

**ARSENİK BASKILANMIŞ  
NANOPARTİKÜLLERLE ÇEVRE SULARINDAN ARSENİK  
UZAKLAŞTIRILMASI**

**ARSENIC REMOVAL FROM  
ENVIRONMENTAL WATERS WITH ARSENIC IMPRINTED  
NANOPARTICLES**

**VEYİS KARAKOÇ**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan(Danışman) :

Prof. Dr. Adil Denizli

Üye :

Prof. Dr. Sema Bektaş

Üye :

Doç. Dr. Handan Yavuz

Üye :

Doç. Dr. Sinan Akgöl

Üye :

Doç. Dr. Lokman Uzun

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından ...../...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca ...../...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

# ARSENİK BASKILANMIŞ NANOPARTİKÜLLERLE ÇEVRE SULARINDAN ARSENİK UZAKLAŞTIRILMASI

Veyis KARAKOÇ

## ÖZ

Zehirli özelliklere sahip metallerin çevre (deniz, göl, nehir vb. ) ve içme sularında bulunması birçok yaşam türleri için tehlike oluşturmaktadır. Canlılar için zararlı olan bu metallerin zararsız ürünlere dönüşmeleri de söz konusu değildir. Bu nedenlerden dolayı zararlı olan bu metallerin sulardan uzaklaştırılmaları zorunludur. Bu zararlı metallerden arsenik ise içme sularında bilinen en toksik madde olarak bütün dünyada liste başıdır. İçme sularında bulunan arsenik, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Uluslararası Kansere Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından insanlar için kanserojen olarak kabul edilmiştir. Arseniğin sağlık üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı içme sularında izin verilen maksimum arsenik miktarı 1993 yılında 10 µg/L'ye indirmiştir.

Sunulan çalışmanın amacı; son yıllarda gündeme gelen ve özellikle büyükşehirlerimizin en önemli sorunlarından biri olan, sulardan arseniğin seçici ve ekonomik bir şekilde uzaklaştırılması için, moleküler baskılanmış arsenik belleklerine sahip akıllı nanopartiküllerin hazırlanmasıdır. Arsenik iyonları ile kompleks oluşturabilen ve tiyol grubuna sahip N-metakriloil-(L)-sistein (MAC) fonksiyonel monomer olarak seçilmiştir. Bunun için öncelikle MAC monomeri sentezlenmiştir. MAC monomeri ile  $As^{+3}$  ve  $As^{+5}$  iyonları arasında farklı oranlarda kompleks oluşturulmuş, mini-emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile arsenik baskılanmış (As-IIP) nanopartiküller sentezlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin 80-150 nm aralığında değişen çaplara ve -10 mV ila -30 mV yüzey yüküne sahip oldukları bulunmuştur. Ayrıca bu nanopartiküllerin yapısal analizi Fourier Transform Infrared spektroskopisi (FTIR) ile yapılmıştır. As-IIP nanopartiküllerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopisi (SEM), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), tünelleme elektron mikroskopisi (TEM) kullanılarak belirlenmiştir. As-IIP nanopartiküllerin MAC içeriği elementel analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir.  $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartikülleri sulu çözeltilerden arsenik adsorpsiyon çalışmaları pH 4.0 ve pH 9.0 aralığında çalışılmış ve maksimum adsorpsiyon her iki iyon için de pH 5.0'de sırasıyla 67.13 mg  $As^{+3}$ /g ve 54.29 mg  $As^{+5}$ /g kuru

nanopartikül olarak bulunmuştur.  $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküllerin seçicilik katsayılarının belirlenmesi amacıyla  $PO_4^{-3}$ ,  $SO_4^{-2}$  ve  $NO_3^{-}$  anyonları varlığında seçicilik deneyleri yapılmıştır. Çevre sularından arsenik uzaklaştırılması için yapılan çalışmalarda % 95.5 oranında uzaklaştırma etkinliğine ulaşılmıştır. Son olarak, As-IIP nanopartiküllerin tekrar kullanılabilirlik deneyleri yapılmıştır ve adsorpsiyon kapasitelerinde kayda değer oranda bir azalma saptanmamıştır.

**Anahtar Sözcükler:** Arsenik uzaklaştırılması, nanopartiküller, moleküler baskılama MIP

**Danışman:** Prof. Dr. Adil Denizli, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Biyokimya Anabilim Dalı

# ARSENIC REMOVAL FROM ENVIRONMENTAL WATERS WITH ARSENIC IMPRINTED NANOPARTICLES

Veyis KARAKOÇ

## ABSTRACT

Metals which have toxic effect in surface water (sea, lake and river ) and drinking water threat many living organism. These hazardous metals for many living organism can not be converted harmless products. Hence, it is necessary to purify and reduce the concentration of toxic metals in contaminated water. Arsenic is known as the most toxic substance in drinking waters throughout the world. The World Health Organization (WHO) and International Agency for Research on Cancer (IARC) defines arsenic in drinking waters as a carcinogen. WHO, based on the research, reduced the amount of arsenic in drinking water from 50 µg/L to 10 µg/L in 1993 and arsenic concentration of water over 10 µg/L was identified as toxic.

The aim of the present thesis was the design of molecular imprinted smart nanoparticles with arsenic recognition memory and their application for removing arsenic ions from ground waters, which is the one of the recent problems especially in big cities. The complexing monomer, N-methacryloyl-(L)-cysteine (MAC) was chosen, due to the high affinity of arsenic towards thiol groups. Firstly we have synthesized MAC monomer and nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometries. Arsenic imprinted (As-IIP) nanoparticles were synthesized with  $As^{+3}$  and  $As^{+5}$ , which were complexed with different ratios of MAC monomer by using miniemulsion polymerization technic. The zeta size (80-150 nm) and in zeta potential range -10 mV -30 mV of As-IIP nanoparticles were determined by using zeta sizer and zeta potential instrument. The functional groups of As-IIP nanoparticles were determined by using fourier transform infrared (FTIR) spectroscopies. The physical appearance and dimensions of nanoparticles were investigated by using scanning electron microscopy (SEM), tunneling electron microscopy (TEM), and atomic force microscopy (AFM) images. The presence of MAC monomer in the nanoparticles structure and the success of complexation were confirmed by elemental analysis. Adsorption experiments of  $As^{+3}$ -IIP and  $As^{+5}$ -IIP nanoparticles were investigated in aqueous media in the pH range of 4.0-

9.0. The maximum adsorption capacities of  $As^{3+}$ -IIP and  $As^{5+}$ -IIP nanoparticles were 67.13 mg  $As^{3+}$ /g nanoparticles and 54.29 mg  $As^{5+}$ /g nanoparticles at pH 5.0, respectively. The selectivity experiments of  $As^{3+}$ -IIP and  $As^{5+}$ -IIP nanoparticles in the presence of  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  ve  $NO_3^-$  anions were studied in order to determine the relative selectivity coefficients ( $K'$ ).  $As^{3+}$ -IIP and  $As^{5+}$ -IIP nanoparticles were applied to environmental sources and arsenic removal efficiency was reported up to 95.5 %. Finally,  $As^{3+}$ -IIP and  $As^{5+}$ -IIP nanoparticles were used many times for the reusability experiments and the findings showed that there was a negligible decrease in adsorption capacity.

**Keywords:** Arsenic removal, nanoparticles, molecular imprinting, MIP

**Supervisor:** Prof. Dr Adil Denizli, Hacettepe University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Beytepe-Ankara.

## TEŞEKKÜR

*Lisans öğrenciliğimin 4. sınıfından itibaren gelmeye başladığım biyokimya laboratuvarındaki ilk günümden itibaren beni hep destekleyen, engin bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, kendime örnek aldığım, çok sevdiğim, laboratuvarını bana açan ve bana kendisi ile çalışma fırsatı vererek zengin akademik bakış açısı, engin bilimsel birikim ve tecrübelerinden yararlanma imkanı veren, okumaya, araştırmaya, çalışmaya yönlendirerek ufkumu genişleten, entellektüel kişiliğine, karşılıksız ve kayıtsız-şartsız yardımseverliğine her zaman şahit olduğum değerli hocam Prof. Dr. Adil Denizli'ye, verdiği desteklerden dolayı teşekkür ediyorum.*

*Güleryüzleri ile bana hep destek olan, bana hem arkadaş hem hoca olan sevgili hocam Doç. Dr. Handan Yavuz 'a, Doç. Dr. Lokman Uzun'a*

*Tez çalışmalarım boyunca bana destek olup, bilgi ve tecrübelerinden yararlanmamı sağlayan arkadaşım Ayşe Müge Andaç'a ve arkadaşım Recep Üzek'e*

*Biyokimya Laboratuvarı'nı paylaştığım güleryüzlü çok değerli arkadaşlarım, Semra Akgönüllü, Canan Armutçu, Sevgi Aslıyüce, Cemil Aydoğan, Monireh Bakhshpour, Gözde Baydemir, Nilay Bereli, Kemal Çetin, Duygu Çimen M. Emin Çorman Kıvılcım Çaktü, Ahmet Hamdi Demirçelik, Işık Perçin Demirçelik, Ali Derazshamshir, Tuğba Doğan, Bahar Ergün, Nihal Ermiş, Gizem Ertürk, Ilgım Göktürk, Sabina Hüseyinli, Mitra Jalilzadeh, Fatma Kartal, İlker Koç, Kazım Köse, Fatma Mutlu, Erdoğan Özgür, Yeşeren Saylan, Gülsu Şener, Deniz Türkmen, Emel Tamahkar, Emir Alper Türkoğlu, Aykut Arif Topçu, Erkut Yılmaz' a ve*

*destekleriyle hep yanımda olan aileme teşekkürlerimi sunarım.*

Veyis KARAKOÇ

Ankara, 2013

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZ .....	iii
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	1
1. GİRİŞ.....	2
2. GENEL BİLGİLER .....	6
2.1. Arsenik.....	6
2.1.1. Türkiye’de ve Dünyada Sulardaki Arsenik Kirliliği .....	12
2.1. 2 Arseniğin Kaynakları .....	14
2.1.3. DOĞAL ARSENİK KAYNAKLARI.....	19
2.1.4. Antropojenik Arsenik Kaynaklar .....	20
2.1.5. Biyojenik Arsenik Kaynaklar.....	22
2.1.6. Arsenik Kirliliğinin Toksisitesi ve Sağlık Üzerine Etkileri.....	23
2.1.7. Sulardan Arsenik Giderimi İçin Kullanılan Çeşitli Yöntemler .....	24
2.1.7.1 Oksidasyon ve Demir ile Ortak Çökeltme .....	26
2.1.7.2. Koagülasyon ve Filtrasyon .....	32
2.1.7.3. ADSORPSİYON VE İYON DEĞİŞTİRİCİLER .....	36



2.1.7.4. Membranlar .....	36
2.2. Moleküler Baskılama Teknolojisi .....	43
2.2.1. Moleküler Baskılanmış Polimerlerin Hazırlanma Teknikleri.....	44
2.2.2.MIP'lerin Uygulama Alanları .....	47
2.3. Nanoteknoloji .....	48
2.3.1.Nanomalzemeler .....	54
2.3.2.Nanomalzemelerin üretim yöntemleri .....	55
2.3.3. Nanopartiküller .....	56
2.3.4. Polimerik nanopartiküllerin üretim yöntemleri .....	57
2.3.5. Miniemülsiyon polimerizasyon yöntemi .....	58
<b>3. KİMYASAL MALZEMELER VE DENEYSEL YÖNTEMLER .....</b>	<b>60</b>
3.1. Kimyasal Malzemeler .....	61
3.1.2. Kullanılan Cihazlar .....	61
3.2. Deneysel Yöntemler.....	62
3.2.1. N-Metakriloil-(L)-Sistein (MAC) Monomerinin Sentezi .....	63
3.2.2. MAC-As Kompleksinin Hazırlanması.....	64
3.2.3. Arsenik Baskılanmış Nanopartiküllerin Sentezlenmesi.....	65
3.2.4. Karakterizasyon Çalışmaları .....	66
3.2.4.1. FTIR ile Yapı Analizi .....	66
3.2.4.2. Yüzey Alanı Hesaplanması.....	66
3.2.4.3. Elemental Analiz İncelenmesi .....	67

3.2.4.4. Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi.....	68
3.2.4.4.1 AFM ile yüzey analizi .....	68
3.2.4.4.2. SEM ile yüzey analizi .....	68
3.2.4.4.2. TEM ile yüzey analizi .....	69
3.2.5. Sulu Çözeltiden $As^{+3}$ ve $As^{+5}$ iyonlarının Adsorpsiyonu.....	69
3.2.6. Seçicilik Çalışmaları .....	72
3.2.7. Çevre Suyu Örneği ile Çalışma .....	73
3.2.8. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik.....	74
<b>4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME .....</b>	<b>75</b>
4.1. Karakterizasyon Çalışmaları .....	75
4.1.1. FTIR ile Yapı Analizi.....	75
4.1.2. Partikül Boyut ve Yük analizi .....	76
4.1.3. Nanopartiküllerin Yüzey Alanlarının Hesaplanması.....	78
4.1.4. Elementel Analiz çalışmaları .....	78
4.1.5. Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi .....	79
4.1.5.1. AFM yüzey analizi.....	79
4.1.5.2. SEM ile Yüzey Analizi.....	80
4.1.5.3. TEM ile Yüzey Analizi .....	81
4.2. Sulu Çözeltilerden As iyonlarının Adsorpsiyonu .....	82
4.2.1. pH' nın Etkisi .....	82
4.2.2. Başlangıç Derişiminin Etkisi .....	84

4.2.3. Adsorpsiyon Hızının Etkisi.....	85
4.2.4. Sıcaklığın Etkisi.....	86
4.3. Adsorpsiyon İzotermi .....	87
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği .....	92
4.5. Seçicilik Deneyleri.....	95
4.6. Çevre Suyu Örneği ile Çalışma.....	97
4.7. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik .....	99
4.8. Literatür ile Karşılaştırma .....	100
<b>5. YORUMLAR.....</b>	<b>107</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>110</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>121</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

As : Arsenik

APS : amonyum persülfat

atm : atmosfer

cm : santimetre

cm<sup>2</sup> :santimetrekare

°C : Santigrat Derece

g : gram

HEMA: Hidroksietilmetakrilat

IIP: iyon baskılanmış polimer

Kd : Dağılım Katsayısı

M : Molar

MAC: N-metakriloil-(L)-sistein

MIP: moleküler baskılanmış polimer

mg : miligram

mg/g : Bir gram adsorbanın adsorpladığı mg madde miktarı

mL : Mililitre

µg : Mikrogram

µm : Mikrometre, mikron

nm : nanometre

% : Yüzde

L : Litre

ppb : milyarda bir kısım

ppm : milyonda bir kısım

## KISALTMALAR

AAS : Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

GF-AAS : Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

TS : Türk Standartları

TSE : Türk Standartları Enstitüsü

USEPA : Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı

WHO: Dünya Sağlık Örgütü

IARC: Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sularda yaygın olarak bulunan arsenik türleri ( Hung et al. 2004) .....	9
Şekil 2. 2. As-O <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O sisteminde suda arsenik türlerinin Eh-pH diyagramı (25°C sıcaklık ve 1 bar toplam basınç) .....	10
Şekil 2.3. Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak As <sup>+3</sup> türlerinin dağılımı .....	12
Şekil 2.4. Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak As <sup>+5</sup> türlerinin dağılımı .....	12
Şekil 2. 6. Arseniğin doğadaki döngüsü .....	19
Şekil 2.7. As <sup>+5</sup> iyonunun As <sup>+3</sup> e indirgenme denklemi .....	22
Şekil 2.8. Arsenik atomunun 3 adet -SH tiyol molekülü ile oluşturduğu kompleksin şematik gösterimi . .....	26
Şekil 2.9. Arseniğin enzim sisteminin çalışmasını bloke etmesi .....	26
Şekil 2.10. Arseniğin ATP oluşumunu engelleme reaksiyonu .....	27
Şekil 2.11. Arseniğin biyolojik sistemde kansere yol açan etkileşimleri .....	28
Şekil 2.12. Kronik arseniğe en fazla insanın maruz kaldığı Bangladeş'ten arsenikozis hastalarına ait resimler (black foot hastası bir insan, cilt kanseri bir hasta Arsenikozis=arseniazis: özellikle el ve ayak tabanında siğil benzeri deri oluşumları ve ciltte pigmentasyon değişiklikleri) .....	29
Şekil 2.13: Ev tipi su arıtma sistemleri.....	31
Şekil 2. 14: Yeraltı sularından arsenik ve demir uzaklaştırmaya yönelik tasarlanmış bir sistem .....	32
Şekil 2.15. Bangladeş'de kurulmuş ucuz maliyetli arsenik giderme sistemleri ....	33
Şekil 2.16. Koagülasyon-çökeltme ve filtrasyon işlemlerinin aynı anda yapılabildiği bir tesis .....	34
Şekil 2.17: Arseniğin derişimine ve debisine bağlı olarak arsenik arıtma sistemleri .....	35
Şekil 2.18: Sularda kirliliklerin uzaklaştırılmasında nanoteknolojinin kullanımı .....	37
Şekil 2.19: Adsorpsiyon, iyon değiştirme genel modeli .....	39
Şekil 2.20: Membran arıtma sistemlerinin genel modeli .....	40
Şekil 2.21: Membran filtre sistemi.....	40
Şekil 2. 22. Osmoz ve Ters Osmoz sisteminin şematik gösterimi.....	42
Şekil 2.23: İyon baskılanmış polimerlerin hazırlanması .....	45
Şekil 2.24: Etkin bağlanma bölgelerinin yığın ve nanoboyuttaki baskılanmış polimerlerde karşılaştırılması .....	46

Şekil 2.25. Nanoölçek.....	49
Şekil 2.26: İnsanlık tarihinde son 250 yıl içerisindeki önemli teknolojik gelişmeler	51
Şekil 2.27: Bazı malzemeler 100 nm'nin altında çok değişik özellikler sergilemektedirler.....	52
Şekil 2.28: Nanoteknolojik yöntemle sentezlenmiş en küçük Türk bayrağı (100nm X 2nm).....	54
Şekil 2.29: Nanoteknolojideki gelişmelere bağlı olarak polimeriknanopartiküller ile ilgili 1996-2010 yılları arasında yayınlanan bilimsel makale sayısı .....	56
Şekil 2.30. Polimerik nanopartikül sentezleme yöntemleri.....	57
Şekil 2.31: Değişik boyut aralığında partikül sentezlenmesi için plimerizasyon yöntemleri (Ma, 2003) .....	58
Şekil 2.32: miniemülsiyon polimerizasyon sisteminin şematik gösterimi .....	60
Şekil 3.1: MAC monomerinin sentez reaksiyonu. ....	62
Şekil 3.2: As-IIP nanopartiküllerin hazırlanmasında kullanılan miniemülsiyon polimerizasyon sisteminin şematik gösterimi.....	66
Şekil 3.3. As iyonuna ait kalibrasyon grafiği. ....	72
Şekil 4.1.MAC monomeri, MAC-As <sup>+3</sup> kompleksi ve As <sup>+3</sup> -IIP nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları. ....	75
Şekil 4.2: MAC monomer, MAC-As <sup>+5</sup> kompleksi ve As <sup>+5</sup> -IIP nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları. ....	76
Şekil 4.3:. NIP-1 nanopartiküllerin zeta potansiyel grafiği.....	77
Şekil 4.4: Sentezlenen As-IIP nanopartiküllerin AFM görüntüleri. ....	80
Şekil 4.5: As-IIP nanopartiküllerin SEM fotoğrafları.....	81
Şekil 4.6: As-IIP nanopartiküllerin TEM fotoğrafı.....	81
Şekil 4.7. pH'nın As <sup>+3</sup> -IIP ve As <sup>+5</sup> -IIP nanopartiküle Arsenik adsorpsiyonuna etkisi. Deneysel koşullar; Arsenik derişimi: 5.0 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, T: 25°C, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru nanopartikülün ağırlığı ( As <sup>+3</sup> -IIP: 0.0012 g ve As <sup>+5</sup> -IIP: 0.00105 g ).....	83
Şekil 4.8. İlk derişimin As <sup>+3</sup> -IIP ve As <sup>+5</sup> -IIP nanopartiküle Arsenik adsorpsiyonuna etkisi. Deneysel koşullar: Çözelti hacmi: 20 mL, T: 25°C, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru nanopartikülün ağırlığı ( As <sup>+3</sup> -IIP: 0.0012 g ve As <sup>+5</sup> -IIP: 0.00105 g ).....	85
Şekil 4.9. Adsorpsiyon hızının As <sup>+3</sup> -IIP ve As <sup>+5</sup> -IIP nanopartiküle As adsorpsiyonuna etkisi Deneysel koşullar: Arsenik derişimi: 5.0 mg/L, çözelti	

hacmi: 20 mL, T: 25°C, kuru nanopartikülün ağırlığı (As <sup>+3</sup> -IIP: 0.00120 g ve As <sup>+5</sup> -IIP: 0,00105 g ) .....	86
Şekil 4.10. Sıcaklığın As <sup>+3</sup> -IIP ve As <sup>+5</sup> -IIP nanopartiküllere arsenik adsorpsiyonuna etkisi. Deneysel koşullar: Arsenik derişimi: 5.0 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat. kuru nanopartikülün ağırlığı (As <sup>+3</sup> -IIP: 0.00120 g ve As <sup>+5</sup> -IIP: 0.00105 g ).....	87
Şekil 4.11. As <sup>+3</sup> -IIP (solda) ve As <sup>+5</sup> -IIP (sağda) nanopartiküller için Langmuir adsorpsiyon izotermelerinin lineer grafikleri. ....	88
Şekil 4.12. As <sup>+3</sup> -IIP (solda) ve As <sup>+5</sup> -IIP (sağda) nanopartiküller için Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin lineer grafikleri. ....	89
Şekil 4.13. As <sup>+3</sup> -IIP (A) ve As <sup>+5</sup> -IIP (B) nanopartiküllerin deneysel adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ile Langmuir ve Freundlich ile modellenen adsorpsiyon kapasiteleri.....	91
Şekil 4.14. As <sup>+3</sup> -IIP ve As <sup>+5</sup> -IIP nanopartiküllerin pseudo-birinci derece grafikleri.	93
Şekil 4.15. As <sup>+3</sup> -IIP ve As <sup>+5</sup> -IIP nanopartiküllerin pseudo-ikinci derece grafikleri.	94
Şekil 4.16. As <sup>+3</sup> -IIP, As <sup>+5</sup> -IIP ve NIP nanopartiküllere adsorplanan As <sup>+3</sup> , As <sup>+5</sup> ve yarışmacı anyon miktarları (mg/L). Başlangıç anyon derişimleri: 5 mg/L. Adsorpsiyon koşulları; Çözelti hacmi: 100 mL, T: 25 °C, adsorpsiyon süresi: 2.0 sa, kuru nanopartikülün ağırlığı: (As <sup>+3</sup> -IIP : 0.00120 g ve As <sup>+5</sup> -IIP :0.00105 g).....	97
Şekil 4.17. As <sup>+3</sup> -IIP ve As <sup>+5</sup> -IIP nanopartiküllerin tekrar kullanılabilirliğini gösteren adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü. Desorpsiyon koşulları: başlangıç Arsenik derişimi: 5.0 mg/L; Çözelti hacmi: 20 mL, T: 25 °C, desorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru nanopartikülün ağırlığı: As <sup>+3</sup> -IIP: 0.00120 g ve As <sup>+5</sup> -IIP:0.00105 g .....	100
Şekil 4.18. Sulardan arsenik uzaklaştırılmasında kullanılan adsorbentlerin karşılaştırılması .....	101



