı pH 4,00' te 14,48 mg As(V)/g polimer olarak tespit edilmiştir.
- ❖ 10 ppm As(V) çözeltisi ile yapılan kinetik çalışmalarında 60. dakikadan itibaren denge adsorpsiyon değerine ulaşılmaya başlandığı gözlenmiş ve 600. Dakikaya kadar adsorpsiyonun sabit olduğu tespit edilmiştir. 50 ppm As(V) çözeltisi ile yapılan çalışmalarda ise, dengenin 60. dakika itibariyle başladığı, 120. dakika itibariyle adsorpsiyonun dengelendiği görülmektedir. As(V) iyonlarının DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller üzerine olan adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğu tespit edilmiştir.
- ❖ As(V) iyonlarının başlangıç derişiminin artışına bağlı olarak As(V) iyonlarının polimerik malzemeye adsorpsiyonun da doğrusal olarak arttığı tespit edilmiştir. 250 ppm As(V) için 25 °C' da elde edilen adsorpsiyon miktarı 109,64 mg As(V)/g polimer olarak bulunmuştur.
- ❖ As(V) iyonlarının DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller üzerine olan adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Langmuir modeline göre DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin 25 °C'deki maksimum teorik As(V) adsorplama kapasitesi 114,93 mg As(V)/g polimer olarak tespit edilmiştir.
- ❖ As(V) iyonlarının DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller üzerine olan adsorpsiyonunun girişim deneyinde, As(V) adsorpsiyonunu azaltan anyonların etkisi sıra ile grafikteki sırasının SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>> PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup> şeklinde olduğu görülmüştür.

- ❖ As(V) iyonlarının DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller üzerine olan adsorpsiyonun, iyon derişimi artışına bağlı olarak As(V) adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir.
- ❖ Çeşme suyu çalışmalarında, artan As(V) derişimleriyle beraber adsorplanan As(V) iyonlarının miktarı da artmıştır.
- ❖ %3(V/V) HNO<sub>3</sub> ile yapılan desorpsiyon çalışmalarında desorpsiyon miktarı %90 üzerinde bulunmuştur. Bu sonuç DMEDA-m-CMS polimerik adsorbentlerin tekrar kullanılabilirliğini göstermektedir.
- ❖ Se(VI) adsorpsiyonu için en yüksek adsorpsiyon miktarı pH 4,00' te 15,17 mg Se(VI)/g polimer olarak tespit edilmiştir.
- ❖ 10 ppm Se(VI) çözeltisi ile yapılan kinetik çalışmalarında çalışmalarda 60. dakikadan itibaren denge değerine ulaşmaya başlandığı gözlenmekte olup ve 120. dakika sonunda adsorpsiyon denge değerine ulaşılmıştır. 50 ppm Se(VI) çözeltisi ile yapılan çalışmada ise, 60. Dakika itibariyle dengeye gelmeye başlandığı ve 240. dakikada ise denge değerine ulaşıldığı görülmüştür. Se(VI) iyonlarının DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller üzerine olan adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğu tespit edilmiştir.
- ❖ Se(VI) iyonlarının başlangıç derişiminin artışına bağlı olarak Se(VI) iyonlarının polimerik malzemeye adsorpsiyonun da doğrusal olarak arttığı tespit edilmiştir. 250 ppm Se(VI) için 25 °C' da elde edilen adsorpsiyon miktarı 77,49 mg Se(VI)/g polimer olarak bulunmuştur.
- ❖ Se(VI) iyonlarının DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller üzerine olan adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izoterminde uygun olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Langmuir modeline göre DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküllerin 25°C'deki maksimum teorik Se(VI) adsorplama kapasitesi 78,12 mg Se(VI)/g polimer olarak tespit edilmiştir.
- ❖ Se(VI) iyonlarının DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller üzerine olan adsorpsiyonunun girişim deneyinde, Se(VI) adsorpsiyonunu azaltan anyonların etkisi sıra ile Grafikteki sırasının SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> şeklinde olduğu görülmüştür.

- ❖ Se(VI) iyonlarının DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller üzerine olan adsorpsiyonun, ortamdaki iyon derişimi artışına bağılı olarak azaldığı gözlenmiştir.
- ❖ Çeşme suyu çalışmalarında, artan Se(VI) derişimleriyle beraber adsorplanan Se(VI) iyonlarının miktarı da artmıştır.
- ❖ %3(V/V) HNO<sub>3</sub> ile yapılan desorpsiyon çalışmalarında desorpsiyon miktarı %90 üzerinde bulunmuştur. Bu sonuç DMEDA-m-CMS polimerik adsorbentlerin Se(VI) adsorpsiyonunda da tekrar kullanılabilirliğini göstermektedir.
- ❖ Gövde polimer CMS polimerik partiküller, DMEDA ile modifiye edilmiş CMS polimerik partiküller, As(V) adsorplanmış ve Se(VI) adsorplanmış polimerik partiküllerin yapıları FT-IR, SEM, XPS yöntemleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre DMEDA modifikasyonu, As(V) ve Se(VI) adsorpsiyonlarının başarıyla gerçekleştirildiği tespit edilmiştir.

## KAYNAKLAR

1. Viraraghavan, T., K. Subramanian, and J. Aruldoss, *Arsenic in drinking water—problems and solutions*. Water Science and Technology, 1999. **40**(2): p. 69-76.
2. Borgoño, J.M., et al., *Arsenic in the drinking water of the city of Antofagasta: epidemiological and clinical study before and after the installation of a treatment plant*. Environmental Health Perspectives, 1977. **19**: p. 103-105.
3. Tamaki, S. and W.T. Frankenberger, Jr., *Environmental biochemistry of arsenic*. Rev Environ Contam Toxicol, 1992. **124**: p. 79-110.
4. Ferguson, J.F. and J. Gavis, *A review of the arsenic cycle in natural waters*. Water research, 1972. **6**(11): p. 1259-1274.
5. Vu, K.B., M.D. Kaminski, and L. Nuñez, *Review of arsenic removal technologies for contaminated groundwaters*. 2003.
6. Langmuir, D., *Aqueous environmental geochemistry*. 1997.
7. Mohan, D. and C.U. Pittman Jr, *Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review*. Journal of hazardous materials, 2007. **142**(1-2): p. 1-53.
8. Smedley, P.L. and D.G. Kinniburgh, *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. Applied geochemistry, 2002. **17**(5): p. 517-568.
9. Hui, K., C.Y.H. Chao, and S. Kot, *Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash*. Journal of Hazardous Materials, 2005. **127**(1-3): p. 89-101.
10. Choong, T.S., et al., *Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview*. Desalination, 2007. **217**(1-3): p. 139-166.
11. Caminero, A.G., et al., *Environmental health criteria 224: arsenic and arsenic compounds [Internet]*. 2001.
12. Pontius, F.W., *Crafting a new arsenic rule*. Journal-American Water Works Association, 1994. **86**(9): p. 6-104.
13. Santos, S., et al., *Selenium contaminated waters: an overview of analytical methods, treatment options and recent advances in sorption methods*. Science of the Total Environment, 2015. **521**: p. 246-260.
14. Moore, L. and A. Mahmoudkhani. *Methods for removing selenium from aqueous systems*. in *Proceedings Tailings and Mine Waste*. 2011.
15. LemLy, A.D., *Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue*. Ecotoxicology and environmental safety, 2004. **59**(1): p. 44-56.
16. Chen, Q., et al., *Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide*. Water research, 2009. **43**(10): p. 2605-2614.