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Arseniğin kimyasal özellikleri (Topal, 2009).....	7
Çizelge 2.4. Arsenik kirliliği olan ülkeler ve izin verilen içme suyu sınır değerleri..	15
Çizelge 3.1: Sentezlenen nanopartiküllerin değişen MAC monomer ve Arsenik iyonu miktarının gösterimi. ....	63
Çizelge 3. 2: Arsenik baskılanmış nanopartiküllerin hazırlanma reçetesi. ....	65
Çizelge 3.3: Arsenik baskılanmış nanopartiküllerin polimerizasyon koşulları. ....	65
Çizelge 3.4. Arsenik iyonlarına ait kalibrasyon verileri.....	71
Çizelge 4.1: Sentezlenen $As^{+3}$ -IIP, $As^{+5}$ -IIP ve NIP nanopartiküllerin boyut değerleri. ....	76
Çizelge 4.2. Sentezlenen As-IIP ve NIP nanopartiküllerin yüzey alanları.....	78
Çizelge 4.3. As-IIP nanopartikülün elementel analiz sonuçları. ....	78
Çizelge 4.4. Langmuir ve Freundlich sabitleri.....	90
Çizelge 4.5. $As^{+3}$ -IIP ve $As^{+5}$ -IIP nanopartiküller için pseudo-birinci ve ikinci derece kinetik sabitleri (Denge derişimi: 0.5 mg/L).....	94
Çizelge 4.6. $As^{+3}$ ve $As^{+5}$ 'e göre sırasıyla $As^{+3}$ -IIP ve $As^{+5}$ -IIP nanopartiküllerin, yarışmacı anyonlar varlığında K ve K' değerleri. ....	95
Çizelge 4.7. As-IIP nanopartiküllerin çevre suyu örneğine uygulanması. ....	98
Çizelge 4.8: Arsenik arıtma sistemlerinde maliyet karşılaştırılması .....	102

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda hızlı nüfus artışı, büyüyen sanayi ve teknolojik gelişmeler ile birlikte çevre kirliliği de artmakta ve insan sağlığını tehdit eder noktaya gelmektedir. İnsan sağlığını tehdit eden kirliliklerin en önemlilerinden birisi de su kirliliğidir. Bu yüzden sularda kirlilik teşkil eden özellikle ağır metallerin ve diğer zararlı maddelerin uzaklaştırılması için yoğun çaba sarf edilmektedir. Canlılar için zararlı olan bu kirleticilerden organik maddeler, alıcı ortamlarda mikroorganizmalar aracılığıyla ayrıştırılırlarken metallerin zararsız ürünlere dönüşmeleri de söz konusu değildir. Bu nedenlerden dolayı zararlı olan bu metallerin sulardan uzaklaştırılmaları zorunludur. Bu zararlı metallere arsenik ise içme sularında bilinen en toksik madde olarak bütün dünyada liste başıdır.

Su kaynaklarının arsenik içermesi dünyada sık karşılaşılan bir sorundur. Arsenik, yeryüzünde en yaygın bulunan 20. elementtir. Arsenik 200'den fazla mineral bünyesinde temel bileşen olarak bulunmaktadır. Arsenik topraktaki kayalarından, minerallerden, maden filizlerinden aşınarak ve çözünerek doğal yollardan su ortamına geçer. Bunun dışında çeşitli endüstriyel işletmeler, tarımsal uygulamalar ve madencilik faaliyetlerinden kaynaklanan atıksuların, yeterli arıtma işlemlerine tabi tutulmadan doğaya verilmeleri, tatlı su kaynaklarında arsenik kirliliğinin ortaya çıkmasına ve artmasına neden olur (Smedley and Kinniburgh, 2002; Choong et al., 2007).

İnsanlar tarafından tüketilen suyun %70'inin tarımsal sulamada kullanıldığı tahmin edilmektedir. Tarımda kontrolsüz aşırı gübre tüketimi, pestisitler ve diğer kimyasallar da büyük sorun oluşturmaktadır sulardaki arsenik kirliliğinin insan kaynaklı nedenlerin başında gelmektedir. Endüstriyel amaçlı tüketilen su miktarı %20 düzeyindedir. Geri kalan %10, luk tüketim ise insanların günlük kullanımda tükettikleri ortalama su miktarıdır ( UGSÜK, 2009).

Arsenik doğada hem organik hem de anorganik bileşikler şeklinde bulunmaktadır. Anorganik arsenik bileşikleri ise en yaygın olanıdır. Arsenik sularda yaygın olarak arsenit  $As^{+3}$  ve arsenat  $As^{+5}$  iki oksidasyon halinde görülmektedir. Yükseltgen ortamlarda ortamın pH'ına bağlı olarak arsenat türleri  $H_3AsO_4$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{-2}$ ;

indirgen koşullarda ise gene ortamın pH'ına bağlı olarak arsenit türleri  $H_3AsO_3$ ,  $H_2AsO_3^-$ ,  $HAsO_3^{2-}$  halinde sularda bulunurlar. (Smedley and Kinniburgh, 2002)

İçme sularında bulunan arsenik, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından insanlar için kanserojen olarak kabul edilmiştir. Dünya Sağlık Örgütü, yapılan araştırmalara dayanarak, içme sularındaki maksimum arsenik miktarını 1993 yılında 10  $\mu g/L$ ' olarak belirlemiş ve bu değerin üzerinde arsenik bulunduran suların toksik olduğunu ilan etmiştir. Suda en çok bulunan inorganik arsenik türlerinden arsenit ( $As^{+3}$ ) arseniğin en toksik formudur ve özellikle yeraltı sularında çok bulunur (Smedley and Kinniburgh, 2002; Mohan and Pittman Jr., 2007).

Arsenik insan vücuduna genellikle içme suları ile alınır ve zamanla dokularda birikmektedir. Arsenik vcudta enzimlerin proteinlerin yapısını bozmakta onları işlevsiz hale getirmekte ve hatta uzun süreli yüksek alımlarda DNA ve RNA gibi moleküllerde hasarlar oluşturmaktadır. Arsenikle kirlenmiş su birkaç yıl boyunca içildiğinde oluşan hastalık belirtilerine arsenikoz denir. İçme suyu ile arseniğe maruz kalmanın etkileri arasında çeşitli deri lezyonları, nörolojik etkiler, hipertansiyon, kalp-damar hastalıkları, solunum rahatsızlıkları, şeker hastalığı, dem, kangren, ülser, cilt ve başka kanser türleri, düşük, ölü doğum, prematüre doğumlar, halsizlik, zayıflama, uyuşukluk, kansızlık, bağışıklık sistemine verilen zararlar sayılabilir (Mandal and Suzuki, 2002; Choong et al., 2007).

Türkiye'de de özellikle batı bölgelerinde, içme sularında arsenik için belirlenen maksimum kirletici seviyesi olan 10  $\mu g/L$ 'den daha yüksek miktarda arsenik derişimlerine rastlanmıştır. Ege Bölgesi'ndeki bor yatakları, volkanik yapı, kaya ve mineral yapısı nedeniyle içme suyu kaynaklarında yüksek miktarda arsenik çıkmaktadır. (Başkan ve Pala, 2009)

Kimyasal özelliklerinden dolayı arseniğin sulardan uzaklaştırılması oldukça kompleks bir işlem gerektirmektedir. Arseniğin içme sularından uzaklaştırılmasında karşılaşılan önemli bir sorun arseniğin hem  $As^{+3}$  hem de  $As^{+5}$  bileşikleri olarak sularda bulunmasıdır. Arsenitin  $As^{+3}$  içme sularından arıtılması arsenata  $As^{+5}$  göre daha zor olduğundan dolayı, n oksidasyon işlemi gerekmektedir. Ancak yüksek pH'larda yüklü olan arsenitin arsenata çevrildikten

sonra sulardan arıtılmasının daha kolay olduğu tespit edilmiştir. Doğal sularda bulunan arseniğin uzaklaştırılması için yükseltgenme, koagülasyon-flokülasyon çöktürme, adsorpsiyon, iyon değişim ve membran prosesleri veya bu proseslerin kombinasyonları kullanılmaktadır (İkizoğlu, 2008).

Sulardan arsenik gideriminde adsorpsiyon yöntemi, kullanımının basit, küçük ölçekli sistemlere uygun, maliyetine kıyasla veriminin yüksek ve bakım maliyetlerinin düşük olması nedeni ile tercih edilmektedir. Tez çalışmamızda mıp yöntemi ile hazırlanmış akıllı nanopartiküller ile arseniği seçimli olarak sulardan uzaklaştırmaya yönelik çalıştık.

Moleküler baskılanmış polimerler (MIP) belirlenen bir hedef molekül (arsenik) için yüksek seçicilikte ayırım yapabilen akıllı destek malzemeleridir. Moleküler baskılama, ayırma ve saflaştırma sistemlerinin hazırlanmasında güvenilir bir teknik olmuştur. Moleküler baskılama çalışması üç basamaktan oluşmaktadır.

(i) Kompleks Oluşturma (ör. metal iyonları ile fonksiyonel monomer arasında)

(ii) kompleksin kopolimerizasyonu

(iii) Polimerizasyondan sonra hedef molekülün polimerden uzaklaştırılması.

Hedef molekül uzaklaştırıldıktan sonra, moleküler baskılanmış polimerler hedef molekülü, doğal ortamlarından veya hedef molekülün yanı sıra çeşitli molekülleri içeren çözeltilerden seçici olarak uzaklaştırabilirler. Geleneksel baskılama işlemlerinde bazı sorunlar bulunmaktadır. Genellikle yığın polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan polimerler, öğütülerek kullanılmaktadırlar. Buna bağlı olarak; hedef molekülün birim partikül içerisinde dağılımında bir düzensiz oluşabilmektedir. Ayrıca partiküllerin boyutca büyük olması hedef moleküllerin yapının iç kısımlarında haps olmalarına sebep olmaktadır. Bundan dolayı, baskılanan moleküllerin polimerik yapıdan tamamen uzaklaştırılması mümkün olamamakta; daha düşük adsorpsiyon kapasiteleri ve hızları elde edilmektedir. Nanoteknolojik yöntemlerle hazırlanan düşük boyutlardaki nano yapılar moleküler baskılanmanın bu problemlerine çözümler sunmaktadır.

Moleküler baskılanmış nanoboyutlu malzemelerin hazırlanmasındaki amaç sadece boyutla ilgili değil; ayrıca difüzyon mesafesindeki azalmadan kaynaklanan hızlı

dengeye ulaşabilmektedir. Ayrıca, küçülen partikül boyutu ile birlikte birim polimer kütlesi başına yüksek yüzey alanına bağlı olarak ulaşılabilen eşlenik boşluk sayısı artmaktadır. Moleküler baskılanmış malzemelerden kalıp moleküllerin sökülmesi için malzeme öğütülmelidir. Hazırlama aşamasında kalıbın uzaklaştırılmasındaki zorluk, moleküler baskılanmış polimerlerin aşırı çapraz bağlı yapısından kaynaklanmaktadır. Kalıbın polimer yapısından tamamen uzaklaştırılmaması, adsorpsiyon uygulamalarında tekrar bağlanma verimini; kromatografi uygulamalarında ayırma etkinliğini olumsuz etkilemektedir (Gao et al., 2007)

Sunulan tezin amacı, son yıllarda gündeme gelen ve özellikle büyükşehirlerimizin en önemli sorunlarından biri olan, sulardaki arseniğin seçici ve ekonomik bir şekilde uzaklaştırılması amacıyla, moleküler baskılanmış arsenik iyonlarını tanıma belleklerine sahip akıllı nanopartiküllerin tasarımı ve uygulamalarıdır. Arseniğin –SH gruplarına yüksek afinitesinin olduğu vücutta da sistein aminoasidi içeren proteinlere ve dokulara bağlandığı bilinmektedir. Arseniğin bu özelliği nedeni ile –SH grubu bulunduran birçok adsorbentle arsenik uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Hao et al., 2009; White et al., 2009; Önnby et al., 2012; Denizli et al., 2002). Arseniğin –SH grubuna olan afinitesi nedeniyle –SH grubuna sahip nanopartiküller miniemülsiyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküller ile konvansiyonel yöntemlerin dezavantajları bertaraf edilmiştir. Özellikle oksidasyon ve çökeltme işlemlerinde oluşan metal kirliliğinin ve atık çamurun önüne geçilmiştir. Çalışmamızda öncelikle fonksiyonel monomer sentezlenmiştir, moleküler baskılanmış akıllı nanopartiküllerin hazırlanması ve karakterizasyonu yapılmış ve arsenik çözeltilerinden arsenik adsorpsiyonu çalışmalarıyla akıllı nanopartiküllerin optimizasyonu ve sulardan arsenik uzaklaştırılması incelenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Arsenik

Su kaynaklarının arsenik içermesi dünyada sık karşılaşılan bir sorundur. Arsenik topraktaki kayalardan, minerallerden, maden filizlerinden aşınarak ve çözünerek doğal yollardan su ortamına geçer. Bunun dışında çeşitli endüstriyel işletmeler, tarımsal uygulamalar ve madencilik faaliyetlerinden kaynaklanan atıksuların, yeterli arıtma işlemlerine tabi tutulmadan doğaya verilmeleri, çevresulzrında arsenik kirliliğinin ortaya çıkmasına ve artmasına neden olur.

Arsenik kirliliği sağlık bakımından önemli riskler oluşturmaktadır, dolayısıyla içme suyunda izin verilebilen maksimum seviyeler Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Amerikan Çevre Koruma Teskilatı (USEPA) gibi kurum ve organizasyonlarla belirlenmiş yasal düzenlemelerle ortaya konmuştur. Son olarak da izin verilen maksimum arsenik konsantrasyonunu, 10 µg/L olarak açıklanmıştır (Mohan and Pittman Jr., 2007).

Arsenik "As" simgesi ile gösterilmektedir ve yeryüzünde 20. deniz suyunda 14. ve insan vücudunda 12. en yaygın olarak bulunan elementtir. Atom numarası 33, atom ağırlığı 74,91'dir. Periyodik cetvelin 5A gurubunda, fosfor ile antimon arasında olup, ikisinin arasında özellikler gösterir. Yazılı belgelere göre arseniği ilk kez serbest element halinde tanımlayan, 1250 yılında Albertus Magnus  $As_2S_3$  (realgar) ısıtarak arsenik elde etmiştir (Jörg Matschullat et al., 2005; Mandal and Suzuki, 2002; Mohan and Pittman Jr., 2007).

Çizelge 2.1. Arseniğin kimyasal özellikleri (Topal, 2009)

Sembol	As	
Atom Numarası	33	
Valans Kabuk Yapısı	4 s <sup>2</sup> 4 p <sup>3</sup>	
Atom Ağırlığı	74.9216	
Yoğunluk, g /cm <sup>3</sup>	5.73	
Erime Noktası, °C	817 <sup>a</sup>	
Kaynama Noktası, °C	613 <sup>b</sup>	
İyonlaşma Enerjisi, kJ / mol	1.	947
	2.	1798
	3.	2736
Atomlaşma Enerjisi, kJ / mol	302	
Elektron İlgisi, kJ / mol	- 77	
Elektronegativite, Pauling skalası	2.0	
Yükseltgenme Basamakları	+ V, + III, 0, - III	
Kararlı İzotoplarının Sayısı	1	
Yarıçapı, A°	Atomik	1.39
	Kovalent	1.21
	İyonik	0.58 <sup>c</sup>
Elemental Yapı	Polimer <sup>d</sup>	
Kristal Formu	Gri metal	
Sudaki Çözünürlüğü	Çözünmez	
Diğer Çözücülerdeki Çözünürlüğü	HNO <sub>3</sub> 'te çözünür	

<sup>a</sup> 28 atm'de,

<sup>b</sup> 36 Atm'de süblimleşir,

<sup>c</sup> As<sup>3+</sup> ve koordinasyon sayısı 6 için,

<sup>d</sup> Metal olmayan hal içindir.

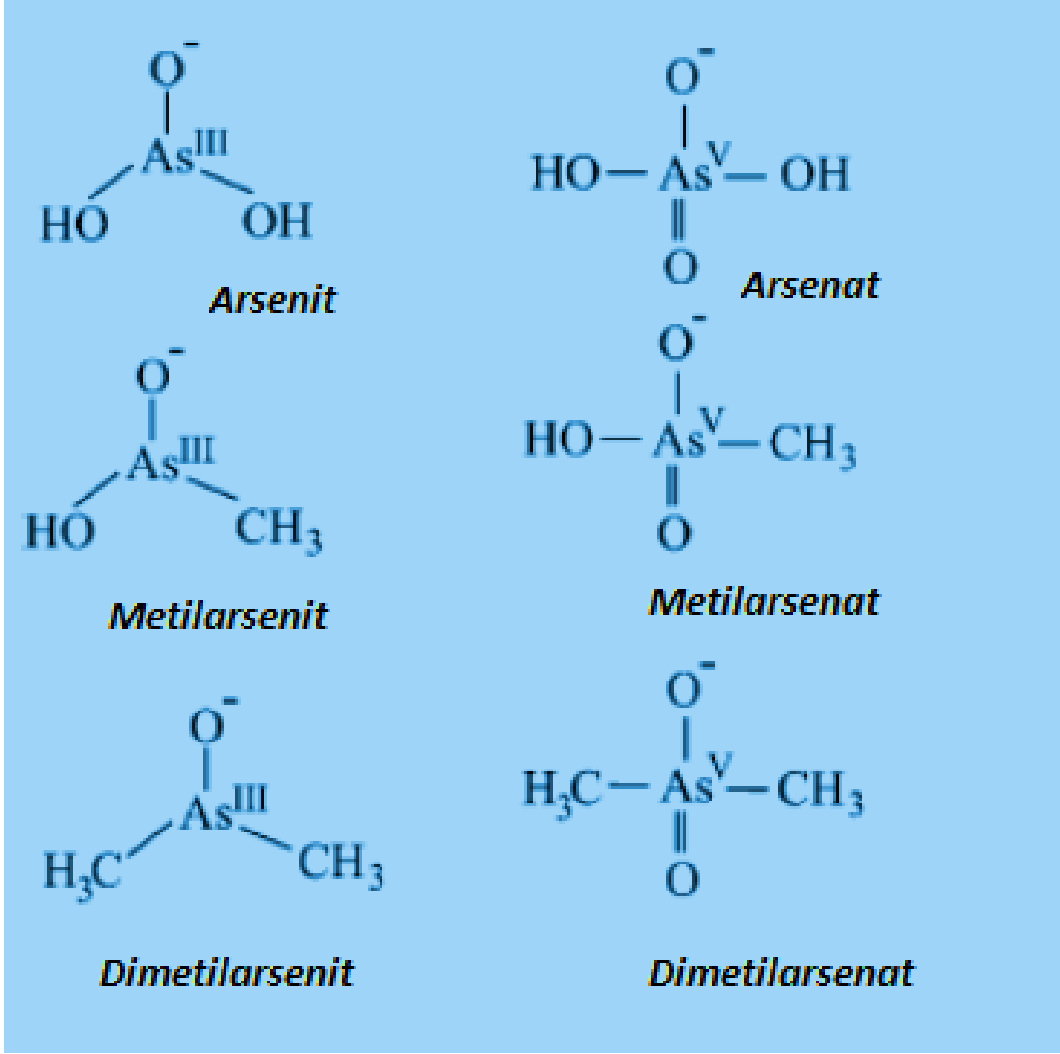
Arseniğin yerkabuğunun üst katmanlarında 6 mg / kg'lık bir ortalama ile toplam miktarının 4.01×10<sup>16</sup> kg olduğu tahmin edilmektedir. Arsenik yer kabuğunun

yaklaşık % 0,0005'ini oluşturur. Ancak, atık sahalarının, maden işletmelerinin ve pestisit kullanılan tarlaların çevresinde bu değer çok yükselebilir (50-550 mg/kg). Volkanik kayaların ve sülfürlü cevher yataklarının çevresinde bu değer 3000 mg/kg' ye kadar çıkmaktadır. Arsenik en az 200 farklı mineral türünün ana ögesidir, doğada genellikle sülfür mineralleri ile bakır, nikel, kurşun, kobalt ve diğer metallerle birlikte bulunmaktadır (Mandal and Suzuki, 2002). En yaygın mineral şekli arsenopirit ( $\text{FeAsS}$ ) olup arsenikli mineraller; % 60 arsenat, % 20 sülfürlü tuzlar, kalan % 20'si arsenürlü, arsenitli, oksitli tuzlar şeklindedir. Orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), realgar ( $\text{AsS}$ ), mispickel ( $\text{FeAsS}$ ), loellingite ( $\text{FeAs}_2$ ), niccolite ( $\text{NiAs}$ ), cobaltite ( $\text{CoAsS}$ ), tennantite ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ) ve enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) arsenik bulduran en önemli minerallerdir (Smedley and Kinniburgh, 2002; Başkan ve Pala, 2009; Jain and Ali, 2000)

Arsenik renksiz kokusuz ve tatsız bir maddedir. Doğada inorganik ve organik formlarda bulunabilirler. Arsenik doğada -3, 0, +3 ve +5 oksidasyon basamaklarında bulunmaktadır. Yer altı suyundaki arsenik derişimi 20 mg/L'yi aşabilir. İçilebilecek bir suda arsenik derişimi 8-50  $\mu\text{g/L}$  aralığındadır. Deniz suyundaki arsenik derişimi ortalama 1.5  $\mu\text{g/L}$ , tatlı sularda ise ortalama 0.3  $\mu\text{g/L}$  civarındadır (Smedley and Kinniburgh, 2002; Choong et al., 2007).