17. Huisman, J.L., G. Schouten, and C. Schultz, *Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry*. Hydrometallurgy, 2006. **83**(1-4): p. 106-113.
18. Feng, D., C. Aldrich, and H. Tan, *Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange*. Minerals Engineering, 2000. **13**(6): p. 623-642.
19. Alvarez, M.T., C. Crespo, and B. Mattiasson, *Precipitation of Zn (II), Cu (II) and Pb (II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids*. Chemosphere, 2007. **66**(9): p. 1677-1683.
20. Özverdi, A. and M. Erdem, *Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide*. Journal of hazardous materials, 2006. **137**(1): p. 626-632.
21. Matlock, M.M., B.S. Howerton, and D.A. Atwood, *Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage*. Water research, 2002. **36**(19): p. 4757-4764.
22. Kurniawan, T.A., et al., *Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals*. Chemical engineering journal, 2006. **118**(1-2): p. 83-98.
23. Kobya, M., et al., *Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone*. Bioresource technology, 2005. **96**(13): p. 1518-1521.
24. Dias, J.M., et al., *Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review*. Journal of environmental management, 2007. **85**(4): p. 833-846.
25. Abbas, A., et al., *Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications*. Separation and Purification Technology, 2016. **157**: p. 141-161.
26. Di, Z.-C., et al., *Adsorption of chromium (VI) ions from water by carbon nanotubes*. Adsorption Science & Technology, 2004. **22**(6): p. 467-474.
27. Al-Khaldi, F.A., et al., *Adsorptive removal of cadmium (II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents*. Journal of Molecular Liquids, 2015. **204**: p. 255-263.
28. Kabbashi, N.A., et al., *Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb (II) removal from aqueous solution*. Journal of Environmental Sciences, 2009. **21**(4): p. 539-544.
29. Kandah, M.I. and J.-L. Meunier, *Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes*. Journal of hazardous materials, 2007. **146**(1-2): p. 283-288.
30. Vellaichamy, S. and K. Palanivelu, *Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture*. Journal of hazardous materials, 2011. **185**(2-3): p. 1131-1139.

31. Veličković, Z., et al., *Adsorption of arsenate on iron (III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes*. Chemical Engineering Journal, 2012. **181**: p. 174-181.
32. Shadbad, M.J., A. Mohebbi, and A. Soltani, *Mercury (II) removal from aqueous solutions by adsorption on multi-walled carbon nanotubes*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011. **28**(4): p. 1029-1034.
33. Fu, F. and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review*. Journal of environmental management, 2011. **92**(3): p. 407-418.
34. Tabrizi, M.N., S. Davaran, and A.A. Entezami, *Synthesis of diclofenac polymeric prodrugs and their hydrolysis reactivity*. Iran Polym J, 1996. **5**(4): p. 243-251.
35. Chan, B. and A. Dudeney, *Reverse osmosis removal of arsenic residues from bioleaching of refractory gold concentrates*. Minerals Engineering, 2008. **21**(4): p. 272-278.
36. Muthukrishnan, M. and B. Guha, *Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration*. Desalination, 2008. **219**(1-3): p. 171-178.
37. Tanninen, J., M. Mänttari, and M. Nyström, *Nanofiltration of concentrated acidic copper sulphate solutions*. Desalination, 2006. **189**(1-3): p. 92-96.
38. Charerntanyarak, L., *Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation*. Water Science and Technology, 1999. **39**(10-11): p. 135-138.
39. Li, Y., et al., *Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation*. Separation and Purification Technology, 2003. **31**(1): p. 91-95.
40. Lundh, M., L. Jönsson, and J. Dahlquist, *Experimental studies of the fluid dynamics in the separation zone in dissolved air flotation*. Water Research, 2000. **34**(1): p. 21-30.
41. Yuan, X., et al., *Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. **317**(1-3): p. 256-261.
42. Calmon, C., *Ion Exchange in Water Treatment*, in *Ion Exchange*, F.C. Nachod, Editor. 1949, Academic Press. p. 101-150.
43. Kumar, S. and S. Jain, *History, introduction, and kinetics of ion exchange materials*. Journal of chemistry, 2013. **2013**.
44. Bhatnagar, A. and E. Kumar, *Ion exchange technology: a promising approach for anions removal from water*. Ion Exchange Technology II, 2012: p. 413-434.
45. De Dardel, F., *Ion exchange resin properties*. *Exch Organ Behav Teach J* 1–9. 2011.
46. Bhattacharya, A., J.W. Rawlins, and P. Ray, *Polymer grafting and crosslinking*. 2008: John Wiley & Sons.
47. Bhattacharya, A. and B.J.P.i.p.s. Misra, *Grafting: a versatile means to modify polymers: techniques, factors and applications*. 2004. **29**(8): p. 767-814.

48. Caner, H., E. Yilmaz, and O. Yilmaz, *Synthesis, characterization and antibacterial activity of poly (N-vinylimidazole) grafted chitosan*. Carbohydrate Polymers, 2007. **69**(2): p. 318-325.
49. Glasing, J., et al., *Graft modification of chitosan, cellulose and alginate using reversible deactivation radical polymerization (RDRP)*. 2016. **2**: p. 15-21.
50. Olivier, A., et al., *Surface-initiated controlled polymerization as a convenient method for designing functional polymer brushes: From self-assembled monolayers to patterned surfaces*. 2012. **37**(1): p. 157-181.
51. Matyjaszewski, K.J.M., *Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives*. 2012. **45**(10): p. 4015-4039.
52. Matyjaszewski, K., *Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives*. Macromolecules, 2012. **45**(10): p. 4015-4039.
53. di Lena, F. and K.J.P.i.P.S. Matyjaszewski, *Transition metal catalysts for controlled radical polymerization*. 2010. **35**(8): p. 959-1021.
54. Lowe, A.B. and C.L.J.P.i.P.S. McCormick, *Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co) polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media*. 2007. **32**(3): p. 283-351.
55. Baum, M. and W.J.J.M. Brittain, *Synthesis of polymer brushes on silicate substrates via reversible addition fragmentation chain transfer technique*. 2002. **35**(3): p. 610-615.
56. Baum, M. and W.J. Brittain, *Synthesis of Polymer Brushes on Silicate Substrates via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Technique*. Macromolecules, 2002. **35**(3): p. 610-615.
57. Nicolas, J., et al., *Nitroxide-mediated polymerization*. 2013. **38**(1): p. 63-235.
58. Nicolas, J., et al., *Nitroxide-mediated polymerization*. Progress in Polymer Science, 2013. **38**(1): p. 63-235.
59. Kubota, H., et al., *Introduction of stimuli-responsive polymers into regenerated cellulose film by means of photografting*. 2001. **37**(7): p. 1367-1372.
60. Peng, T. and Y.-L.J.P. Cheng, *PNIPAAm and PMAA co-grafted porous PE membranes: living radical co-grafting mechanism and multi-stimuli responsive permeability*. 2001. **42**(5): p. 2091-2100.
61. Wenzel, A., et al., *Effects of preparation condition of photoinduced graft filling-polymerized membranes on pervaporation performance*. 2000. **179**(1-2): p. 69-77.
62. Yamaguchi, T., et al., *Preparation of pervaporation membranes for removal of dissolved organics from water by plasma-graft filling polymerization*. 1994. **95**(1): p. 39-49.