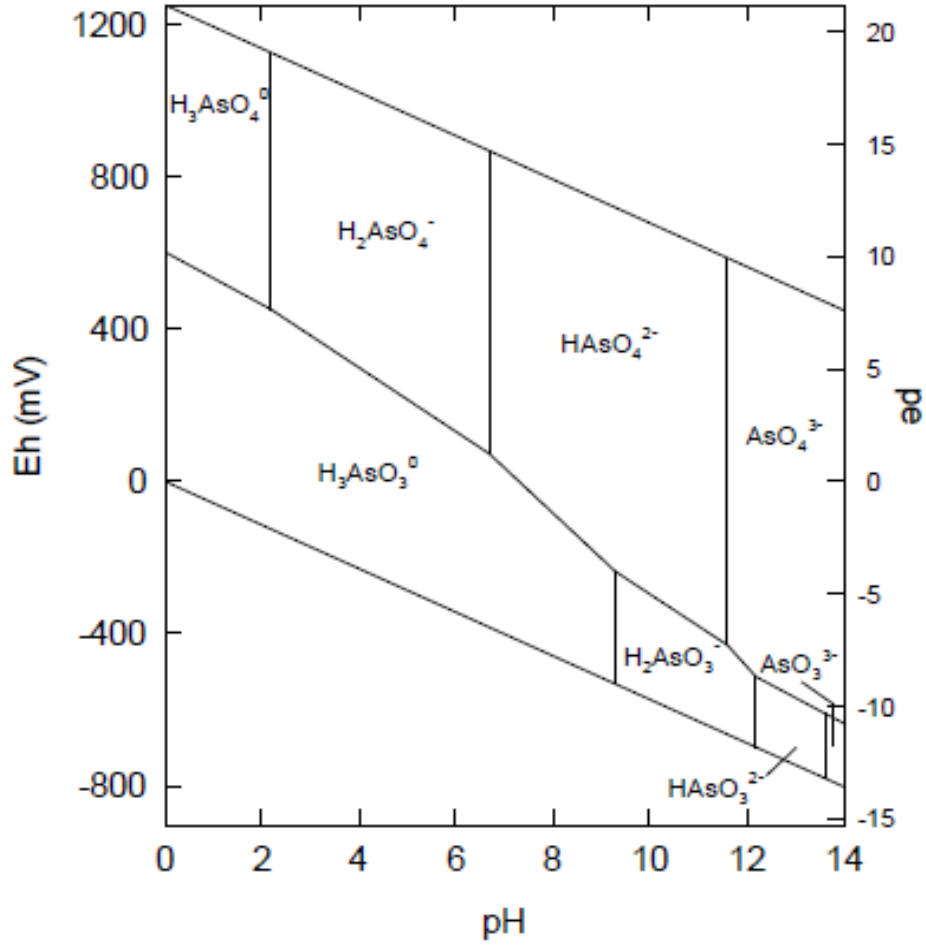
Suda en çok bulunan inorganik arsenik türleri arsenit  $\text{As}^{+3}$  ve arsenattır  $\text{As}^{+5}$ . Sularda bulunan arseniğin en toksik formu  $\text{As}^{+3}$  formudur. Anorganik arseniğin sudaki kararlı türleri artı yüklü iyonlar olarak değil, oksijenli eksi yüklü oksianyonlar şeklinde bulunur Şekil 2.1 de sularda yaygın olarak bulunan arsenik türleri gösterilmiştir (Smedley and Kinniburgh, 2002; Gizli ve Demircioğlu, 2009).





Şekil 2.1. Sularda yaygın olarak bulunan arsenik türleri ( Hung et al. 2004)

Arsenat ( $\text{As}^{+5}$ ) türleri ortamın pH'ına göre  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  ve  $\text{HAsO}_4^{-2}$  şeklinde; arsenit ( $\text{As}^{+3}$ ) ise  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$   $\text{HAsO}_3^{-2}$  şeklide bulunmaktadır. Oksijence zengin, aerobik ortamlarda  $\text{As}^{5+}$  arsenik türleri baskın ve kararlı iken, yeraltı suyu gibi indirgen anaerobik koşullarda ise  $\text{As}^{3+}$  türleri baskındır (Smedley and Kinniburgh, 2002; EPA, 2002a). Çünkü  $\text{As}^{+3}$ , su içinde bulunan oksijeni kullanarak  $\text{As}^{5+}$  dönüşür. pH ve redoks potansiyeli, arsenik türünü kontrol eden en önemli parametrelerdir. Arsenik uzaklaştırma yönteminin seçiminde ortamda hangi türün olduğu önemlidir. Şekil 2.2'de inorganik arsenik türleri olan arsenit ve arsenat için pH ve redoks potansiyeli grafiği görülmektedir.



Şekil 2. 2. As-O<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O sisteminde suda arsenik türlerinin Eh-pH diyagramı (25°C sıcaklık ve 1 bar toplam basınç) (Smedley and Kinniburgh, 2002)

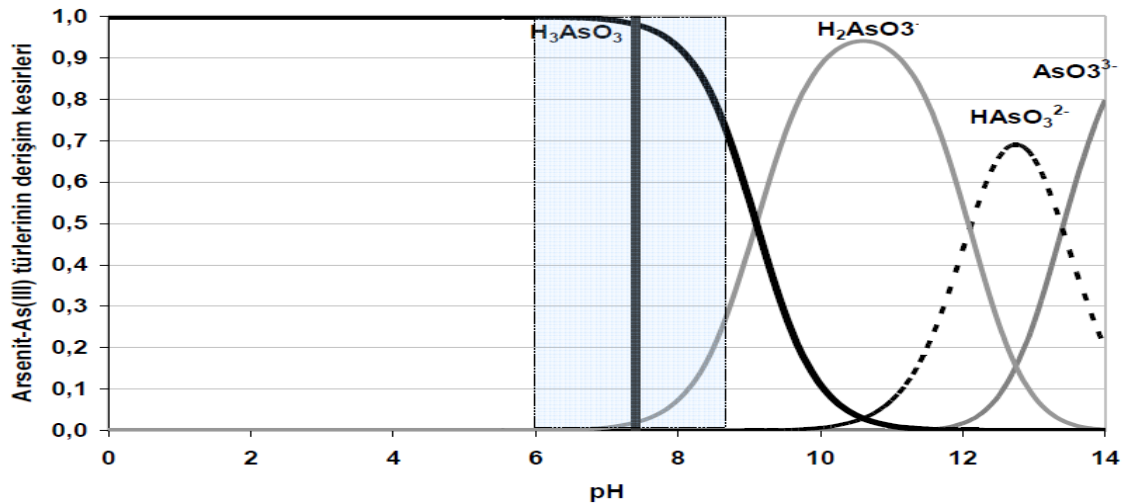
Şekil 2.2'de Pourbaix diyagramı olarak da bilinen bu grafikte yatay eksen çözeltilinin pH değeri, dikey eksen ise redoks potansiyeli (Eh) volt biriminde verilmiştir. Redoks potansiyeli ve pH'ın sulu ortamda oluşan arsenik türleri üzerine çok büyük etkisi vardır. Yükseltgen çevre koşullarında, yani Eh pozitif iken, arsenat türleri baskın, indirgen koşullarda ise yani Eh negative iken arsenit türleri hâkimdir. Dolayısıyla arsenit daha çok yeraltı suyunda, arsenat ise yüzeysel sular da bulunur (Mandal and Suzuki, 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002; Mohan and Pittman Jr., 2007)

Sulu ortamda arsenat ve arsenit türlerinin hangi iyon yükünde olacağını belirleyen bir diğer etkende pH 'dır. Arsenöz asit H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> ve arsenik asidin H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> sulu ortamdaki denge denklemleri ve denge sabitleri Çizelge 2.2' de gösterilmiştir.

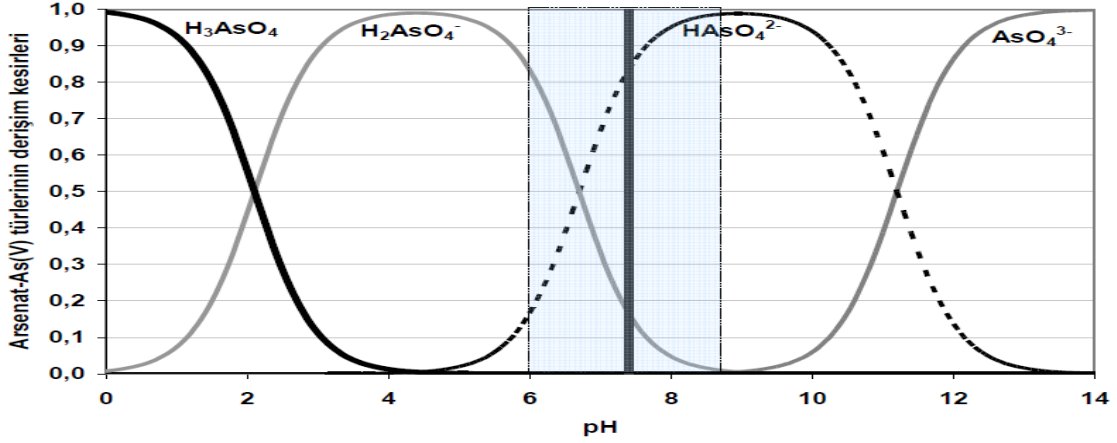
Çizelge 2.2: Arsenik  $As^{+5}$  ve  $As^{+3}$  iyonlarının denge denklemleri ve denge sabitleri. (Mohan and Pittman, 2007)

Arsenik türü	Denge denklemi	pKa
$As^{+5}$	$H_3AsO_4 \Leftrightarrow H_2AsO_4^- + H^+$	(pK <sub>1</sub> = 2.24)
	$H_2AsO_4^- \Leftrightarrow HAsO_4^{2-} + H^+$	(pK <sub>2</sub> = 6.69)
	$HAsO_4^{2-} \Leftrightarrow AsO_4^{3-} + H^+$	(pK <sub>3</sub> = 11.5)
$As^{+3}$	$H_3AsO_3 \Leftrightarrow H_2AsO_3^- + H^+$	(pK <sub>1</sub> = 9.20)
	$H_2AsO_3^- \Leftrightarrow HAsO_3^{2-} + 2H^+$	(pK <sub>2</sub> = 12.1)
	$HAsO_3^{2-} \Leftrightarrow AsO_3^{3-} + 3H^+$	(pK <sub>3</sub> = 13.4)

Suyun yaygın pH aralığı olan pH: 6.0 ve pH: 9.0 değerleri arasında toplam derişim arsenit ve arsenat türleri arasında, yüksüz  $H_3AsO_3$  ve anyonik  $HAsO_4^{2-}$  türleri tarafından paylaşılır. Şekil 2.3. ve 2.4.  $As^{+3}$  ve  $As^{+5}$  türlerinin içme suyunun en yaygın olduğu pH' daki dağılımlarını göstermektedir (Smedley and Kinniburgh, 2002; Erekiçi, 2009; Öztürk, 2009).



Şekil 2.3. Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak  $As^{+3}$  türlerinin dağılımı



Şekil 2.4. Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak  $As^{+5}$  türlerinin dağılımı

Çözeltinin Eh- pH'sına bağlı olarak, çözelti arsenit ve arsenat konsantrasyonlarının karışımını içerebilmektedir. Bundan dolayı toplam arsenik konsantrasyonu, toplam arsenit konsantrasyonu ile toplam arsenat konsantrasyonun toplamı şeklinde olmaktadır. Arseniğin bulunduğu suyun redoks potansiyeline ve pH bağlı olarak arsenit veya arsenat olarak bulunmasının yanı sıra ortamın pH'ına bağlı olarak da 0 -1,-2 ve -3 yüklü oksianyon halindedir bulunabilmektedir. İçme sularında ise genellikle -2 yüklü  $HAsO_4^{2-}$  anyonik arsenat şeklinde bulunmaktadır (Smedley and Kinniburgh, 2002; Öztürk, 2009).

Sonuç olarak içme sularının yaygın olduğu pH aralığında yüksüz arsenitin giderilmesi çok zordur. Arsenat, oksianyonları olarak bulunmaktadır. Bu oksianyonlar, çöktürme, adsorpsiyon, iyon değişimi ve bazı diğer metotlarla çözültiden kolay bir şekilde giderilebilmektedir. Bu nedenle giderim için öncelikle arsenitin, arsenata oksitlenmesi gerekmektedir. Yani yüksüz olan arsenit yüklü hale getirilmelidir. Arsenik türlerinin çözültiden giderilmesi sadece arseniğin oksidasyon kademesine bağlı değildir. Bunun yanında çözültide diğer iyonların bulunması gibi diğer faktörlere de bağlıdır (Choong et al., 2007; Ahmed, 2001: İkizoğlu, 2008; Alpaslan et al., 2010)

### **2.1.1. Türkiye’de ve Dünyada Sulardaki Arsenik Kirliliği**

Bugün Dünya’da birçok insan yüksek arsenik derişimine sahip suları kullanmak mecburiyetindedir. Arsenik, içme sularında bilinen en toksik madde olarak bütün dünyada liste başıdır. Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından arsenik 1. grup kanser yapıcı bileşikler arasındadır. (67/548/EEC, 1967; EPA, 2000a; IARC, 2012). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) arseniğin insan sağlığına olan etkilerini, görülme sıklığını, uygun arıtma teknolojilerini, analiz yöntemlerini ve uzun dönemler kullanım sonucu olası kanser risklerini dikkate alarak içme sularındaki izin verilebilir arsenik değerlerini sürekli olarak düşürmüştür. Arsenik için belirlenen limit değerler; 1958; 200 µg/L, 1963; 50 µg/L, 1993; 10 µg/L olarak belirlenmiştir (WHO, 1993). Bu değerlerin üzerindeki arsenik derişimlerinin toksik olduğu belirtilmiştir. Arsenik için içme ve kullanma sularında bulunmasına izin verilen maksimum değerler, ilgili ülke veya standardı belirleyen kuruma göre değişebilmektedir. Amerika bileşik devletleri çevre koruma örgütü (USEPA) 2003 yılında içme sularındaki maksimum değeri 50µg/L den 10µg/L ye düşürmüştür. AB ülkeleri tarafından da ulusal standart olarak adapte edilmiştir. 10 µg/L düzeyinden daha düşük arsenik içeren içme ve kullanma sularının herhangi bir sağlık sorunu oluşturduğunu gösteren herhangi bir bilimsel araştırma, yayın veya kanıt bulunmamaktadır. İkincisi sudaki arsenik miktarını çok daha alt seviyelere indirmek için gereken teknolojinin pahalı olması ve yaygınlaştırılmasının şu an için mümkün olmamasıdır (EPA, 2001; EPA, 2002b; Smedley and Kinniburgh, 2002; Akın, 2010; Mohan and Pittman, 2007).

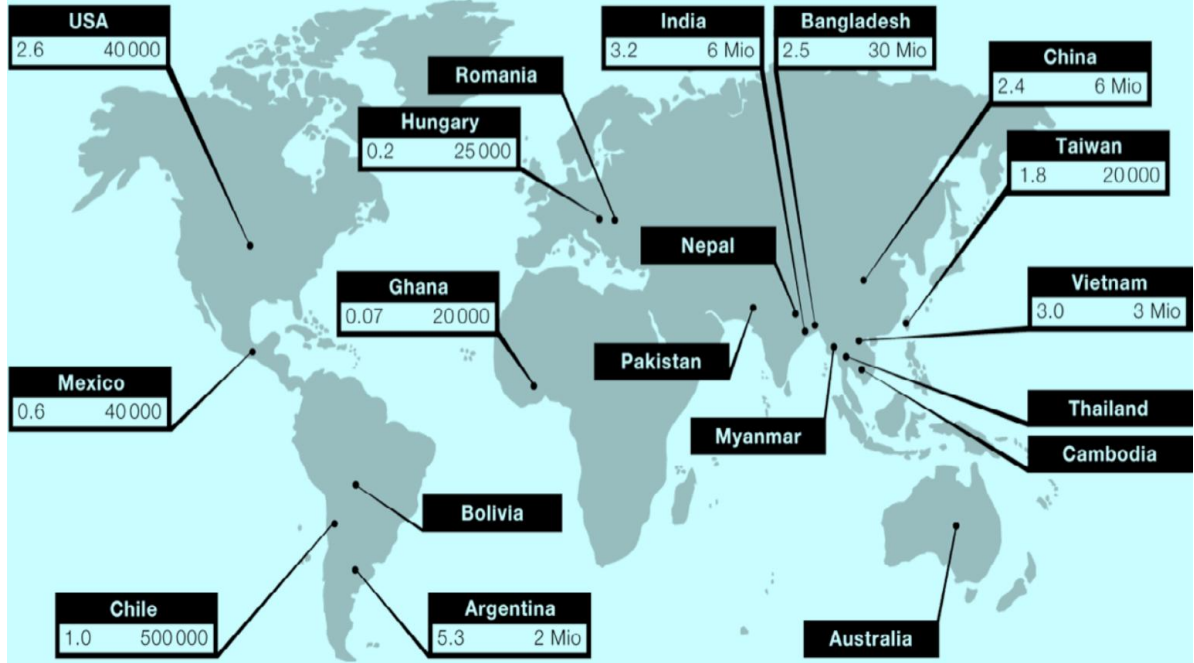
Çizelge 2.3. Değişik örgütler ve TSE tarafından belirlenen limit Arsenik değerleri (Tekbaş ve Oğur, 2008)

	Dünya Sağlık Örgütü (WHO-1958)	Dünya Sağlık Örgütü (WHO-1963)	Dünya Sağlık Örgütü (WHO-1999)	Amerika Birleşik Devletleri (EPA-1975)	Amerika Birleşik Devletleri (EPA-2001)*	Avrupa Topluluğu (EC-1998)	Türkiye (TSE 266-1997)	Türkiye (İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hk. Yönetmelik 17 Şubat 2005)
Arsenik ( $\mu\text{g/L}$ ) (ppb)	200	50	10	50	10	10	50	10

Ülkemizde ise içme ve kullanma sularında arsenik için izin verilen sınır değer 1970 tarihli Gıda Maddeleri ve Umumi Sağlığı İlgilendiren Eşya ve Levazımın Hususi Vasıflarını Gösteren Tüzük'teki 425. Maddede sulardaki en yüksek arsenik düzeyi 50  $\mu\text{g/L}$  olarak kabul edilmiştir. TSE'nun 1984 tarih ve TS 266 No'lu yayınında da içme ve kullanma sularında izin verilen arsenik miktarı 50  $\mu\text{g/L}$  olarak bildirilmiştir (Gülbaş, 2009). Ülkemizde 2005 yılının Şubat ayına kadar 50  $\mu\text{g/L}$  değeri geçerli idi. Bu tarihten itibaren "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hk. Yönetmelik" gereği izin verilen sınır değer 10  $\mu\text{g/L}$  ye indirilmiş ve 3 yıllık bir geçiş süresi öngörülmüştür (TS 266, 2005). Buna göre Şubat 2008'den itibaren ülkemizde izin verilen sınır değer 10  $\mu\text{g/L}$  olarak uygulanmakta ve içme ve kullanma sularının standardı olarak aranmaktadır. Fakat birçok ülkede arıtma yöntemlerinin çok maliyetli olması nedeni ile belirlenen limitten daha yüksek değerlere izin verilmektedir (Başkan ve Pala, 2009; Öngür, 2008; Tunçok, 2008).

Dünyada birçok ülkede doğal olarak oluşan yeraltı suyu arsenik kirliliği nedeniyle 100 milyonun üzerinde kişi arsenik zehirlenmesi riski ile karşı karşıya kalmıştır. Özellikle Hindistan ve Bangladeş'te içme sularından kaynaklanan arseniğin nüfusun çok önemli bir kısmını etkilediği bilinen örneklerdendir. Hindistan'ın 6 bölgesinde arseniğin jeolojik kaynaklı olduğu yeraltı sularında, arsenik konsantrasyonu max. izin verilebilir seviyenin (50  $\mu\text{g/L}$ ) üzerinde bulunmuştur. Yeraltı sularında arsenik problemi olan başlıca ülkeler olarak; Arjantin, Bangladeş, Şili, Çin, Macaristan, Hindistan, Çin, Meksika, Tayvan, Vietnam ve ABD'nin özellikle güneybatı eyaletleri sayılabilir. Bütün bunların yanısıra kırsal bölgelerde

özellikle kuyu sularının kullanıldığı bölgelerde yeterli denetimlerin yapılamaması nedeniyle şuan tespit edilenden daha fazla insanın arsenikli suyu tükettiği tahmin edilmektedir (Smedley and Kinniburgh, 2002; Akın, 2010, Mohan and Pittman, 2007; Mandal and Suzuki, 2002).



Şekil 2.5. Dünya Arsenik kirliliğinin yaşandığı bölgeler ve maruz kalan insan nüfusu (Çakıroğlu, 2009).

Özellikle Bangladeş'deki arsenik problemini WHO yakından takip edilmekte olup, bu ülkedeki sığ su kuyularının %27'sinde yüksek düzeyde (0.05 mg/L) arsenik saptanmıştır. Yüz yirmi beş milyonluk Bangladeş nüfusunun 35-77 milyon kadarının kontamine içme suları nedeniyle risk altında olduğu tahmin edilmektedir (Choong et al., 2007; Duker et al, 2005).