63. Chen, T., et al., *Enzymatic grafting of hexyloxyphenol onto chitosan to alter surface and rheological properties*. 2000. **70**(5): p. 564-573.
64. Sabarudin, A., et al., *Synthesis of chitosan resin possessing 3,4-diamino benzoic acid moiety for the collection/concentration of arsenic and selenium in water samples and their measurement by inductively coupled plasma-mass spectrometry*. *Analytica Chimica Acta*, 2005. **542**(2): p. 207-215.
65. Asiabi, H., Y. Yamini, and M. Shamsayei, *Highly selective and efficient removal of arsenic(V), chromium(VI) and selenium(VI) oxyanions by layered double hydroxide intercalated with zwitterionic glycine*. *Journal of Hazardous Materials*, 2017. **339**: p. 239-247.
66. Dobrzyńska, J., *Amine- and thiol-functionalized SBA-15: Potential materials for As(V), Cr(VI) and Se(VI) removal from water. Comparative study*. *Journal of Water Process Engineering*, 2021. **40**: p. 101942.
67. Wei, J., et al., *Selenium and arsenic removal from water using amine sorbent, competitive adsorption and regeneration*. *Environmental Pollution*, 2021. **274**: p. 115866.
68. Benhamou, A., et al., *Amino-functionalized MCM-41 and MCM-48 for the removal of chromate and arsenate*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013. **404**: p. 135-139.
69. Zhang, L., S.C. Jiang, and Y. Guan, *Efficient removal of selenate in water by cationic poly(allyltrimethylammonium) grafted chitosan and biochar composite*. *Environmental Research*, 2021. **194**: p. 110667.
70. Yu, X., et al., *Synthesis and characterization of multi-amino-functionalized cellulose for arsenic adsorption*. *Carbohydrate Polymers*, 2013. **92**(1): p. 380-387.
71. Yamani, J.S., A.W. Lounsbury, and J.B. Zimmerman, *Adsorption of selenite and selenate by nanocrystalline aluminum oxide, neat and impregnated in chitosan beads*. *Water Research*, 2014. **50**: p. 373-381.
72. Kim, N., et al., *Removal of anionic arsenate by a PEI-coated bacterial biosorbent prepared from fermentation biowaste*. *Chemosphere*, 2019. **226**: p. 67-74.
73. Hamza, M.F., et al., *As(V) sorption from aqueous solutions using quaternized algal/polyethyleneimine composite beads*. *Science of The Total Environment*, 2020. **719**: p. 137396.
74. Malwal, D. and P. Gopinath, *Silica Stabilized Magnetic-Chitosan Beads for Removal of Arsenic from Water*. *Colloid and Interface Science Communications*, 2017. **19**: p. 14-19.
75. Anirudhan, T.S. and S. Jalajamony, *Cellulose-based anion exchanger with tertiary amine functionality for the extraction of arsenic(V) from aqueous media*. *Journal of Environmental Management*, 2010. **91**(11): p. 2201-2207.
76. Lee, C.-G., et al., *Arsenic(V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: Kinetic, equilibrium, and regeneration studies*. *Journal of Hazardous Materials*, 2017. **325**: p. 223-229.

77. Suazo-Hernández, J., et al., *Efficient and selective removal of SeVI and AsV mixed contaminants from aqueous media by montmorillonite-nanoscale zero valent iron nanocomposite*. Journal of Hazardous Materials, 2021. **403**: p. 123639.
78. Lu, Z., et al., *Polyamine-modified magnetic graphene oxide nanocomposite for enhanced selenium removal*. Separation and Purification Technology, 2017. **183**: p. 249-257.
79. Min, X., et al., *Amine-bridged periodic mesoporous organosilica nanomaterial for efficient removal of selenate*. Chemical Engineering Journal, 2020. **396**: p. 125278.
80. Jiang, C., et al., *Fe<sup>3+</sup> coordinated to amino-functionalized spherical mesoporous silica: Preparation, characterization, and application as a rapid and efficient adsorbent for As(V) removal*. Environmental Technology & Innovation, 2021. **24**: p. 101925.
81. Brion-Roby, R., et al., *Development and treatment procedure of arsenic-contaminated water using a new and green chitosan sorbent: kinetic, isotherm, thermodynamic and dynamic studies*. Pure & Applied Chemistry, 2018. **90**(1): p. 63-77.
82. Alsaiari, N.S., et al., *Polyethylenimine-Modified Magnetic Chitosan for the Uptake of Arsenic from Water*. Applied Sciences, 2021. **11**(12): p. 5630.
83. Awual, M.R., et al., *Evaluating of arsenic(V) removal from water by weak-base anion exchange adsorbents*. Environmental Science and Pollution Research, 2013. **20**(1): p. 421-430.
84. Ma, Y., et al., *Electrospun nanofibrous polyethylenimine mat: a potential adsorbent for the removal of chromate and arsenate from drinking water*. RSC Advances, 2016. **6**(36): p. 30739-30746.
85. Zhang, J., et al., *Arsenic removal from aqueous solutions by diethylenetriamine-functionalized resin: isotherm, kinetics, selectivity and mechanism*. Royal Society Open Science, 2018. **5**(9): p. 181013.
86. Stuart, B., *Infrared spectroscopy*. 2005: Wiley Online Library.
87. Peter, M. and A. Sherwood, *Paul van der Heide: X-ray photoelectron spectroscopy: An introduction to principles and practices*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013. **405**(8): p. 2415.
88. Goldstein, J.I., et al., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. 2017: Springer.
89. Skoog, D.A., F.J. Holler, and S.R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*. 2017: Cengage learning.
90. Vu, D., X. Li, and C. Wang, *Efficient adsorption of As (V) on poly (acrylamido ethylene amine) nanofiber membranes*. Chinese science bulletin, 2013. **58**(14): p. 1702-1707.
91. Ociński, D., et al., *Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water—Characterization of*