Çizelge 2.4. Arsenik kirliliği olan ülkeler ve izin verilen içme suyu sınır değerleri. (EPA, 2001; EPA, 2002b; Mohan and Pittman,2007).

Ülke	İzin verilen maksimum sınır değerler (µg/L)
Arjantin	50
Bangladeş	50
Kamboçya	50

<b>Çin</b>	<b>50</b>
<b>Şili</b>	<b>50</b>
<b>Hindistan</b>	<b>10</b>
<b>Japonya</b>	<b>10</b>
<b>Meksika</b>	<b>50</b>
<b>Nepal</b>	<b>50</b>
<b>Yeni Zelanda</b>	<b>10</b>
<b>Tayvan</b>	<b>10</b>
<b>ABD</b>	<b>10</b>
<b>Vietnam</b>	<b>10</b>

Türkiye’de de özellikle batı bölgelerde Arseniğin doğal kaynakları arasında bulunan kaya türleri, mineral ve cevher yapısı, volkanik yapı ve bor yatakları nedeniyle bölgede yüksek arsenik derişimlerine sahip sulara rastlanmaktadır. Ülkemizde özellikle Ege Bölgesi’nde bu türdeki kayalara topraklara rastlanmaktadır. Bu nedenlerden dolayı içme sularında arsenik için belirlenen maksimum kirletici seviyesi olan 10 µg/L’den daha yüksek miktarda arsenik derişimlerine rastlanmıştır. Kütahya’da Emet ve Hisarcık’ta içme suyu kaynağı olarak kullanılan kaynak ve yeraltı sularında maksimum kirletici seviyesinden daha yüksek seviyede arsenikli sulara rastlanılmıştır. Ayrıca Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı tarafından hazırlanan “İnsani Gelişme Raporu 2006 Kıtılığın Eşliğinde: Güç, Yoksulluk ve Küresel Su Krizi” adlı raporda da Türkiye arsenik kirlenmesi olasılığı bulunan ülkeler arasında gösterilmiştir. Çizelgede de görüldüğü üzere arsenik değerinin yüksek olduğu su kaynakları ülkemizin batı bölgeleri olsada Karadeniz ve Doğu Anadolu bölgesindedede yüksek arsenik değerlerine rastlanmaktadır. Ülkemizde birçok küçük yerleşim bölgesinde yaygın bir kullanıma sahip olan kuyulardan su sağlanması sonucu arseniğin önemli bir nüfusu etkilemesi söz konusudur (Başkan ve Pala, 2009; Öngür, 2008; Çakıroğlu, 2009).

Çizelge 2.5: Türkiye’de bölgelere göre su kaynaklarındaki arsenik derişimleri. (Başkan ve Pala, 2009)



<b>Numunenin kaynağı ve Bölgesi</b>	<b>Arsenik konsantrasyonu (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Kaynak</b>
<b>Kütahya</b> İçme suyu	5.2-9300	Çolak et al., 2003; Çöl and Çöl, 2004; Doğan et al., 2005; Doğan and Doğan, 2007; Oruç, 2004; Öztürk and Yılmaz, 2000
<b>Bursa</b> İçme suyu	0.051-21.423	Erdol and Ceylan, 1997
<b>Bigadiç-Balıkesir</b> Kaynak suyu	33-911	Gemici et al., 2008
<b>Van</b> İçme suyu	5.027	Yılmaz and Ekici, 2004
<b>İzmir</b> Kaynak suyu	0.7-170.1	Aksoy et al., 2009
<b>Giresun</b> İçme suyu	50-120	Karakaya et al., 2007

Ülkemizde arsenik kirliliği 2008 yılında İzmir'e su sağlayan iki kuyu suyunda arsenik değerlerinin yüksek çıkması sonucu olay medyaya yansımış ve ülke gündemine arsenik kirliliği girmiştir. Göksu ve Sarıkız kuyularından gelen yeraltı suları Göksu içme suyu arıtma tesisinde, Menemen ve Çavuşköy kuyularından gelen yeraltı suları Menemen içme suyu arıtma tesisinde ve Halkapınar kuyularından gelen yeraltı suları da Halkapınar içme suyu arıtma tesisinde arsenikten arındırılarak kente verilmektedir. Bu tesislerin Mart 2009'da devreye alınması ve ayrıca son dönemde bol yağışlar ile yeraltı ve yüzey sularının

da artmasıyla arsenik sorunu ancak çözümlenebilmiştir. Bununla birlikte aynı yıl içerisinde yani 2008 yılında yağışsız geçen yaz dönemiyle Ankara su sıkıntısı çekmiş ve Ankara Büyükşehir Belediyesi de Kızılırmak suyunu Ankara'ya getirmiştir. Kızılırmak suyunda da As ve SO<sub>4</sub> derişimleri yüksek çıkmış ve bunun üzerine Ankara İvedik İçme Suyu Arıtma Tesislerinde çapallama yapılarak Arsenik miktarı düşürülmüştür. Aşağıdaki çizelge 2008 yılında İzmir'in ilçelerinde de ölçülen Arsenik derişimlerini vermektedir (Geboloğlu, 2010; Ulu, 2010; Ünzile, 2012).

Çizelge 2.6: 2008 yılında İzmir ilinin bazı ilçelerinde ölçülen arsenik konsantrasyonları (Başkan ve Pala, 2009).

Yerleşim Bölgesi	Arsenik Konsantrasyonu, µg/L	Numunenin Alındığı Tarih
Bornova	13.5	19.06.2008
Hatay	11.8	30.06.2008
Buca	<1	30.06.2008
Gaziemir	<1	30.06.2008
Urla	8	14.07.2008
Gülbahçe	<1	30.06.2008

### 2.1.2. Arseniğin Kaynakları

Sulardaki arsenik kirliliğinin biyogenik, jeolojik ve antropojenik nedenlerden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Arsenik; doğal atmosferik ve jeokimyasal tepkimelerle, biyolojik etkinlikler, volkanik emisyonlarla taşınır (Wang and Mulligan, 2006; Choong et al., 2007). Çevresel arsenik problemlerinin çoğu, doğal koşullarda taşınımın sonucudur. İçme suyuna büyük ölçüde mineral ve madenlerden karışır. Toprak erozyonu ile bir yılda 61.200 ton ve liçing ile 238.000 ton arsenik okyanuslarda çözünür ve asıltı durumlarına dönüşür (Mohan and Pittman, 2007). Arsenik doğada en çok bulunan 20. element olması nedeni ile



Bunların yanısıra volkanik patlamalardan çıkan toprak ve kaya parçacıklarında, maden atıklarında da arsenik yaygın olarak bulunmaktadır. Elementel arseniğin yanında kükürtle kurduğu farklı bileşikleri, oksitleri, vb bileşikleri vardır. Kükürtle yakın ilişkili olan arsenik, bu nedenle başka kükürtlü metalik cevher yataklarında da bolca bulunmaktadır (Wang and Mulligan, 2006; Smedley and Kinniburgh, 2002).

Yeraltı suları ve kuyu suları toprağın yapısındaki arseniğin çözünerek suya geçmesi ile yüzey sularından daha yüksek oranda arsenik bulundurlar. Yüzey suları, dereler, akarsular ve göller nispeten daha düşük oranda arsenik içerirler. Bazı bölgelerde kayaların erozyonu sonucu akarsulardaki arsenik miktarı artmaktadır (Mandal and Suzuki, 2002).

Dünyada arsenik en fazla hidrotermal aktivitenin yoğun olduğu bölgelerde ve bazı mineral cevherleriyle birlikte bulunmaktadır. Dünyada en çok bulunan minerallerden biri olan pirit ayrıca bazı akiferlerde, deniz ve göl yataklarının altında, kömür ve bataklık alanlarda ortaya çıkmaktadır (Öngür , 2008).

Ülkemizde Ege bölgesinin volkanik yapısının yanısıra bölgedeki bor yatakları, kaya ve mineral yapısı nedeniyle içme suyu kaynaklarında yüksek miktarda arsenik çıkmaktadır.

Özellikle Kütahya civarındaki sulardaki arseniğin en önemli nedenlerinden biride bölgedeki alan tersiyer çökellerdeki alünit, çört, kolemanit ve jips gibi minerallerdir. Ayrıca karbonatlı kayalar, kireçtaşı/dolomit ve travertendeki kırık zonlar boyunca oluşan realgar ve orpiment formundaki epitermal jipsler ve volkano-sedimanter istiflerdeki volkanik kayalar da önemli arsenik kaynakları arasında bulunmaktadır (Doğan ve Doğan, 2007).

#### **2.1.4. Antropojenik Arsenik Kaynaklar**

Sulardaki arsenik kirliliğinin bir diğer önemli kaynağı ise antropojenik nedenlerdir. İnsanoğlu arseniği uzun yıllar sağlıktan tarıma kadar birçok alanda kullanmıştır. Öyleki penisilinin keşfine kadar frengi gibi hastalıklara neden olan etkenlerle savaşmak için ilaçlarda da arsenik kullanılmıştır. Metal sanayi, cam ve seramik endüstrisi, ahşap ve mobilya endüstrisi, lastik üretimi, boya sanayi (matbaa mürekkebi, tekstil boyaları), petrol rafinasyonu, organik ve inorganik kimya

sektörleri gibi arsenik içeren atıkların çıktığı ve yeterince kontrol edilmediği endüstrilerdir (Baş ve Demet, 1992). Buna ek olarak, içinde çeşitli arsenik bileşikleri olabilen tarımsal mücadele ilaçlarının (pestisit, herbisit gibi) kullanılması da sulardaki arseniğinen önemli diğer antropojenik kaynaklarıdır (Wang and Mulligan, 2006; Mondal et al. 2006).

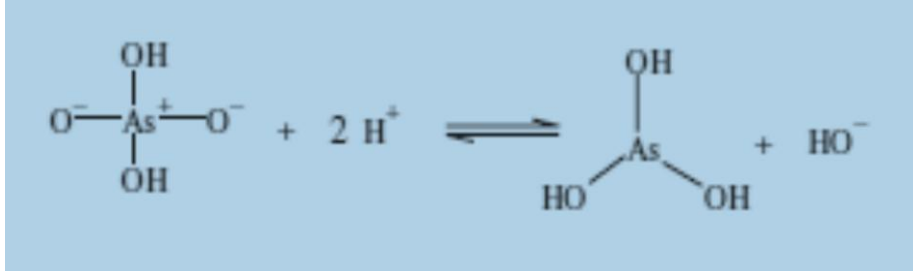
Birinci dünya savaşı öncesinde dünyada yıllık arsenik trioksit ( $As_2O_3$ ) üretimi yaklaşık 10,000 ton, böcek ilaçlarının üretiminin artması ile 1920'de arsenik trioksit üretimi de 25,000 ton/yıl çıkmış ve 1931'de ise 45,000 ton/yıl olmuştur. 1960'larda 62,000 ton/yıl üretilmekteydi. Günümüz dünyasında yıllık 50.000 tonun üzerinde üretilen arsenik türevleri yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Günümüzde tüm dünyada arsenik Cu, Pb, Co ve Au madenlerinin ergitilmesinde bir yan ürün olarak elde edilmektedir. Bakır ve kursun cevherlerinde arsenik %2-3 dolayında iken, altın cevherlerinde %11 dolayındadır ( Matschullat, 2000).

Arsenik demir dışı metal cevherleri ve konsantrelerinin ergitilmesinden, yaklaşık %20'si bu islemin yapıldığı ülkelerde arsenik trioksit olarak geri kazanılmaktadır. Ergitme işlemi esnasında  $As_2O_3$  buharlaşır ve bu buharlardan geri kazanılır. Ticari saflıktaki arsenik metali %99 saflıkta olup, 1990'da arsenik metal üretiminin büyük bir kısmı Çin'de üretilmektedir. Endüstride arseniğin en bilinen uygulamaları yarı iletken teknolojilerinde ve laser üretimindedir. Yüksek saflıktaki arsenik yarı iletken endüstrisinde kullanılmakta olup, yaklaşık 10 şirket tarafından üretilmektedir. Almanya, Kanada ve Japonya dünyanın en büyük üreticileridir (Smedley and Kinniburgh, 2002; Leist et al., 2000).

Element halinde arseniğin kullanım alanı oldukça kısıtlıdır; tüfek saçmalarına yuvarlak biçim vermek için, tunç kaplamacılığında, bazı alaşımların yüksek sıcaklıklarda direncini artırmak için kullanılabilir ve ayrıca As-72, As-74 ve As-76 gibi radyoaktif izotopları ise tıpta tanı yöntemlerinde kullanılır. Arseniğin bileşikleri halinde de bazı kullanım alanları vardır. Arseniğin metalik formda kullanılmasının herhangi bir faydası olmadığı için bu tür çalışmalar genellikle yapılmamaktadır (Yağmur ve Hancı, 2002).

### 2.1.5. Biyojenik Arsenik Kaynaklar

Mikroorganizmalar özellikle bazı bakteriler enerjilerini arseniti arsenata oksitleyerek veya arsenatı arsenite hatta arsine (AsH<sub>3</sub>) indirgeyerek kazanırlar. Bu nedenle arsenat redüktaz (Arr) enzimi bulundurlar.



Şekil 2.7. As<sup>+5</sup> iyonunun As<sup>+3</sup> e indirgenme denklemi

Bakteriler ve mantarlar arsenatı uçucu metilarsine indirgeyebilirler, deniz algleri arsenatı uçucu olmayan metilli arsenik bileşiklerine dönüştürmektedir. Öyleki 2010 yılında yapılan bir çalışmada bakterilerin arseniği genetik yapılarında PO<sub>4</sub> 'ün yerine kullandıkları görülmüştür. Arizona State Üniversitesi'nden Dr. Felise Wolfe Simon'un başında olduğu araştırma ekibi, Aralık 2010'da yaptığı açıklamada, biyo-moleküler yapısı var olan tüm bakterilerden farklı olan, GFAJ-1 adında yeni bir yaşam türü keşfettiklerini duyurmuştu Simon, mikrobun California eyaletinde bulunan ve kendine özgü bir ekosisteme sahip olan Mono Gölü'nde keşfedildiğini belirtti. Mono Gölü, denizlerdekinin üç katı tuz oranına sahip. Ayrıca, arsenik yoğunluğunun çok fazla olması nedeniyle yaşamı olanaksız kılan bir ekosistem bulunduruyor. DNA yapısında hiçbir canlıda bulunmamasına rağmen arsenik bulduran ve bu elementin varlığında hayatta kalabilen GAFJ-1'in, aynı zamanda birçok canlının yaşamı için gerekli olan fosfordan bağımsız yaşayabildiği öne sürülmüştü. Orijinal makalenin Science dergisinde yayımlandığı dönemde, araştırma ekibinin başındaki Simon NASA'da astrobiyoloji programında yer alıyordu. (ntvmsnb, 2012)

Simon ve ekibinin Dünya'da "uzaylı bir yaşam formuna" benzeyen bir bakterinin yaşadığına dair yaptığı açıklama, bilim dünyasında büyük heyecan uyandırmıştı.

Sulardaki arseniğin bir diğer nedeni ise organik arsenik içeren böcek ilaçlarının kullanımı hem de mikroorganizmaların biyometillemeye mekanizması sonucunda doğal sularda monometilarsenik asit ve dimetilarsenik asit gibi arsenik içeren organik bileşiklere dönüştürmeleri olarak gösterilebilir (Mandal and Suzuki, 2002)

Bitkilerdeki arsenik oranı bitkinin bulunduğu coğrafi konum, topraktaki arsenik miktarı ve çevresel etmene bağlı olarak farklılık gösterir. Deniz bitkilerindeki arsenik konsantrasyonu daha yüksektir. Bazı yosun türlerinde bu oran daha da artmaktadır. Deniz ürünlerinde arsenik miktarı tolerans sınırının üstünde olabilir (2.6 ppm). Örneğin morinanın karaciğer yağında, yengeçte ve planktonlarda yüksek oranda arsenik saptanmıştır (Choong et al.,2007).

#### **2.1.6. Arsenik Kirliliğinin Toksikitesi ve Sağlık Üzerine Etkileri**

Arseniğin insan sağlığına zararları çok iyi bilinmektedir. İnsanlar hava, gıda ve sudan arseniğe maruz kalmaktadır. Arseniğe maruz kalmanın en önemli kaynağı içme sularıdır. Arsenik zehirlenmesi, ya bir kerede alınan yüksek dozda arsenikten (akut zehirlenme) veya küçük dozlarda ard arda alınmaktan (kronik zehirlenme) kaynaklanır (Hughes, 2002).

Arseniğin zehirlilik derecesi kimyasal formuna bağlıdır. Arsenik, organik ve inorganik bileşikler halinde bulunabilmektedir ve inorganik bileşikleri, organik bileşiklerinden çok daha zehirlidir. Arseniğin zehirlilik derecesi "Arsin > arsenit  $As^{+3}$  > Organik  $As^{+3}$  > arsenat  $As^{+5}$  > organik  $As^{+5}$  > arsonyum" sırasına göre değişiklik gösterir. Arsenit arsenattan 60 kat, inorganik arsenik ise organik arsenikten 100 kat daha toksiktir (Jain and Ali, 2000).

Yetişkin bireyler için öldürücü doz 1 - 4 mg As / kg vücut ağırlığıdır. Arsenit ve arsenatın her ikisi de insan vücudu tarafından güçlü bir şekilde absorbe edilir. Arsenit dokularda birikmeye eğilimlidir. Arsenat ve organik arsenik ise hızlı şekilde böbrekler aracılığıyla atılır.  $As^{+3}$  kuvvetli asit gibi davranarak oksijen (O) ve azotla (N) ile kompleks oluşturmayı tercih ederken  $As^{+5}$  yumuşak asit gibi davranarak kükürt (S) ile kompleks oluşturmayı tercih etmektedir (Mohan and Pittman, 2007).

Arsenik renk, tat ve koklama ile belirlenemediğinden, tarihte de ideal bir zehir olarak bilinmektedir. Arseniğin tek seferde 200-300 mg alınımı ölüme sebebiyet

verir. Ağızdan alınan akut arsenikle zehirlenmenin başlıca belirtisi mide bulantısı, kusma, ağız ve boğazda yanma ve şiddetli karın ağrılarıdır. Bunu takiben dolaşım bozukluğu ve kalp yetersizliği başlar ve birkaç saat içinde zehirlenme ölüme neticelenebilir.

Akut zehirlenmede ilk iş mideyi yıkamak ve dimercoprol ilacı almaktır. Eğer akut arsenikli zehirlenmesinden şüphelenilirse, mide zaman geçirmeden yıkanmalı, genel tedavi prensipleri yanında karbonhidrat ve proteinden zengin yağdan fakir diyet verilmeli, gerekirse oksijen verilmeli, sistemik antidote olarak BAL (dimekaprol) verilmelidir (Yağmur ve Hancı, 2002).

Kronik arsenik zehirlenmesi ise yavaş yavaş güçten düşme, ishal ya da kabızlık, ciltte tümör gelişimi gösterebilen pullanma ve renk değişikliği, felç ve bilinç bulanıklığıyla ortaya çıkan sinir sistemi bozukluğu, yağ dokusunda bozulma, kansızlık ve tırnaklarda tipik çizgiler belirmesiyle tanınabilir. Arsenikle kirlenmiş su birkaç yıl boyunca içildiğinde oluşan hastalık belirtilerine arsenikozis denir. İçme suyu ile arsene maruz kalmanın etkileri arasında çeşitli deri lezyonları, nörolojik etkiler, hipertansiyon, kalp-damar hastalıkları, solunum rahatsızlıkları, şeker hastalığı (özellikle diyabet tip-II), ödem, kangren, ülser, cilt ve başka kanser türleri, düşük, ölü doğum, prematüre doğumlar, halsizlik, zayıflama, uyuşukluk, kansızlık, bağışıklık sistemine verilen zararlar sayılabilir (Smith and Smith, 2004)

Çizelge 2.7. Arsenik zehirlenmesinin vücutta oluşturduğu etkiler (Tunçok, 2008)

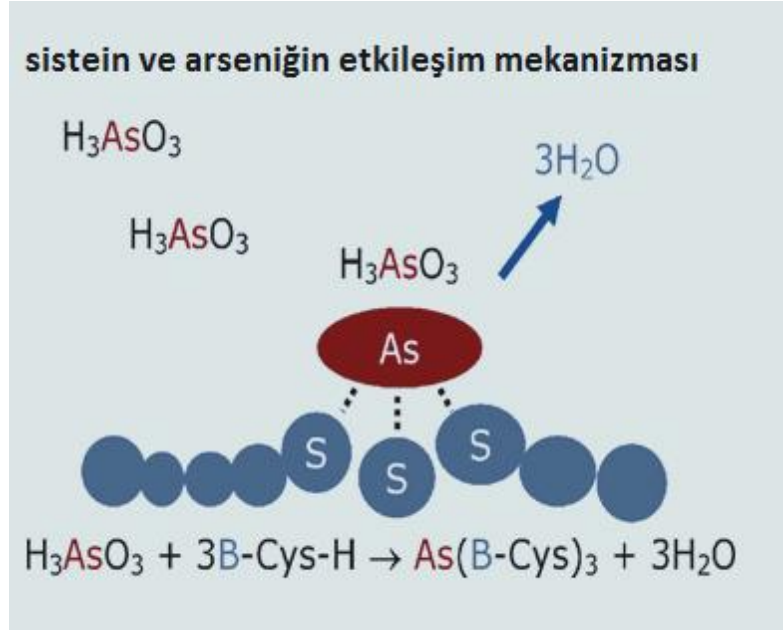
Etkilenen sistem	Akut zehirlenme	Kronik zehirlenme
Kalp damar sistemi	Hipovolemik ya da hemorajik şok, aritmiler ( <i>Torsade de Pointes</i> , ventrikül fibrilasyonu, taşikardi, EKG'de QTc uzaması ve T değişiklikleri	Hipertansiyon, miyokardit
Sinir sistemi	Bilinç değişiklikleri, deliryum, ensefalopati, koma (ilk günler içinde)	Periferik sinir sistemi bulguları (el ve ayaklarda duyu kusuru, yanma hissi, ağrı, parestezi, kas fasikülasyonları, tremor), ataksi, eşgüdüm bozukluğu, bilinç bulanıklığı, kas güçsüzlüğü, motor ve duysal nöropati
Solunum sistemi	Takipne, ciddi zehirlenmelerde kardiyojenik ya da kardiyojenik olmayan akciğer ödemi	Üst ve alt solunum yollarında irritasyon bulguları
Sindirim sistemi	Karın ağrısı, kusma, kanlı ya da sulu ishal, ağız ve burun mukozasında kuruma, nefeste ve dışkıda sarımsak kokusu	İştahsızlık, burun septumunun delinmesi



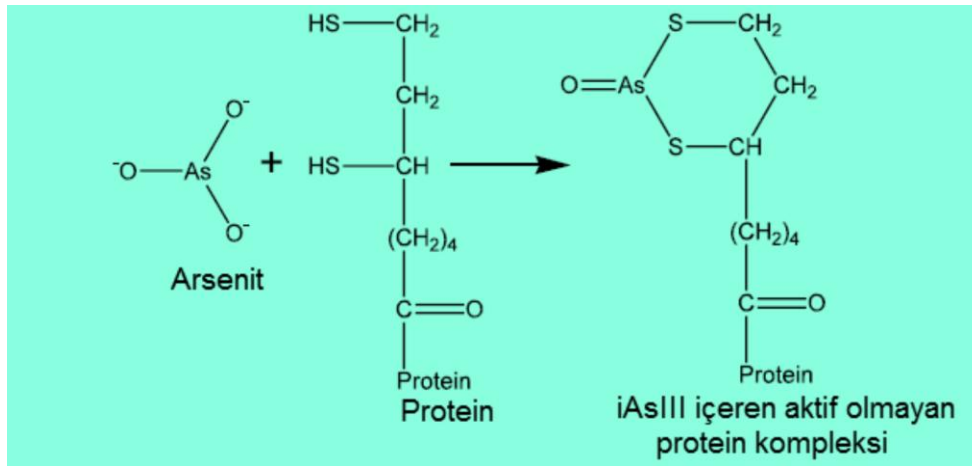
Karaciğer	Karaciğer işlev testlerinde bozukluk (seyrek)	Karaciğer işlev testlerinde bozukluk (sık), siroz
Hematolojik sistem	Alındıktan 1-2 hafta sonra pansitopeni, lökopeni ve anemi	Pansitopeni, aplastik anemi ya da lösemi
Böbrekle	Hematüri, oligüri ve akut tubuler nekroz (1-3 gün içinde)	Nefrit
Göz		Kornea ve konjonktivada pigmentasyon
Deri	Saç dökülmesi, tırnaklarda çizgilenme (Ağız yoluyla alındıktan 2-3 hafta sonra)	Eritematöz kaşıntılı dermatit, hipo ve hiperpigmentasyon, melanozis, püstüllü, ülserli ve gangrenli deri lezyonları, el ve ayaklarda hiperkeratoz
Diğer		Akciğer, mesane deri ve diğer kanser gelişimi ile ilişkili.

Arsin gazıyla zehirlenmede en belirgin bozukluklar alyuvarların parçalanması ve böbrekte yıkımlarıdır.

İçme sularındaki arsenik miktarının yüksek oranda olup olmadığı duyu organları ile anlaşılabilir ancak laboratuvar testleri ile analiz edilebilir. İnsanlarda arseniğe maruz kalımın belirlenmesinde idrar arsenik düzeyi ölçümü kullanılır. Ayrıca saç ve tırnakta da ölçüm yapılabilmektedir. Saç ve tırnak vücudun diğer dokularıyla kıyaslandığında arsenik derişiminin en yüksek olduğu bölgelerdir. Bunun nedeni bu bölgelerin  $As^{+3}$  'le kolayca bağlanabilen sülfidril (SH) grupları içeren keratince zengin olmasıdır. Ufak dozda arseniğe kronik maruziyette sistein içeren proteinlerce zengin olan saç, tırnak ve ciltte birikir. Tırnaklar günde yaklaşık 0,12 mm büyüdüğünden tek doz arseniğe maruziyetten 100 gün sonra bile tırnakta arsenik bulunabilir (Yağmur ve Hancı, 2002; Mandal and Suzuki, 2002 ).

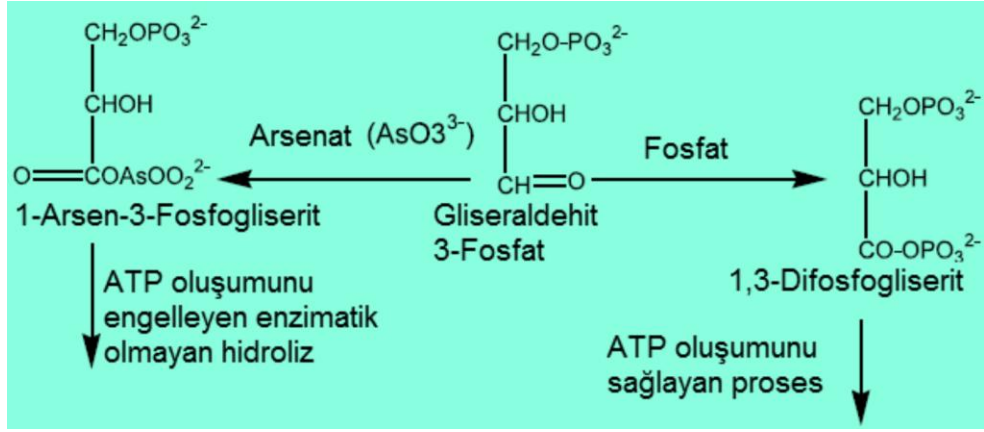


Şekil 2.8. Arsenik atomunun 3 adet -SH tiyol molekülü ile oluşturduğu kompleksin şematik gösterimi (Teixeira, 2007).



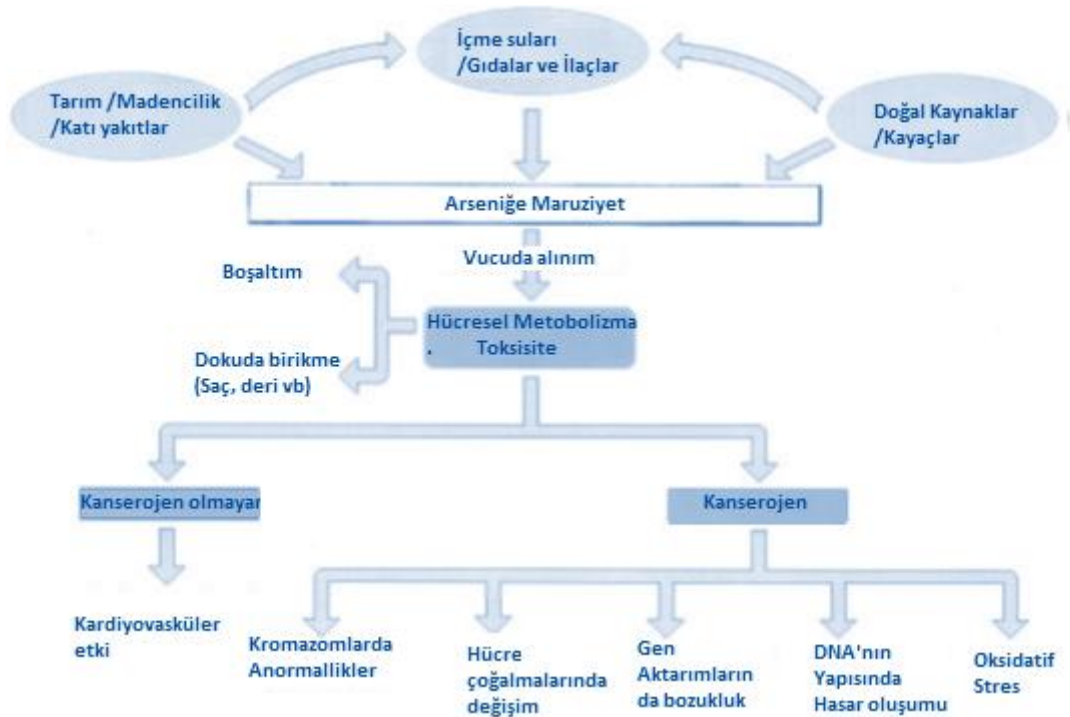
Şekil 2.9. Arseniğin enzim sisteminin çalışmasını bloke etmesi (Mandal and Suzuki, 2002).

Etkilerini hücrelerin mitokondriyal enzimlerini bozarak gösterir.  $As^{+3}$  bileşikleri proteinlerde bulunan sülfidril gruplarına afinitesi yüksektir ve enzimler aktivitelerini yitirmektedir,  $As^{+5}$  ise hücre reaksiyonlarındaki fosfat ile yarışır ve oksidatif fosforilasyonu ayırarak ATP oluşumunu engeller ( Bissen and Fritz, 2003).



Şekil 2.10. Arseniğin ATP oluşumunu engelleme reaksiyonu (Mandal and Suzuki, 2002).

Dünya Sağlık Örgütü'nün 2006 yılındaki raporunda içme suyunda 50 µg/L' den yüksek derişimlerde arseniğe uzun süre maruz kalan her yüz kişiden birinde arseniğe bağlı kanserden ölüm riski olduğu bildirilmektedir. Arseniğin kronik olarak artışı kromozom ve genler üzerinde negatif değişimlere neden olmaktadır. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından arsenik 1. grup kanser yapıcı bileşikler arasındadır. Aşağıda şekil 2.11' de vücuda arseniğin alınma yollarını alındıktan sonra kansere kadar ilerleyen süreçler özetlenmiştir.



Şekil 2.11. Arseniğin biyolojik sistemde kansere yol açan etkileşimleri (Roy and Saha, 2002).

İçme Sularında Saptanan Arseniğin Düzeylerine Göre Sağlık Etkileri:

- 50 µg/L ve daha düşük düzeylerde arseniğe maruz kalmanın insan sağlığı üzerindeki etkisi tartışmalıdır. 50 µg/L ve altındaki dozlarda arsenik alımına bağlı gelişen herhangi bir sağlık etkisi olsa bile bu klinik olarak ortaya konabilecek bir etki değildir.
- 100 µg/L'nin üzerinde mesane kanseri riskinde artış
- 150 µg/L ve üzerinde cilt kanseri sıklığında artış
- 200 µg/L ve üzerinde kronik etkilenim arsenikozis (arseniazis): (özellikle el ve ayak tabanında siğil benzeri deri oluşumları ve ciltte pigmentasyon değişiklikleri)
- 300-400 µg/L düzeylerinde uzun süre arsenik etkilenimi sonucunda mesane kanseri, akciğer kanseri, deri kanseri ve diğer cilt problemlerinin ortaya çıkabileceğini gösteren çalışmalar mevcuttur
- 400 µg/L üzerinde kolon, böbrek, mesane, karaciğer, akciğer ve deri kanseri sıklığında artış
- 400-600 µg/L Damar Sistemi Hasarı (Black Foot) kangren
- 700-930 µg/L Tip – 2 diyabet hastalığı
- 800-900 µg/L Akciğer kanseri gelişme riskinin önemli derecede yüksektir (Tekbaş ve Oğur, 2002).



Şekil 2.12. Kronik arseniğe en fazla insanın maruz kaldığı Bangladeş'ten arsenikozis hastalarına ait resimler (black foot hastası bir insan, cilt kanseri bir hasta Arsenikozis=arseniazis: özellikle el ve ayak tabanında siğil benzeri deri oluşumları ve ciltte pigmentasyon değişiklikleri) (Hughes, 2002; O'Connor et al, 2001).

Siyah ayak hastalığı ellere ve ayaklara dolaşımın yapılamaması sonucunda, dolaşım sisteminin zarar görmesi ile birlikte ortaya çıkmaktadır. İlk belirtisi özellikle ayak uçlarındaki uyuşmalardır. Sonuç olarak yetersiz dolaşım kangrene, ülser, kendiliğinden ya da cerrahi yöntemlerle bir organın kesilmesine yol açmaktadır (Wolz et al., 2009; Hughes, 2002).

### **2.1.7. Sulardan Arsenik Giderimi İçin Kullanılan Çeşitli Yöntemler**

Genellikle içme suları bulanıklık gidermek ve mikroorganizmaları öldürmek için arıtılır. Bu geleneksel içme suyu arıtma işlemleri ile suda çözünmüş pek çok kimyasal da belirli oranlarda uzaklaştırılır. Özellikle arsenik giderimi amaçlandığı zaman debiye ve uygulama yerine göre seçilebilecek farklı prosesler uygulanır. İçme ve yeraltı sularından arsenik giderimi için geliştirilmiş birçok teknoloji mevcuttur. Bu teknolojiler günümüzde ev tipinden, klasik arıtma tesisi ölçeğine kadar değişik boyutlarda %95' lere varan arsenik giderimi ile etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Sulardan arsenik giderme yöntemleri olarak, demir ve mangan oksidasyonu koagülasyon-çökeltme ve filtrasyon, iyon değişimi, aktif alüminyum oksit, kireçle yumuşatma işlemleri, oksidasyon, membran prosesleri, granüler demir hidroksit, demir nanopartikülleri ile arsenik giderimi ve doğal zeolitler sayılabilir. Koagülasyon-çökeltme, filtrasyon ve kireçle yumuşatma süreçleri yüksek debili içme suyu arıtımında kaynakta arsenik giderimi amacı ile de kullanılır. Küçük debilerde ve kullanım noktalarında ise adsorbsiyon, iyon değiştirme ile ters ozmos ve nanofiltrasyon gibi membran arıtma süreçleri uygulanabilir. Aşağıda tüm arsenik giderim süreçleri olumlu ve olumsuz yönleri ile tartışılmaktadır (Mondal et al., 2006; Özdemir, 2010; Topal, 2009; Ünzile, 2012; EPA, 2000b).

Bu yöntemlerden başka geçirimli reaktif bariyerler, elektrokinetik arıtma, bitkilerle arıtma ve biyolojik arıtma çeşitli uygulama zorlukları ve diğer yöntemlere göre çok daha düşük verim elde edilmesi nedeniyle genellikle fazla kullanım alanına sahip olmayan yöntemlerdir (Mohan and Pittman, 2007).

Son yıllarda içme suyu arıtımı amacıyla ev tipi su arıtma cihazları yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu cihazlar genelde üç bölmeden oluşmaktadır: Kum filtre bölümü, iyon değiştirme bölümü ve aktif karbon bölümü (Fatih, 2011).



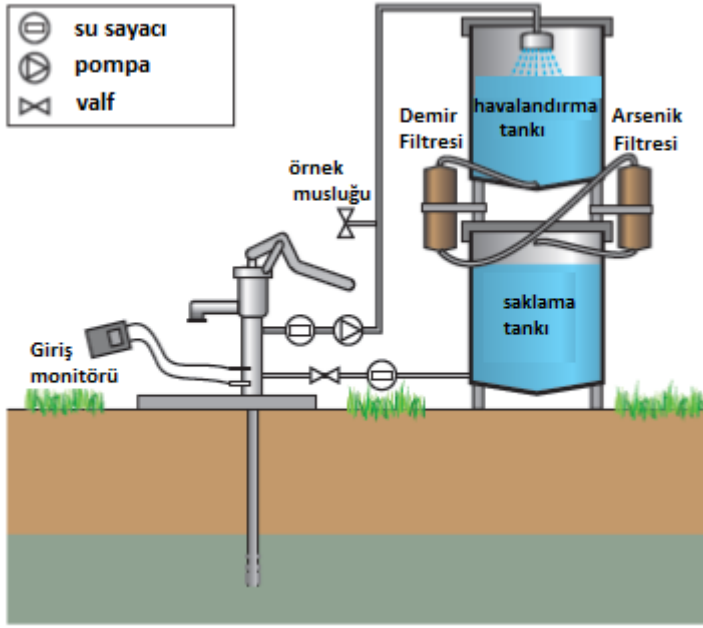
Şekil 2.13: Ev tipi su arıtma sistemleri

Arsenik arıtımında temel amaç, sağlık etkilerini ve zehirliliğini, meydana çıkışını, insanların maruz kalmasını, arıtma teknolojilerinin fizibilitesini, arseniği en düşük seviyelerini bile ölçebilecek analitik ölçüm yöntemlerinin mevcudiyetini, uzun süreli maruz kalma neticesinde ortaya çıkabilecek kanser riskini tahmin edilmesini de düşünerek arseniğe maruz kalmayı azaltmak ve eğer mümkün ise sifıra kadar indirmektir (Choong et al., 2007; Topal, 2009).

### 2.1.7.1 Oksidasyon ve Demir ile Ortak Çökeltme

Arseniğin arıtımında kimyasal formu önemlidir. Yeraltı suyunda arsenik genellikle yüksüz arsenit ( $As^{+3}$ ) formunda bulunduğu için, sudan etkin biçimde uzaklaştırılabilmesi amacıyla öncelikle arsenat ( $As^{+5}$ ) formuna dönüştürülmesi gereklidir. Oksidasyon ile sudaki arsenik giderilmez, ancak arsenitin arsenate yükseltgenerek takip eden süreçlerde (kimyasal çöktürme, filtrasyon, membran süreçler, vb.) uzaklaştırılması sağlanır. Klor, permanganat, ozon ve hidrojen peroksit gibi oksidanların eklenmesi arseniğin oksidasyon oranının yükselmesine yardımcı olmaktadır. Bunlar arasındaki klor, gelişen toplumlardaki kolay erişilebilirliği bakımından arsenik için hızlı ve etkili bir oksidandır. Ancak klorun organik maddelerle reaksiyona girmesi sonucu bazı toksik yan ürünleri trihalojenürleri oluşturabileceği bilinmektedir (Gizli ve Demircioğlu, 2009; İkizoğlu, 2008; Alpaslan et al., 2010).

Yer altı suyunda doğal demir bulunduğu zaman, oksidasyon ve ortak çökeltme, atıkları giderici uygun maliyetli bir filtrasyon ile takip edilir. Fenton reaksiyonunun (demir ve hidrojen peroksit) küçük sistemler için uygun bir metot olduğu ispat edilmiştir. Ortak çökeltme ile oksidasyonda demir  $Fe^{+2}$ 'den  $Fe^{+3}$ 'e ve arsenik  $As^{+3}$ 'den  $As^{+5}$ 'e yükseltgenir ve sudan filtrelenirler. Demir ve arsenik ( $As^{+3}$ ) okside olmakta, ardından arsenik ( $As^{+5}$ ) demir hidroksit bileşiklerine adsorplanarak filtrelerde tutulmaktadır. Demir ile arsenik arasındaki oran 20:1 olmalıdır (Mondal et al., 2006). Arsenik bileşiklerinin demir ile birlikte tutulması için uygun pH aralığı 5.5 – 8.5 olarak belirtilmektedir. Oksidant klor, ozon ve potasyum permanganat içerir; oksijen yalnız demir için yeterli olurken, arseniği oksitleyemez (Choong et al., 2007). Aşağıdaki şekil arsenikle beraber demir ihtiva eden yeraltı suyu arıtımı için Bangladeş'te kurulmuş bir sistemi göstermektedir.