- physicochemical properties and adsorption studies*. Chemical Engineering Journal, 2016. **294**: p. 210-221.
92. Sun, X., et al., *Synthesis of polyethylenimine-functionalized poly (glycidyl methacrylate) magnetic microspheres and their excellent Cr (VI) ion removal properties*. Chemical engineering journal, 2013. **234**: p. 338-345.
  93. Zimmermann, A.C., et al., *Adsorption of Cr (VI) using Fe-crosslinked chitosan complex (Ch-Fe)*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **179**(1-3): p. 192-196.
  94. Wenzel, T.J., Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, and Stanley R. Crouch: *Fundamentals of analytical chemistry*. 2013, Springer.
  95. Gierczyk, B., M. Cegłowski, and M. Zalas, *New gel-like polymers as selective weak-base anion exchangers*. PLoS One, 2015. **10**(5): p. e0122891.
  96. Antelo, J., et al., *Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface*. Journal of colloid and interface science, 2005. **285**(2): p. 476-486.
  97. Dai, J., et al., *Synthesis of Cross-Linked Chitosan and Application to Adsorption and Speciation of Se (VI) and Se (IV) in Environmental Water Samples by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. International Journal of Molecular Sciences, 2011. **12**(6): p. 4009-4020.
  98. Xiao, W., et al., *Dendrimer functionalized graphene oxide for selenium removal*. Carbon, 2016. **105**: p. 655-664.
  99. Mo, Y., et al., *Se(VI) sorption from aqueous solution using alginate/polyethylenimine membranes: Sorption performance and mechanism*. International Journal of Biological Macromolecules, 2020. **147**: p. 832-843.
  100. Qian, S., et al., *Studies of adsorption behavior of crosslinked chitosan for Cr(VI), Se(VI)*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **77**(14): p. 3216-3219.
  101. Yin, J.J., et al., *Facile Incorporation of Silver Nanoparticles into Quaternized Poly(2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate) Brushes as Bifunctional Antibacterial Coatings*. Macromolecular Materials & Engineering, 2017. **302**(6): p. n/a-N.PAG.
  102. Mushtaq, S., et al., *Antibacterial Amphiphilic Copolymers of Dimethylamino Ethyl Methacrylate and Methyl Methacrylate to Control Biofilm Adhesion for Antifouling Applications*. Polymers, 2021. **13**(2): p. 216.
  103. Jiang, F., et al., *A photo, temperature, and pH responsive spiropyran-functionalized polymer: Synthesis, self-assembly and controlled release*. Polymer, 2016. **83**: p. 85-91.
  104. Zhang, G.-S., et al., *Removal Mechanism of As(III) by a Novel Fe–Mn Binary Oxide Adsorbent: Oxidation and Sorption*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(13): p. 4613-4619.

105. Gallios, G.P., et al., *Adsorption of Arsenate by Nano Scaled Activated Carbon Modified by Iron and Manganese Oxides*. Sustainability, 2017. **9**(10): p. 1684.
106. Peak, D. and D.L. Sparks, *Mechanisms of Selenate Adsorption on Iron Oxides and Hydroxides*. Environmental Science & Technology, 2002. **36**(7): p. 1460-1466.