Şekil 2. 14: Yeraltı sularından arsenik ve demir uzaklaştırmaya yönelik tasarlanmış bir sistem (Ahmed, 2001)

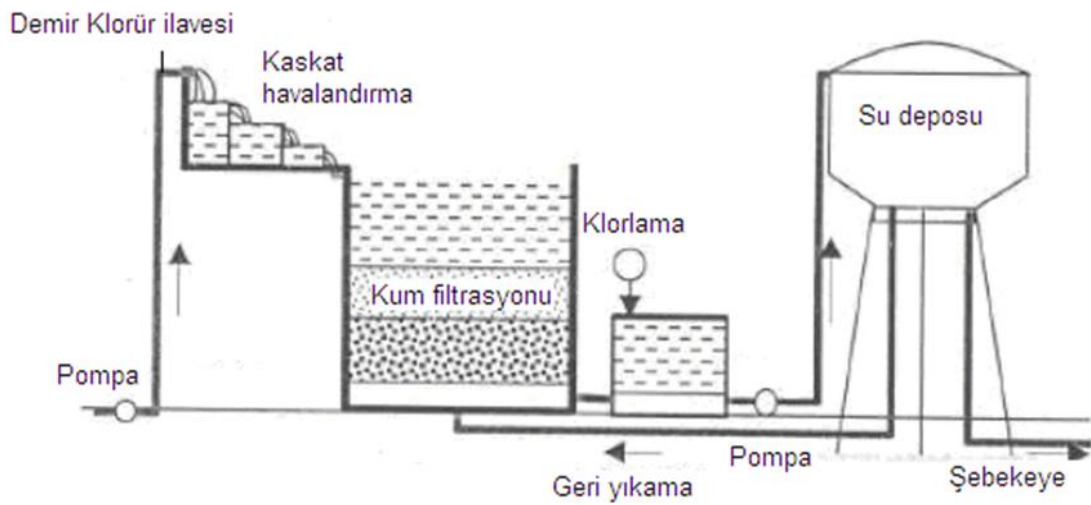
### 2.1.7.2. Koagülasyon ve Filtrasyon

İçme sularından arsenik giderimi için en çok kullanılan yöntem koagülasyon-çökeltme ve filtrasyon yöntemidir. Bu tür arıtma metodu ile arsenatın yanısıra, bulanıklık, demir, mangan, fosfat, florür, birçok askıda ve çözünmüş katı madde de giderilir. Bu yöntemde en çok kullanılan koagülantlar arasında  $Fe^{+3}$  ve alüminyum tuzları veya kireç yumuşatıcı eklenerek kentsel arıtma tesislerinde genel olarak



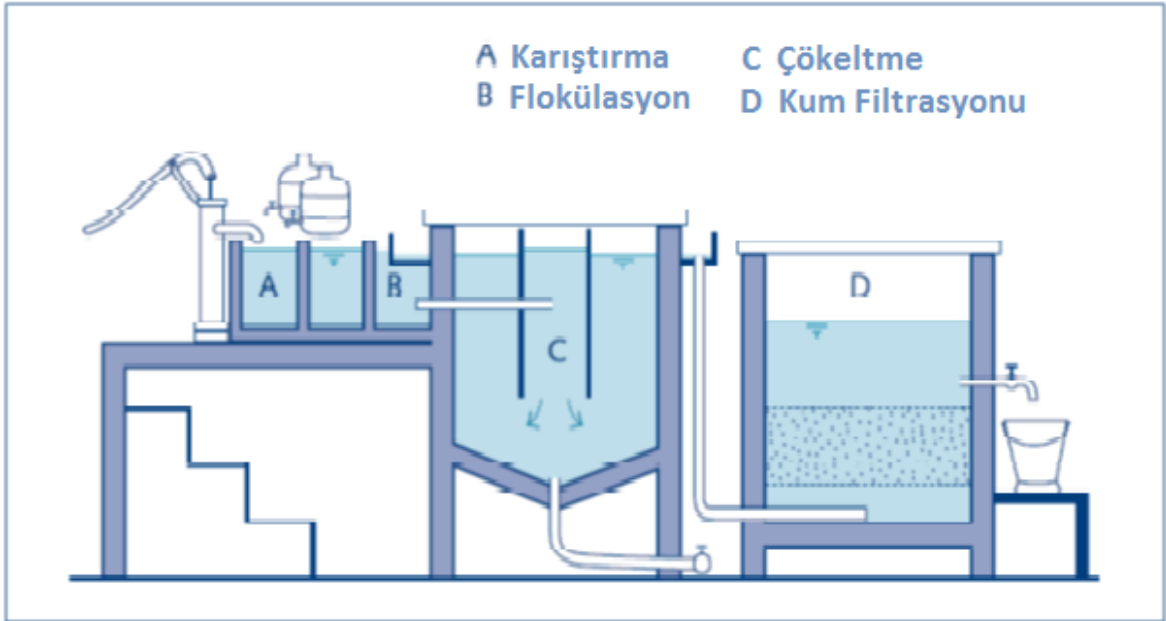
büyük çapta arıtma işlemlerinde kullanılmaktadır. En çok kullanılan kimyasallar kireç ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), demir klorür ( $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ve alüminyum sülfattır ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Kireç ile %90, alüminyum sülfat ile %90 ve demir bileşiği ile %95 oranında arsenik gidermek mümkündür (Çakmakçı et al., 2008; Topal, 2009)

Suya koagülant eklenerek su içinde koloidal partiküllerin bir araya gelme kabiliyeti artırılır. Eklenen koagülantlar ile alüminyum ya da demir hidroksit mikro-flokları hızlıca oluşur. Floklar yeterli ağırlığa gelene kadar büyürler ve sonra çökerler. Çözünbilir arsenik türleri, flok oluşumu ve çökeltme sürecinde fiziksel olarak bu prosese dahil olur ve çözünmez metal hidroksitlerin dış yüzeylerine adsorbe olur ve sonra filtrasyon ile uzaklaştırılır. Flokülasyon sırasında, negatif yüklü mikro partiküller koagülanta doğru çekilir ve birbirine tutunurlar, floklara bağlanan arsenik çöktürmeyle veya granüler malzemenin bulunduğu konvansiyonel filtrelerde tutularak sudan uzaklaştırılır. Çöktürme işlemi çözünür olmayan  $\text{Al}(\text{AsO}_4)$  veya  $\text{Fe}(\text{AsO}_4)$  bileşiklerinin oluşumudur.  $\text{Fe}^{3+}$  bileşiği ile arsenatı, demir arsenat,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , halinde çöktürmek için ortamın pH = 5.5-8.5 arasında olması yeterlidir. Alüminyum bileşiği ile koagülasyon-flokülasyon ve çöktürme işlemi için optimum pH = 6.0-7.0 arasındadır. Daha yüksek pH aralığında giderme verimi ciddi şekilde düşer. Suyun pH = 7.0'den pH = 9.0'a çıktığı zaman arsenik giderimi %90'dan %10 düşer. Arseniti ön klorlama işlemi ile arsenata döndürdükten sonra alüminyum bileşiği ile %98 oranında gidermek mümkündür (Ahmed, 2001; Çakmakçı et al., 2008)



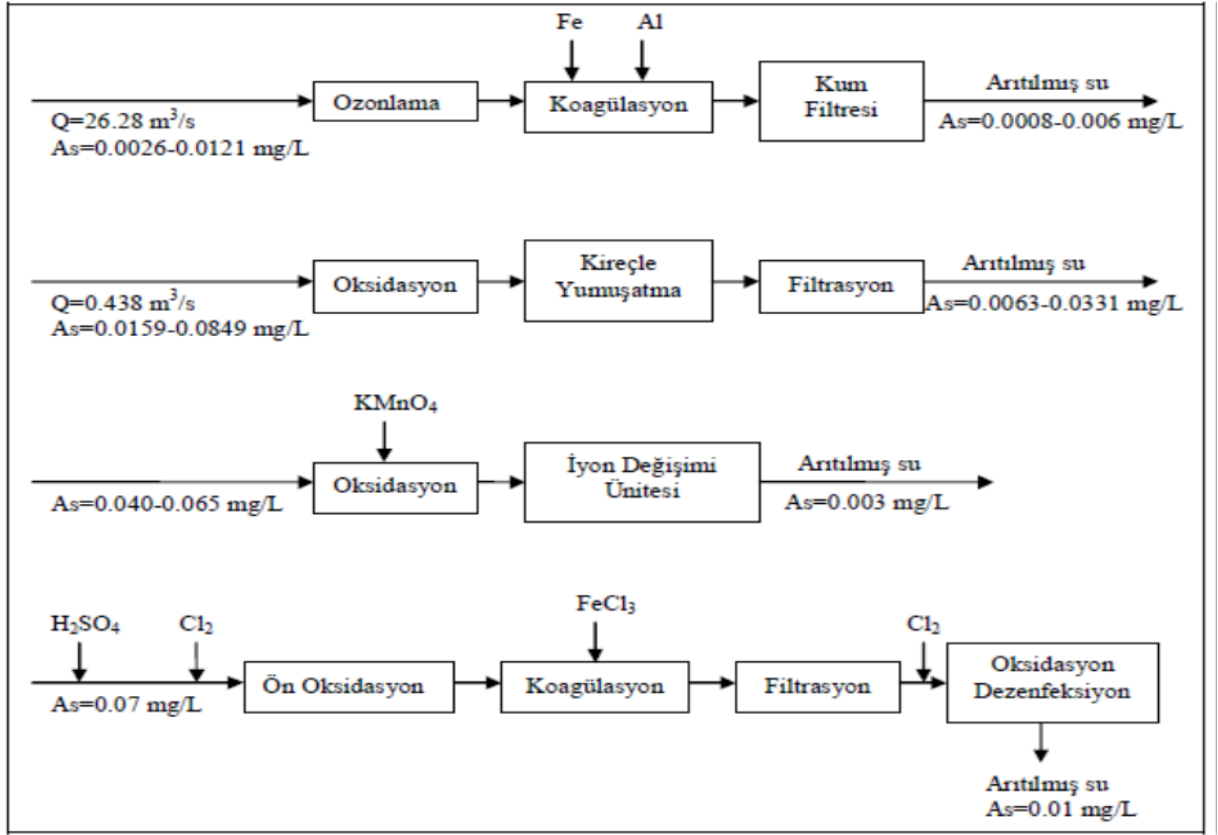
Şekil 2.15. Bangladeş'te kurulmuş ucuz maliyetli arsenik giderme sistemleri (Ahmed, 2001).

Koagülasyon Filtrasyon sürecinden atık olarak çamur (çökeltim havuzu kullanılması halinde) ve geri yıkama suyu (filtre kullanılması halinde) oluşmaktadır. Çamur miktarı suyun askıda katı madde içeriğine ve kullanılan koagülant maddeye bağlıdır. Al ile koagülasyon yapıldığında yaklaşık olarak 0.26 kg al/kg çamur oluşmaktadır. Demir ile koagülasyon işleminde ise 0.54 kg demir klorür/kg çamur oluştuğu belirtilmektedir. Çökeltim havuzlarından gelen çamurun su içeriği oldukça yüksek, dolayısıyla katı madde içeriği çok düşüktür ( $KM < \%1$ ). Bu nedenle susuzlaştırma öncesinde çamur yoğunlaştırıcılar ile katı madde içeriğinin artırılması önerilir. Filtre pres ile katı madde içeriği %35- 50 mertebesine, santrifüj ile %15-30 oranına çıkartılabilir Oluşan çamur arsenik içeriğine bağlı olarak araziye vermek suretiyle veya düzenli depolama tesislerinde gömülerek bertaraf edilebilir. Aşağıdaki şekilde klasik koagülasyon filtrasyon sistemi görülmektedir. Ham suyun geldiği birinci havuz (A) oksidasyon için kimyasalların eklendiği havuz, ikinci havuz (B) koagülantların eklendiği havuz ve üçüncü havuz (C) çöktürmenin olduğu ve atık çamurun olduğu havuzdur ve son havuz (D) ise kum filtrasyon işleminin gerçekleştirildiği havuzdur.



Şekil 2.16. Koagülasyon-çökeltme ve filtrasyon işlemlerinin aynı anda yapılabildiği bir tesis (Ahmed, 2001)

Aşağıda suyun arsenik içeriğine ve debisine göre uygulanabilecek arıtma süreçleri şematize edilmiştir. Arıtma işlemlerinde oksidasyon koagülasyon ve filtrasyon işlemlerine suyun miktarına göre yer verilmiştir.

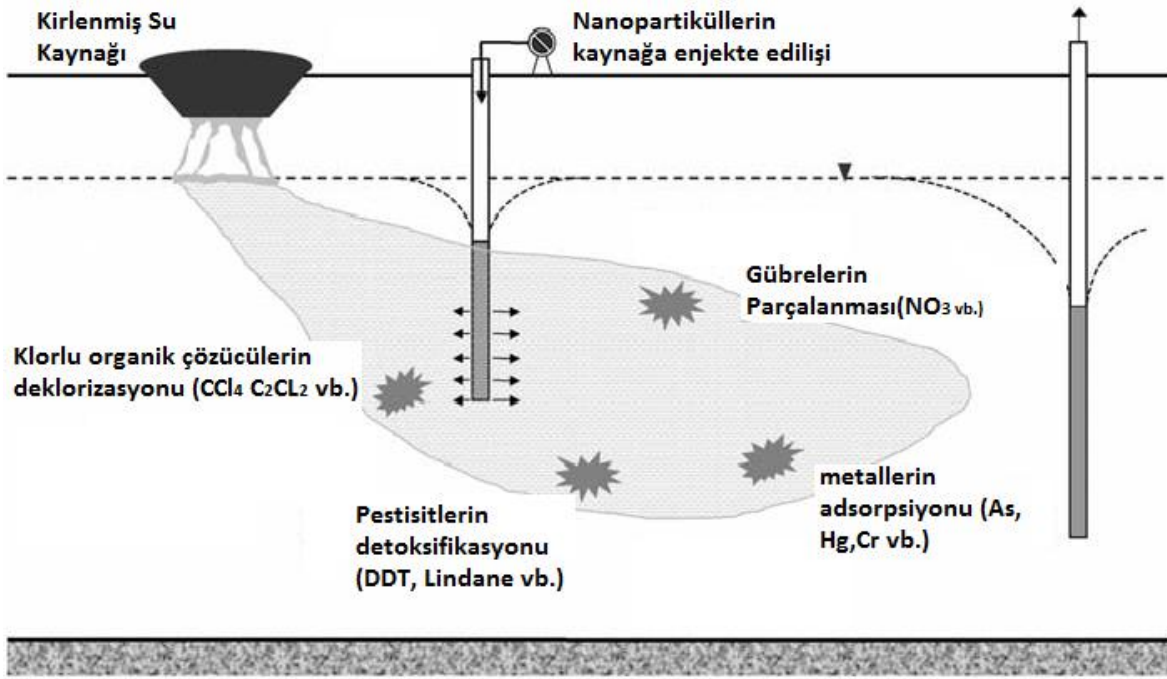


Şekil 2.17: Arseniğin derişimine ve debisine bağlı olarak arsenik arıtma sistemleri (Başkan ve Pala, 2009).

Kireç-Soda (KS) yöntemi koagülasyon flokülasyon-çökeltim işlemlerinin uygulandığı bir kimyasal arıtma sürecidir. Kireçle yumuşatma arsenik giderimi için etkili olan bir diğer ekonomik, konvansiyonel arıtma prosesidir. Kireç soda ile yumuşatma yönteminde  $As^{+5}$  ve  $As^{+3}$  arıtımı için optimum pH sırasıyla yaklaşık 10.5 ve 11 olarak ifade edilmektedir. Kireç soda işlemi sonucu atık olarak çamur çıkmaktadır ve tekrar pH ayarlanmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Tipik çamur konsantrasyonu %1-4 arsenik atığı içermektedir ( Erekiçi, 2009)

### 2.1.7.3. Adsorpsiyon ve İyon Değişiriciler

Gelişmekte olan ülkelerde veya küçük toplumlarda, adsorptif maddeye odaklanılmıştır. Adsorpsiyon teknolojileri, büyük ölçekli klasik arıtma tesislerinde daha az kullanılırken özellikle ev tipi ve daha küçük nüfuslu yerleşimler için kullanılan arıtma teknolojilerinde, adsorpsiyon arıtma prosesinden sıkça yararlanılmaktadır. Arsenik içeren yeraltısularının ve içme sularının arıtılmasında kullanılan adsorpsiyon metodu, klasik arıtma sistemlerinde son bir cilalama aşaması olarak da uygulanmaktadır. Adsorpsiyon arıtma teknolojisinde adsorbent kolon içerisine yerleştirilir. Adsorpsiyon arıtma teknolojisinde adsorbent olarak kullanılan maddeler kararlı olmalı, ekonomik olmalı rejenere edilebilir olmalı ve tekrar kullanılabilir olmalıdırlar. Arsenik içeren su kolondan geçerken kirletici adsorbent yüzeyine fiziksel ve aynı zamanda kimyasal kuvvetler yardımıyla tutunur ve böylelikle sudan arsenik giderimi sağlanır. Adsorbant olarak bir çok malzeme kullanılmaktadır; aktif alumina, aktif karbon, granüler ferrik hidroksit, ferrik hidroksit ile kaplanmış kağıt hamuru, demir oksit ile kaplı kum, demir dolguları ile karıştırılmış kum, yeşil kum filtrasyonu (potasyum permanganat kaplı glukonit), bakır-çinko granülleri, surfaktant ile değiştirilmiş zeolit, Kurumuş sümbül kökü, hintkeneviri, kırmızı kül, talaş, turuncu atık ve gazete hamuru gibi. Kömür santralinden çıkan uçucu kül gibi birçok madde adsorbant olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda nanoteknolojik yöntemlerle üretilen adsorbantlar gündeme gelmiş ve yüksek yüzey alanları nedeni ile yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon işleminin oldukça kısa sürede gerçekleşmesi önemli bir avantajdır. Aşağıdaki Şekil 2.18' de kontamine suyun nanopartiküller ile kirliliklerden arıtılma işlemi görülmektedir (Gizli ve Demircioğlu, 2009; Mohan and Pittman, 2007).



Şekil 2.18: Sularda kirliliklerin uzaklaştırılmasında nanoteknolojinin kullanımı (Zhang, 2003)

Klasik adsorpsiyon arıtma sistemlerinde aktif alumina (AA) adsorbent olarak kullanılmaktadır. Gözenekli ve granüle olan aktif alümina, alüminyum oksit çok geniş yüzey alanına sahiptir. Bu geniş yüzey alanı malzemeye yüksek adsorpsiyon kapasitesine olanak sağlar. Aktive edilmiş alümina, flüorür uzaklaştırılmasında da geniş olarak kullanılmaktadır. 1970'li yıllardan beri sudaki arsenatın uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Arsenik giderme mekanizması zayıf bazik iyon değişirme işlemine benzemektedir. Ekonomik olan bu adsorbentın etkinliğini pH, tuzluluk ve adsorpsiyon yüzeyleri için rekabet eden florür, klorür ve sülfat gibi anyonların suda mevcudiyeti gibi faktörler önemli derece etkiler. AA partikül boyutu arseniğin sudan uzaklaştırma performansını ayrıca etkiler. AA'nın adsorbent olarak kullanıldığı durumlarda maksimum adsorpsiyon pH:6.0 değerinde gerçekleşmektedir (Mohan and Pittman, 2007).

Granüle demir hidroksit (GDH)'le arsenik giderimi basit filtrasyon işlemine dayanır. Filtrasyon yatağındaki GDH'le temas eden su içindeki arsenik granüle demir hidroksitlere adsorplanır. GDH, aktif alüminaya göre 5-10 kat daha fazla adsorplama kabiliyetine sahiptir. Geniş pH aralığında GDH, arseniği adsorplamaktadır. GDH'in adsorblama ömrü 2 ila 3 yıl arasında değişir. Arsenik

bakımından doymuş GDH çöp depolama alanında bertaraf edilebilir (Mondal et al., 2006)

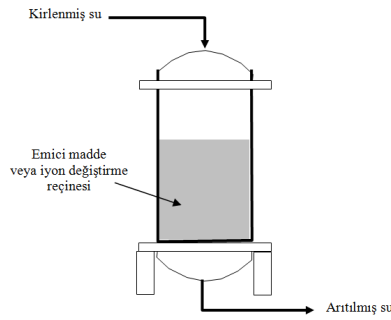
Kum yüzeyi demir oksitle kaplanan sorbentin elde edilme maliyeti çok ucuzdur. Demir oksit sorbentin rejenerasyonuna gerek yoktur. Bu metotla hem  $As^{+3}$  hem de  $As^{+5}$  giderilir. Geri yıkama çamuru oluşmaz. Demir esaslı sorbenlerle arsenik giderimi bilinen metotlardan biridir. Sabit yatak basınçlı kolonlar halinde uygulanır. Düşük pH şartlarında aktif alüminada olduğu gibi iyi sonuç vermektedir.

Arseniğin arıtımında kullanılan bir diğer yöntem ise iyon değiştirme teknolojisidir. İyon değiştirme teknolojisi, reçinenin yüzeyinde elektrostatik kuvvetlerle tutulan iyonların suyun bünyesindeki benzer yük değerine sahip iyonlarla yer değiştirdiği fiziksel ve kimyasal bir süreçtir. İyon değiştirme için kullanılan ortam sentetik organik, anorganik yada doğal polimerik malzemelerden yapılan bir reçinedir. İyon değiştirici absorsiyonun özel türü olarak değerlendirmeye alınır. İyon değiştirmede su içinde çözünür halde bulunan iyonlar ile iyon değiştiricideki bir iyonun yer değiştirmesi ile arseniğin arıtımı gerçekleşir. Suda çözünür halde bulunan bazı iyonlar kuvvetli bir şekilde iyon değiştirici tarafından yer değiştirir. Çözünmüş arsenik türlerinin genelde anyonik olması ve zayıf baz reçinelerin de düşük pH aralığında etkin olmasından dolayı, kuvvetli baz reçineler arsenik arıtımında yaygın olarak tercih edilmektedir. Reçine genelde kolon içerisine yerleştirilir ve arsenikli su kolondan geçerken arsenik iyonları kullanılan reçinenin türüne göre reçine yüzeyindeki klorür yada hidroksit gibi iyonlar ile yer değiştirir. İyon yer değiştirme reçinesi periyodik olarak rejenere edilmelidir. (Çakmakçı et al., 2008; Özdemir, 2010)

Sentetik iyon değiştirici reçineler suda çözünür halde bulunan birçok arzu edilmeyen çözünür haldeki maddeleri, çoğu sertliği gidermek için geniş olarak kullanılmaktadır.

Klasik sülfat seçici reçineler arsenat giderimi için özellikle uygundur. Nitrat seçici reçineler de arseniği giderirler. Genel olarak, reçineler yüzeyde klorür iyonu oluşturmak için HCl asidi ile ön işleme tabi tutulur. Klorür arsenat ile kolayca yer değiştirir. Bu reçineler bromür veya asetat gibi diğer anyonlarla da kullanıma hazır hale gelebilir.

Arsenit arsenata dönüştürüldükten sonra anyon iyon deęiřtirici reęinelerle oldukça verimli olarak bertaraf edilir. Su ortamının pH'ı 6,5 dan 8,5 çıktıkça iyon deęiřtiricinin adsorplama kapasitesi dūřmektedir. Arsenat giderimi, pH ve giriř suyu konsantrasyonundan nispeten baęımsızdır. Dięer yandan, anyonlar içinde özellikle sūlfat, kuvvetli bir etkiye sahiptir. Çünkü iyon deęiřtirici reęine öncelikli olarak arsenattan önce sūlfatı alıkoymayı tercih eder. Bu yūzden ham su içinde sūlfat konsantrasyonun dūřuk olması tercih edilir (Mohan and Pittman, 2007; Topal, 2009).



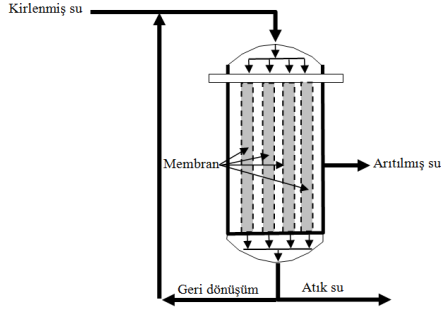
şekil 2.19: Adsorpsiyon, iyon değiştirme genel modeli (EPA 2002a,b).

Sulardan arsenik arıtımında adsorpsiyon teknolojisi özellikle dūřuk debili sularda ve kūuk ölçekli sistemlerde son aşamada kullanılmaktadır. Bunun yanısıra evde kullanılan sistemlerde de adsorpsiyon teknolojisi kullanılmaktadır. Bu nedenlerden dolayı adsorpsiyon teknolojisi üzerinde çok değişik çalışmalar ve araştırmalar devam etmektedir.

#### 2.1.7.4. Membranlar

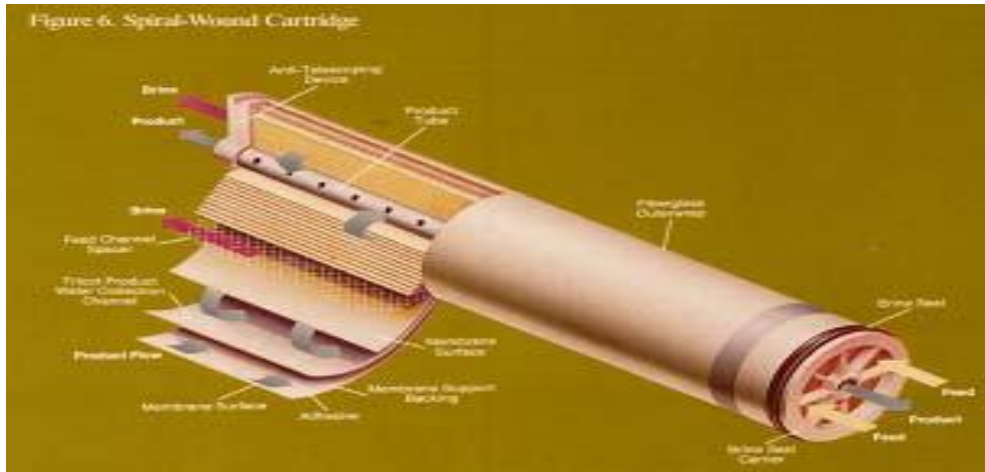
Membranlar arsenik arıtımında etkili bir metottur. Membran prosesleri genelde tortu oluřumu neticesinde tıkanmaya imka sunmayan yeraltısularının ve içme sularının arıtılmasında kullanılır. Membran prosesinin performansını etkileyen unsurlar; askıdaki katılar, yūksek moleküler aęırlıklı ozūnmūř katılar, organik bileřikler ve koloidler, arsenięin oksidasyon tūrū, pH ve sıcaklıktır. Membran besleme suyunda yūksek moleküler aęırlıklı partikūller membranın tıkanmasına neden olabilir. Membran prosesi öncesi arıtılacak sudaki arsenik tūrlерinin n oksidasyonu arıtma etkinlięini arttıracaktır.  $As^{+3}$  bileřikleri  $As^{+5}$  bileřiklerinin daha

küçüktür ve membrandan arsenata göre daha kolayca geçerler. Membran teknolojisi ayrıca çöktürme prosesinden katıların uzaklaştırılmasında ve daha düşük arsenik konsantrasyonlarına inilmesi gerektiği durumlarda diğer arıtma teknolojileri için bir cilalama aşaması olarak kullanılabilir (Çakmakçı M.et al. 2008 Ahmed, 2001).



Şekil 2.20: Membran arıtma sistemlerinin genel modeli (EPA 2002a,b).

Konvansiyonel filtreler yerine mikrofiltrelerin kullanılmasının mikroorganizmaların etkin biçimde uzaklaştırılması, boyut olarak küçük partiküllerin dahi membran yüzeyinde tutulması (daha az koagülant kullanılması), arıtma tesisi kapasitesinin artması gibi bazı yararları olduğu belirtilmektedir. Membranlar çok pahalı olmalarına rağmen çok küçük sistemler için uygun maliyetli bir çözüm olabilir (Erol, 2009)



Şekil 2.21: Membran filtre sistemi

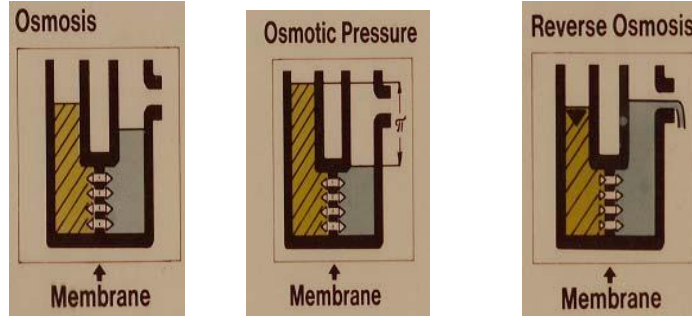
Tablo 2.8: Arsenik arıtımında kullanılan farklı Membran türleri (Mondal et al., 2006)



Membran Prosesi	Gözenek boyutu	Çalışma Aralığı (µm)
Mikrofiltrasyon	> 50 nm	0.08–2.0
Ultrafiltrasyon	2-50 nm	0.005–0.02
Nanofiltrasyon	< 2 nm	0.0001–0.001
Ters osmoz	< 2nm	0.0001–0.001

Nanofiltrasyon da arsenik arıtımında oldukça etkili metottur. Ancak yatırım ve işletme maliyetleri yüksek olup, atık su üretir. Yüksek oranda sudaki tüm kirleticileri uzaklaştırabildiği için kaliteli içme suyu üretimi sağlamaktadır. Klasik polimer seçimi genelde selülozik (selüloz asetat (CA) veya selüloz trisetat CTA) membranlarla yapılmıştır. Bu polimerlerin en büyük avantajı klorlu sulara dayanıklı olmasıdır. Buna rağmen alkollü sıvılardan ve bazı bakterilerden olumsuz etkilenirler. koagülasyon kimyasalları ile ham suyun uygun ön arıtması, ön filtrasyon ve sertliği giderme yöntemleriyle membran performansı artırılabilir. (Choong et al.,2007)

Osmoz olayı doğada canlılar ve bitkiler üzerinde meydana gelen, su ile ilgili doğal bir olaydır. Ters osmoz ise, bir membran teknolojisi olup, osmotik basınç kullanılarak, mineralce zengin olan suyun, yarı geçirgen bir membran'ın diğer tarafına mineralleri azaltılmış olarak geçirilmesi işlemidir. Suyun içerisinde bulunan birçok mineral, bakteri ve virüsler %99 saflığa kadar bu yöntem ile süzölebilmektedir. Ters osmoz son yıllarda atık suların geri kazanılmasında arsenik giderimin de gündeme gelmiştir. Ters osmoz, benzeri teknolojilerle karşılaştırıldığında, nispeten basittir ve bir membran teknolojisidir. Normal osmoz, doğada, aralarında yarı geçirgen, sadece suyun geçmesine müsaade eden, diğer maddeleri geçirmeyen bir membran bulunan farklı konsantrasyondaki iki sıvıdan, birinden diğerine su geçimiyle meydana gelir ve bu işlem iki taraf da denge sağlanana kadar devam eder. Osmatik basınç, membranın iki tarafında bulunan sıvılarda hacim değişikliği olduğundan meydana gelen statik yükseklik farkı ile meydana gelir. Aşağıdaki şekil 2.22'de osmatik basınç görülmektedir.



Şekil 2. 22. Osmoz ve Ters Osmoz sisteminin şematik gösterimi

Ters osmoz'da, konsantrasyonu fazla olan sıvı tarafından bir basınç (osmotik basınç' dan daha büyük) uygulanarak, sağlanacak ters akışla, yoğunluğu fazla olan sıvı içerisinde bulunan mineraller, tuzlar ve organik maddeler, membran bir tarafında bırakılarak diğer tarafa, yoğunluğu daha az, tuzlar ve minerallerden arındırılmış bir sıvı olarak geçirilir. Pratikte, basılan suyun, sadece belli bir yüzdesinin bu membrandan geçmesine müsaade edilir. İçinde mineraller, tuzlar ve organik maddelerin biriktiği yoğunluğu çok daha fazla olan konsantrasyon ise gidere verilir.

Farklı türlerinin gösterdiği farklı yüzey özellikleri ve çözünürlük değişimlerine bağlı olarak birçok ayırma yöntemi geliştirilmiştir. Bunlar başlıca, yükseltgenme çöktürme, birlikte çöktürme, adsorpsiyon ve iyon değiştirme ile membran teknolojileridir. Geliştirilen bu yöntemler avantaj ve dezavantajlarının yanısıra arsenik uzaklaştırma verimlerinde karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.9. Arsenik arıtma sistemlerinin avantaj, dezavantaj ve Arsenik uzaklaştırma verimlerinin karşılaştırılması (Mohan and Pittman, 2007)

Yöntem	Avantajları	Dezavantajları	R %	
Yükseltgenme/çöktürme yöntemleri	Hava ile yükseltgenme	Nispeten basit, düşük yatırım maliyetli fakat yavaş proses yerinde arsenik uzaklaştırması sudaki diğer organik ve anorganik içerikleri de yükseltgemesi büyük su hacimlerine kolaylıkla uygulanabilmesi	Esas olarak $As^{+5}$ 'i uzaklaştırması ve yükseltgenme prosesini hızlandırır	80
	Kimyasal yükseltgenme	Diğer yabancı maddeleri de yükseltger ve mikropları öldürür nispeten basit ve hızlı proses minimum kalıntı kütlesi Arsenit ( $As^{+3}$ ) direk olarak birçok kimyasal ve/veya UV ışını ile yükseltgenebilir.	Verimli pH kontrolü ve yükseltgenme basamağı gereklidir	90

Koagülasyon/birlikte çöktürme yöntemleri	Alum koagülasyonu	Dayanıklı toz kimyasallar mevcuttur. nispeten düşük sermaye ve işletme maliyeti işletmesi basit geniş pH aralığında etkin	Toksik koagülasyon çamurunun bertarafı sorun olabilir. Düşük arsenik uzaklaştırma verimi. pH'nin ayarlanması gerekir. As <sup>+3</sup> için ön-yükseltgenme gerekebilir.	90
	Demir koagülasyonu	Yaygın kimyasallar mevcuttur alum koagülasyonundan daha verimlidir	Toksik koagülasyon çamurunun bertarafı sorun olabilir. pH'nin ayarlanması gerekir. Çökeltme ve filtrasyon gerekir.	94,5
	Kireç ile yumuşatma	Ticari olarak kimyasallar mevcuttur	pH'nin tekrar ayarlanması gereklidir	91
Adsorpsiyon ve iyon-değiştirici yöntemleri	Aktifleşmiş alumina	Nispeten iyi biliniyor ve ticari olarak mevcut	Dört veya beş rejenerasyon sonrası değiştirilmesi gerekir.	95
	Demir kaplanmış kum	Ucuz rejenerasyon gerekli değildir. As <sup>+3</sup> ve As <sup>+5</sup> 'i her ikisini uzaklaştırır	Standardize edilmemiş; toksik katı atık üretir	93
	İyon değiştirici reçine	İyi tanımlanmış ortam ve kapasite pH'dan bağımsız arseniği uzaklaştırmak için iyon spesifik olmayan reçine	Maliyeti yüksek ortam. Yüksek teknoloji işletme ve bakım rejenerasyon bir çamur bertaraf problemi yaratır. As <sup>+3</sup> uzaklaştırılması zordur. Reçinenin ömrü kısadır.	87
Membran yöntemleri	Nano filtrasyon	İyi tanımlanmış ve yüksek uzaklaştırma verimi	Çok yüksek sermaye ve çalıştırma maliyeti, ön koşullama yüksek su kabul etmemesi	95
	Ters ozmoz	Toksik katı atık üretmez	Yüksek teknoloji işletme ve bakım	96
	Elektrodiyaliz	Diğer kirlenmeleri uzaklaştırma kapasitesi	Toksik atıksu üretmesi	95

## 2.2. Moleküler Baskılama Teknolojisi

Moleküler baskılama yöntemi, çeşitli ortamlardan moleküllerin ve iyonların yüksek seçicilikte ayrılmaları için akıllı polimerler elde edilmesi ve bunun farklı uygulamalarda kullanılmasını yaygınlaştıran yeni bir malzeme geliştirme metodudur (Haupt and Mosbach, 2000; Cormack and Mosbach, 1999). Moleküler baskılamada hedef molekül çevresi ile etkileşen bir kalıp olarak davranır, çapraz bağlı monomerler hedef molekül çevresinde düzenlenir ve kalıp benzeri bir tabaka oluşturmak üzere birlikte polimerleşirler. Polimerizasyondan sonra hedef molekül uzaklaştırılır ve bağlanma bölgeleri hedef moleküle büyüklük, şekil ve fonksiyonel grupların yerleşimi olarak tamamlayıcıdır. Bu yöntemde, hedef molekül ve fonksiyonel monomerler arasında kovalent veya kovalent olmayan etkileşimler söz konusudur (Alexander et al., 2006; Tokonami et al., 2009).

Moleküler baskılama bir kalıp molekülü etrafında fonksiyonel monomerlerin kovalent veya non-kovalent etkileşimlerle organize edilmesi ve sonrasında uygun bir işlem süreci ile kimyasal fonksiyona sahip katı malzemelerin oluşturulmasını amaçlamaktadır. İşlem sonrasında kalıp molekülün uzaklaştırılması ile yapıda

kalıp molekülüne özgü oyuk bölgeler oluşmakta ve ayırma, saflaştırma, kimyasal tayin ve kataliz gibi işlemler için ideal bir malzeme elde edilmektedir (Cormack, and Mosbach, 1999).

### **2.2.1. Moleküler Baskılanmış Polimerin Hazırlama Teknikleri**

Moleküler baskılama yöntemi temel olarak üç adımdan oluşmaktadır( Haupt and Mosbach, 2000).

#### **a) Ön-kompleksleşme:**

Fonksiyonel gruplar içeren polimerleşebilen uygun monomerler, kalıp ya da başka bir deyişle hedef moleküle kovalent veya non-kovalent etkileşimlerle bağlanarak kompleks oluşturur. Bu basamakta, kalıp etrafında fonksiyonel monomerin bağlandığı bir yapı oluşumu söz konusudur. Bu etkileşimde hedef molekülün üç boyutlu yapısı ve kimyasal özellikleri önemli bir yer tutar. Yani fonksiyonel monomerler ve kalıp molekül arasında bir bağlanma gerçekleştirilir. Bu işlemde hedef molekül etrafında fonksiyonel monomerler organize olmaktadır ve bu işlem esnasında elektrostatik etkileşimler, van der Waals, hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağı etkileşimleri gibi etkileşimler söz konusudur.

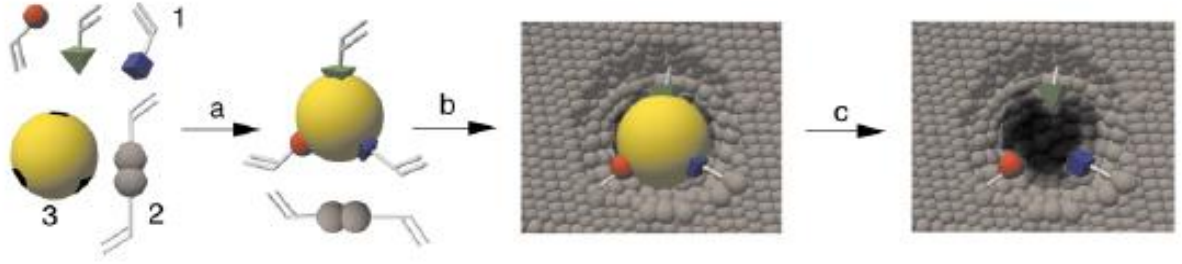
#### **b) Polimerizasyon:**

Monomer-kalıp kompleksi, uygun bir çapraz bağlayıcının da kullanılmasıyla fonksiyonel monomer üzerinden polimerleştirilir. Diğer bir deyişle çapraz bağlayıcı ajanlarla oluşturulan fonksiyonel monomer-kalıp kompleksi polimerleştirilir.

#### **c) Kalıp (hedef) molekülün uzaklaştırılması:**

Yapıdaki hedef molekülün yerini alacak boşlukların oluşturulması amacıyla, kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır. Kalıp molekülün uzaklaştırılmasında fonksiyonel monomer ile hedef molekül arasındaki etkileşimden daha etkili bir etkileşime sahip bir ajan kullanılmaktadır. Uygun koşullar altında, bu boşluklar kalıp molekülün boyutunu, yapısını ve fizikokimyasal özelliklerini tanıyarak, seçici ve etkin olarak kalıp molekülü bağlar. Daha sonra uygun bir yıkama ajanı ile kalıp molekülün polimerden uzaklaştırılması sağlanır.

MIP'lerin hazırlanışı



Şekil 2.23: İyon baskılanmış polimerlerin hazırlanması

1: fonksiyonel monomerler, 2: çapraz bağlayıcı, 3: hedef molekül (As iyon)

a) Hedef molekül, fonksiyonel monomerlerle çözelti ortamında kompleks oluşturur.

b) Çapraz bağlayıcı monomerler varlığında polimerizasyon oluşur.

c) Yıkama ile molekül uzaklaştırılır, polimer üzerinde; şekli belirlenmiş ve yüzeyle spesifik bağlanma bölgelerine sahip bir oyuk oluşur.

Hedef molekül ve fonksiyonel monomerler arasında kompleks oluşumu kovalent veya non-kovalent olarak gerçekleşebilir. Fonksiyonel monomerler ile kalıp molekülün bağlanması non-kovalent (hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler ve koordinasyon bağı oluşumu gibi) etkileşimlerle gerçekleşir. Polimerizasyondan sonra uygun çözücülerle kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır. Hedef molekül ile baskılanmış polimerler non-kovalent etkileşimlerle bağlanır. Non-kovalent baskılama kiral moleküller dahil çok sayıda molekülün baskılanması için daha etkili bir yaklaşımdır (Haupt and Mosbach, 2000; Rao et al., 2006; Mayes and Mosbach, 1997).

Moleküler baskılanmış polimerler üç önemli özellikleri nedeniyle yoğun araştırmalara konu olmaktadır:

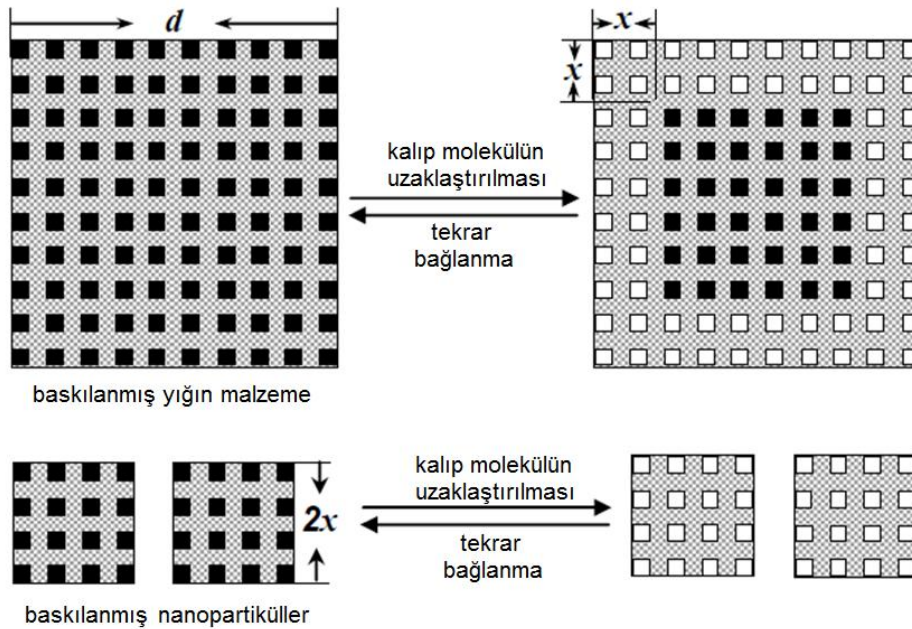
- 1) doğal reseptörlere yakın ölçüde seçicilik ve afiniteleri,
- 2) doğal moleküllere göre kararlılıklarının yüksek olması,
- 3) hazırlanmalarının ve birçok farklı uygulamaya uyarlanmalarının kolay olması. (Tamayo, et al, 2007; Mayes and Whitcombe, 2005)

Moleküler baskılanmış polimerik adsorbentler ilaçların katı faz ekstraksiyonunda, biyomoleküllerin, proteinlerin, amino asitlerin, DNA ve RNA'nın, peptidlerin, metal iyonlarının, hormonların ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılmaktadır. MIP'lerin

bir diğer potansiyel kullanım alanı bazı temel araştırmalar, ilaç tasarımı, optik gibi alanlarda önemli olan kiral bileşiklerin ayrılmasıdır (Lee et al., 2012; Liu et al., 2012; Tan et al., 2008; Hoshino et al., 2008; Yavuz et al., 2005; Özkara et al., 2011; Andaç et al., 2007)

Moleküler baskılanmış polimerler mekanik olarak dayanıklı, yüksek sıcaklık ve basınçta, farklı kimyasal ortamlarda (organik çözücüler, asit ve baz) kararlı, düşük maliyetli, raf ömrü uzun, performansında önemli bir bozulma olmadan tekrar tekrar kullanılabilir gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedirler (Haupt and Mosbach 2000).

Geleneksel baskılama işleminin basit ve etkin olmasına rağmen moleküler baskılanmış malzemelerin yaygın olarak kullanımını kısıtlayan bazı faktörler vardır. Öncelikle baskılanmış polimerlerin birçoğu düzensiz, oldukça çapraz bağlı ve yığın özelliktedir. Genellikle öğütme işleminin uygulanmasına rağmen bu özellikteki polimerlerin iç kısımlarına bağlanan kalıp molekülün uzaklaştırılması oldukça zordur. Bu durum hedef molekülün polimere tekrar bağlanma verimini düşürür. Bu sebeplerden dolayı; baskılanacak malzemelerin moleküler seviyede kontrolü önem kazanmaktadır. Baskılanmış polimerin yüzey ve yığın yapısının kontrolü, baskılama çalışmalarının temel hedefi haline gelmiştir (Tokonami et al., 2009)



şekil 2.24: Etkin bağlanma bölgelerinin yığın ve nanoboyuttaki baskılanmış polimerlerde karşılaştırılması (Guan et al., 2008)

Nano-yapıların moleküler baskılanması yukarıda bahsedilen sorunlara çözüm olabilecek umut veren bir yöntemdir ve bu alanda çok çeşitli çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Nanoboyuttaki partiküllerin baskılanmış bölgeleri, yüzeyde ya da yüzeye çok yakındır. Böylelikle bu yapıdaki baskılanmış malzemelerin bağlanma kinetiğinin hızlanması ve kapasitenin, baskılanmış bölgelere erişim kolaylığının büyük oranda artması beklenmektedir. Baskılanmış filmlerle ve yüzey baskılanmış malzemelerle karşılaştırıldığında; baskılanmış nanomalzemelerin hedef moleküle daha fazla afinitesi ve seçiciliği vardır ve tanıma bölgeleri daha homojen dağılmıştır (Poma et al., 2010)

### **2.2.2. MIP'lerin Baskılı Polimerlerin Uygulama Alanları**

MIP'ler farmakolojik, analitik, biyolojik seçici moleküller tanıma alanlarında ve kontrollü salınım sistemlerinde yoğun bir şekilde kullanım alanı bulmaktadır. Sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez, kapiler elektrokromatografi ve katı-faz ekstraksiyon gibi analitik tekniklerde kullanımı sürekli artmaktadır. Hedef molekülün yüksek seçicilikle tanınması ve baskılanmış polimerler tarafından bağlanması, materyalin fiziksel ve kimyasal (esneklik, bağlanma bölgelerinin sayısı ve materyalin yapısı gibi) özelliklerine bağlıdır. MIP'lerin daha kullanışlı olmaları için, substratın seçiciliğinin önemini yanında, uygun koşullar altında desorpsiyon ve geri bağlanma kinetiğinin de hızlı olması gerekir. Bu yüzden moleküler baskılanmış materyallerin tasarımı yapılırken uygun bağlanma etkileşimlerinin seçimi oldukça önemlidir. Birden fazla bağlanma bölgesinin olması, monomerin bağlanma bölgeleri ile kalıp molekül arasındaki etkileşimlerin daha iyi olması, dolayısıyla moleküler tanımanın daha seçici olmasını sağlar. Moleküler etkileşimlerin farklılığı, seçiciliğin ve tersinirliğin derecesini etkiler. Örneğin, kovalent bağlarla oluşturulan etkileşimler oldukça spesifiktir ancak geri bağlanma kinetiği yavaştır. Bununla beraber, hidrofobik etkileşimlerin kinetiği daha hızlıdır fakat seçiciliğinde azalma gösterir. Genel olarak nonkovalent etkileşimler, birçok bileşiğe uygulanabilir olmaları, hızlı kinetiği ve daha uygun koşullarda bağ oluşumu ve kırılma özellikleri göstermeleri nedeniyle daha geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Dahası,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri, hidrojen bağları ve metal-koordinasyon etkileşimleri gibi belirli non-kovalent etkileşimler yeni moleküler baskılanmış

fonksiyonel polimerlerin tasarımı için gelecek vaat etmektedirler (Hu et al., 2012; Alexander et al., 2006; Mayes and Mosbach, 1997).

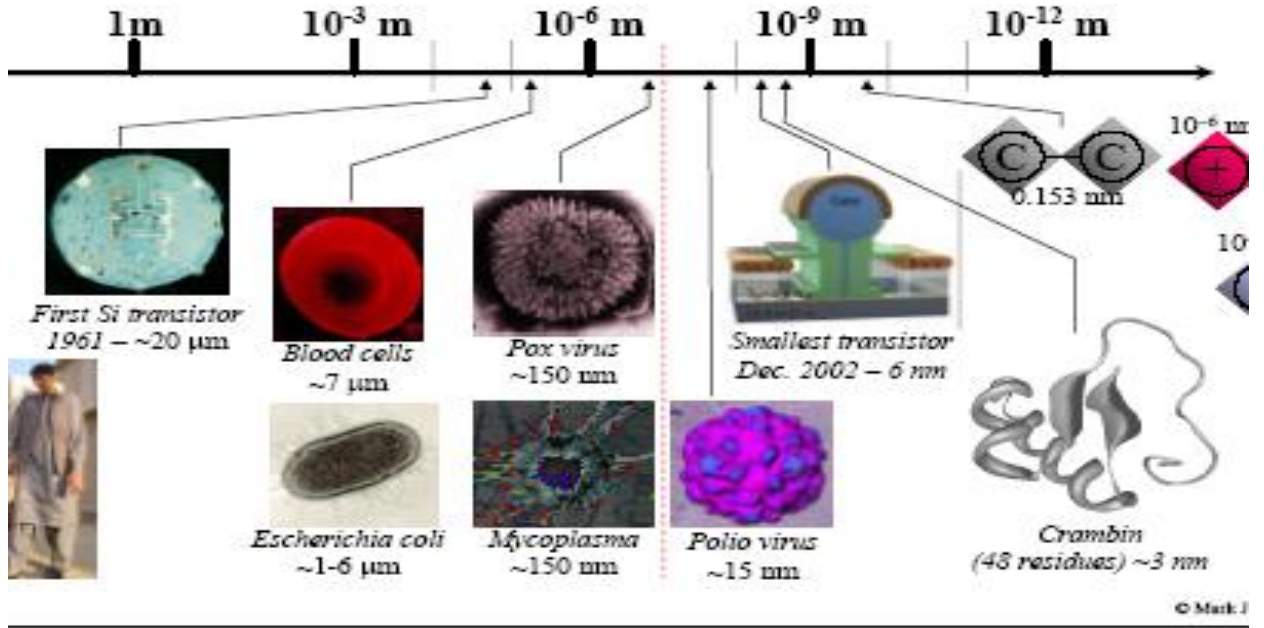
Metal iyonları ile biyolojik ligandlar arasındaki etkileşimler oldukça spesifiktir. Özellikle geçiş metalleri elektronca zengin (aromatik moleküller ve olefinler gibi) gruplarla oldukça kararlı ve iyon-dipol etkileşimleri ile O, S ve N içeren moleküllerle kompleksler oluşturabilirler. Örneğin, proteinlerin histidin kalıntılarındaki imidazol grupları hedef alınıyorsa Cu(II) ve Fe(II) kullanılabilir veya Ni(II) ve Zn(II) iyonları fosforil gruplarıyla kararlı kompleksler oluşturabilir. Bir polimer matriksteki metal iyonlarının diğer metal iyonlarıyla yer değiştirmesi matriksin seçiciliğini ve bağlanma kinetiğini de değiştirir (Alexander et al., 2006; Rao et al., 2006)

Elektrostatik ve hidrojen bağı etkileşimleri sulu ortamlarda zayıf kalırken metal-koordinasyon etkileşimleri çözücü ortamından etkilenmez. Çünkü, diğer non-kovalent etkileşimlerin tersine, metal merkezleri ile substrat arasında kararlı bir etkileşim oluşur, fazladan bağlanma grupları kullanmaya gerek yoktur ve nonspesifik bağlanma bölgelerinin oluşumu minimize edilir. Bu esneklik, çeşitli solventler içerisinde metal-koordinasyon etkileşimlerinin seçiciliği ve dayanıklılığı ile birleşince, kolaylıkla bozulabilen biyolojik merkezli substratların tanınması için vazgeçilmez bir bağlanma mekanizması yaratmıştır. Metalkoordine baskılanmış polimerlerin bir çok alanda uygulam olanağı bulmasının nedeni bu özelliğinden ileri gelmektedir (Rao et al., 2006; Haupt and Mosbach 2000)

### **2.3. Nanoteknoloji**

Nano kelimesi Yunanca nannos kelimesinden gelir ve küçük yaşlı adam veya cüce demektir. Nano, kelime anlamı ile herhangi bir fiziksel büyüklüğün milyarda birini ifade etmektedir. Nanoyapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 10–100 atomluk sistemlere ( $10^{-9}$  metre) karşılık gelmektedirler. Günümüzde nano, teknik bir ölçü birimi olarak kullanılır. Genellikle metre ile birlikte kullanılır. Nanometre, 1 metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğu temsil eder (yaklaşık olarak ard arda dizilmiş 5 ila 10 atom) ve nm ile gösterilir. 1–500 nanometre büyüklük aralığına nanoölçek denir (Ayhan, 2004).





Şekil 2.25. Nanoölçek (Mark J. Biggs, 2003).

Bilimsel topluluk genellikle, nano-ölçeğin öneminin ilk kabul edilmesini, Nobel ödüllü Fizikçi Richard Feynman'ın 29 Aralık 1959'da, Amerikan Fizik Topluluğu'nun Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde (Caltech) gerçekleştirilen yıllık toplantısında verdiği konuşmaya dayandırır. "Temelde yeterince boş yer var" (There is Plenty of Room at the Bottom) başlıklı tarihsel konuşmasında Feynman, ilk kez malzemelerin ve aygıtların nanometre aralığındaki özelliklerinin, gelecekte fırsatlara olanak tanıyacağını, örneğin Brittanica Ansiklopedisi'nin 24 cildinin tamamını bir kalem ucuna yazıp sığdırılabileceğini ileri sürdü. Özetle, bu tarihi konuşmasında Feynman, "Vurgulamak istediğim şey, bir şeyleri küçük ölçekte manipüle etmek ve kontrol etmektir" demiştir (Çıracı, S. 2006; Ayhan, 2004).

Ancak Nanoteknoloji kelimesini ilk defa kullanan Tokyo Bilim Üniversitesi'nden Norio Taniguchi olmuştur. 1974'de yayınlanan bir makalede Taniguchi'nin tanımı şöyledir: "'Nano-teknoloji' genel olarak malzemelerin atom atom ya da molekül molekül işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve bozulmasıdır."

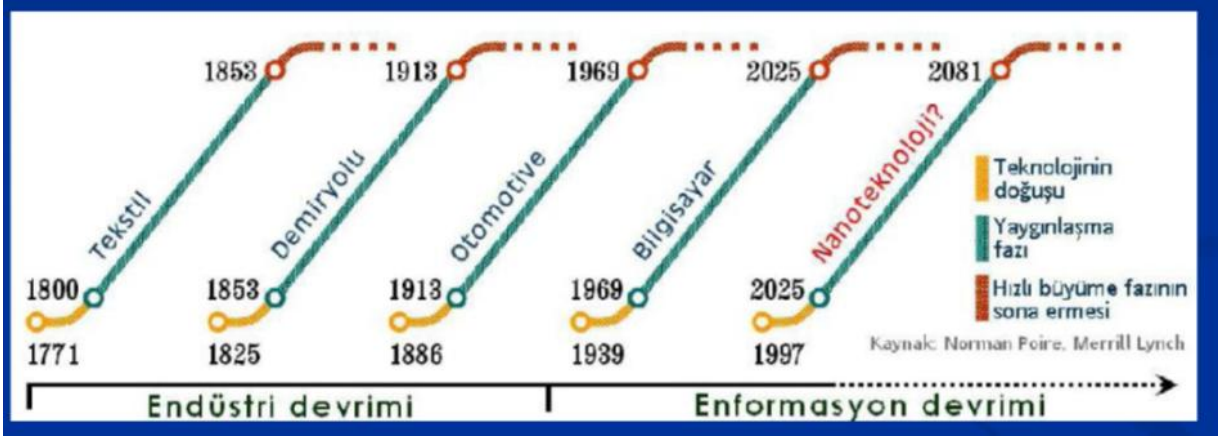
1980'lerde, moleküler imalata ait temel fikirler, K. Eric Drexler'in "Moleküler İmalata Yönelik Protein Tasarımı" adlı makalesinde ortaya koyulmuştur. K. Eric Drexler daha sonraki bir çalışmada da, kendi kendini kopyalayan bir 'derleyicinin' yaratılmasıyla, aygıtları ve yapıları karmaşık atomik spesifikasyonlar şeklinde üretmenin olası yöntemlerini tarif etmiştir.

1990'ların başında Rice Üniversitesinde Richard Smalley öncülüğündeki araştırmacılar 60 karbon atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki fullerene molekülleri geliştirildi. Elde edilen molekül 1 nanometre büyüklüğünde ve çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısı geçirgen bir yapıya sahipti. Bu araştırmacılar 1996 yılında Nobel Kimya ödülünü aldılar. 1991 yılında Japon NEC firması araştırmacılarından birinin, Sumio Iijima'nın, karbon nano tüpleri bulunduğunu duyurdu. Karbon nano tüpler, fullerene molekülünün esnetilmiş bir şekli olup benzer şekilde önemli özelliklere sahipti; çelikten 100 kat daha güçlü ve ağırlığı çeliğin ağırlığının 6'da 1'i kadardı (Ayhan, 2004).

Nanoteknoloji, çok genel tanımıyla, istisnai şekilde küçük (yaklaşık atom boyutlarında) yapıların ticari bir amaca hizmet edebilecek şekilde düzenlenmesidir. Başka şekilde tanımlamak gerekirse: Maddeler üzerinde 100 nanometre ölçeğinden küçük boyutlarda gerçekleştirilen işleme, ölçüm, modelleme ve düzenleme gibi çalışmalar nano-teknoloji çalışmaları olarak nitelenir (Menceloğlu et al., 2008).

Nanoteknoloji esas olarak moleküler imalata benzer olmakla beraber, temelde nanoboyutlu maddelerin boyuta-dayalı olgulardan kaynaklanan yeniliklerini incelemeye odaklanmış olan uygulamalı bilimdir.

Nanoteknoloji devriminin insanlığın yakın geleceğinde yaratacağı değişiklik sadece ana hatları ile tahmin edilebilir. Nanobilim ve nanoteknoloji çok çeşitli alanlarda hızla yaşamımıza girmektedir. Bu etki bilişim ve haberleşmeden başlamakta, savunma sanayi, sağlık alanı, uzay ve uçak teknolojileri ve hatta moleküler biyoloji ve gen mühendisliğine kadar uzanmaktadır. Öyle görünmektedir ki, nanoteknoloji önümüzdeki birkaç on yıl içinde uygarlığa damgasını vuracak ve bu gelişmelere hazırlık açısından zayıf ve güçlü ülkeler arasındaki fark artacaktır. (Tübitak, 2004; Çıracı, 2006; Zeynep ve Seval, 2012).



Şekil 2.26: İnsanlık tarihinde son 250 yıl içerisindeki önemli teknolojik gelişmeler

Nanoteknoloji insanlığın gündemine girmesine rağmen nanoteknolojinin gelişmesini sağlayan buluş Tarama Tünelleme Mikroskobu'nun keşfedilmesidir. Bu mikroskop sayesinde iletken bir yüzeydeki atomların yerleri değiştirilebiliyordu. Bu gelişmeyi 1986'da fullerenlerin ve karbon nanotüplerin keşfi izledi. 2000'de ABD'nin nanoteknolojiye yatırım yapması sonucu tüm Dünya'nın birçok ülkesinde nanoteknoloji araştırmaları başlamış oldu.

Nanoteknolojinin önemi, atomlar ve moleküller seviyesinde (1 ila 100 nanometre (nm) skalasında) çalışarak, gelişmiş ve/veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkan sağlamasından kaynaklanmaktadır. Teknik açıdan açıklamak gerekirse malzeme özellikleri ve cihazların çalışma prensipleri, genel olarak 100 nm'den büyük boyutları temel alarak yapılan varsayımların sonucunda ortaya çıkarılmış geleneksel modelleme ve teorilere dayanmaktadır. Kritik uzunluklar 100nm'nin altına indiğinde ise geleneksel teori ve modeller ortaya çıkan özellikleri açıklamakta çoğu zaman yetersiz kalmaktadır (Çıracı, 2006; Ayhan, 2004).

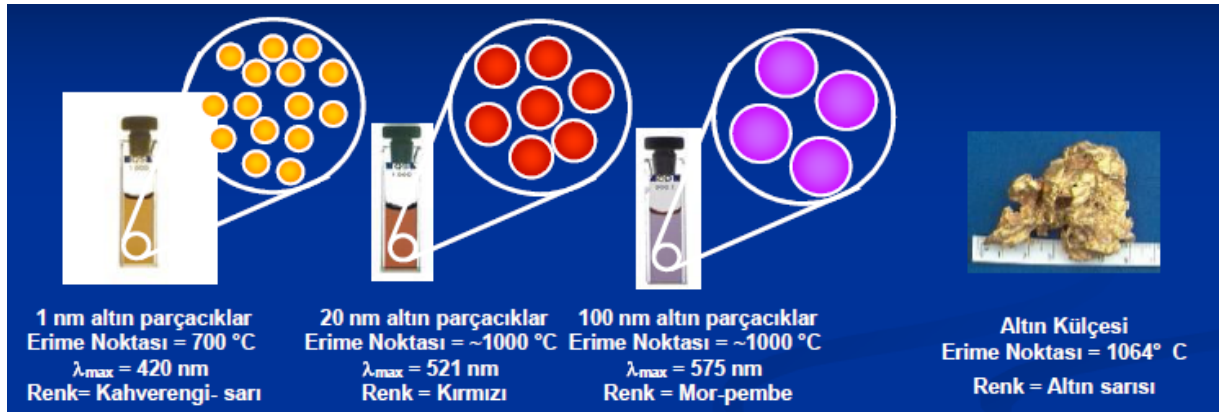
Nanomalzeme boyutlarından dolayı, elektronik, fotonik, manyetik, reolojik, yapısal ve mekanik niteliklerinde olumlu yönde farklılık gösterirler. Bu farklılığın nedenleri ise, yüksek yüzey-hacim oranları, hacimsel davranışlar ortaya çıkmadan sınırlı sayıda atom ya da molekül arasındaki kooperatif fenomenler ve nano-boyutlu yapılarda ortaya çıkan kuantum etkileridir. Maddelerin 100 nm'nin altında bazı özellikleri farklılık göstermektedir. 100 nm' nin altındaki maddelerin

**-mekanik;** dayanıklılık, yapışma, kapiler

- kimyasal**; reaktivite, katalitik
- termal**; erime noktası
- optik**; ışığın soğurulması ve saçılması
- manyetiklik**; süperparamanyetiklik
- elektiriksel**; tünelleme

gibi birçok özelliğinde değişme gözlemlenmektedir (Menceloğlu et al.,2008)

Nanoteknolojiyi bu kadar ilginç kılan unsur, malzemeler nanoboyutta makrodünyadan farklı davranmalarıdır. Nanoölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri makroskopik ölçekten tamamen farklı olup nanoölçeğe yaklaştıkça birçok özel ve yararlı olay ve yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Külçe şeklindeki altın başka maddelerle reaksiyona girmek istemezken, nanoboyuttaki altında bu durumun tam tersi gözlemlenmektedir. Şekil 2.27 de nanoboyutlardaki altının ve külçe altına ait erime noktası(E.N.), renk gibi bazı özellikler karşılaştırılmıştır. Kuantum etkileri yüzünden maddeler, nanoboyutta farklı özellikler göstermektedir (Tübitak 2004)



Şekil 2.27: Bazı malzemeler 100 nm'nin altında çok değişik özellikler sergilemektedir.

Bilim insanları nanoteknoloji ile daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü, daha ucuz, daha hafif ve daha küçük cihazlar geliştirme isteği taşımaktadırlar. Minyatürizasyon olarak tanımlanabilecek bu eğilim birçok mühendislik çalışmasının temelini oluşturmaktadır. Minyatürizasyonun sadece kullanılan parçaların daha az yer kaplamasından çok daha önemli getirileri vardır.

Minyatürizasyon üretimde daha az malzeme, daha az enerji, daha ucuz ve kolay nakliye, daha çok fonksiyon ve kullanımda kolaylık olarak uygulamada kendini göstermektedir.

Nanobiyosistemlerin bilim ve mühendisliği, nanoteknolojinin en hızlı gelişen sektörlerinden biridir. Tek atom ve molekülleri incelemek için yeni teknikler geliştirilirken nanometre boyutlarındaki atomik ve moleküler düzenin maddenin özellikleri ile nasıl bağdaştığının keşfine yarayan cihazlar da bulunmuştur. Bu buluşlar, yaygın uygulama alanı bulan birçok materyal ve gerecin elde edilme yöntemini tamamen değiştirmişlerdir. Nanoölçekte maddelerin ve yapıların kontrolü, mühendislik yaklaşımları ile mümkün olur. Nanobilim ve nanoteknolojinin, biyoloji ve tıp araştırmalarını da tamamen değiştireceğine bilim dünyasının önemli bir bölümü inanmaktadır (Tübitak, 2004; Çıracı 2006).

Nanoteknolojinin 2025 yılı itibariyle hayatımızı büyük ölçüde etkileyeceği düşünülmektedir. Türkiye de şimdiden nanoteknolojiyi üretir hale gelebilmek için uygun adımlar atmaya başlamıştır. Tübitak'ın 2023 Vizyon Programı'nda nanoteknoloji yer almış ve yol haritası oluşturulmuştur. En önemli gelişme Bilkent Üniversitesi'nde Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nin (UNAM) kurulmasıdır. Bu merkezin amacı Türkiye'de nanoteknolojinin araştırma merkezi olmaktır. Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) tarafından 28 milyon TL yatırım yapılan merkez son derece modern aletlerle donatılmıştır. Türkiye'nin her yerinden araştırmacılar UNAM'ın bu imkanlarından yararlanabilmektedir. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, TÜBİTAK MAM, gibi merkezler de nanoteknoloji araştırması yapılan yerlerdendir. Ülkemizde nanoteknoloji ile ilgili etkinlikler nanoTR konferansları ve Nanoteknoloji pazarı gibi etkinliklerle ülkemizde bilim insanlarını ve ilgili firmaları nanoteknolojiye yönlendirme çalışmaları yapılmaktadır (Tübitak, 2004; Çıracı 2006).

Dünyanın en küçük Türk bayrağı (100 nm eninde ve 2 nm boyunda), Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır (Türk, 2011).



Şekil 2.28: Nanoteknolojik yöntemle sentezlenmiş en küçük Türk bayrağı (100nm X 2nm)

### 2.3.1.Nanomalzemeler

Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Nanomalzemeler hem anorganik (metalik, seramik vb.) hemde organik(polimerik vb.) temelli olabilmektedirler. Nanoteknolojik yöntemlerle elde edilen ürünler (Tübitak, 2004);

-Elektronik/Bilişim ve iletişim

-Tıp/Yaşam Bilimi

-Otomobil üretimi

-Savunma ve Uzay

-Kimya/Malzeme

-Enerji /Çevre

gibi değişik alanlarda uygulama alanı bulunmaktadır.

### 2.3.1.Nanomalzemelerin üretim yöntemleri

Nanomalzemeler; metal, metal alaşımı, seramik ve polimer esaslı veya bunların karışımından (kompozit) istenilen yüzey özelliklerine sahip bir şekilde hazırlanabilir.

Nanomalzemelerin elde edilmesinde iki ana yöntem bulunmaktadır. Aşağıdan yukarıya (bottom-up) ve yukarıdan aşağıya (top down) olarak adlandırılan bu iki yaklaşımı şu şekilde özetleyebiliriz (Gürmen ve Ebin; 2008);

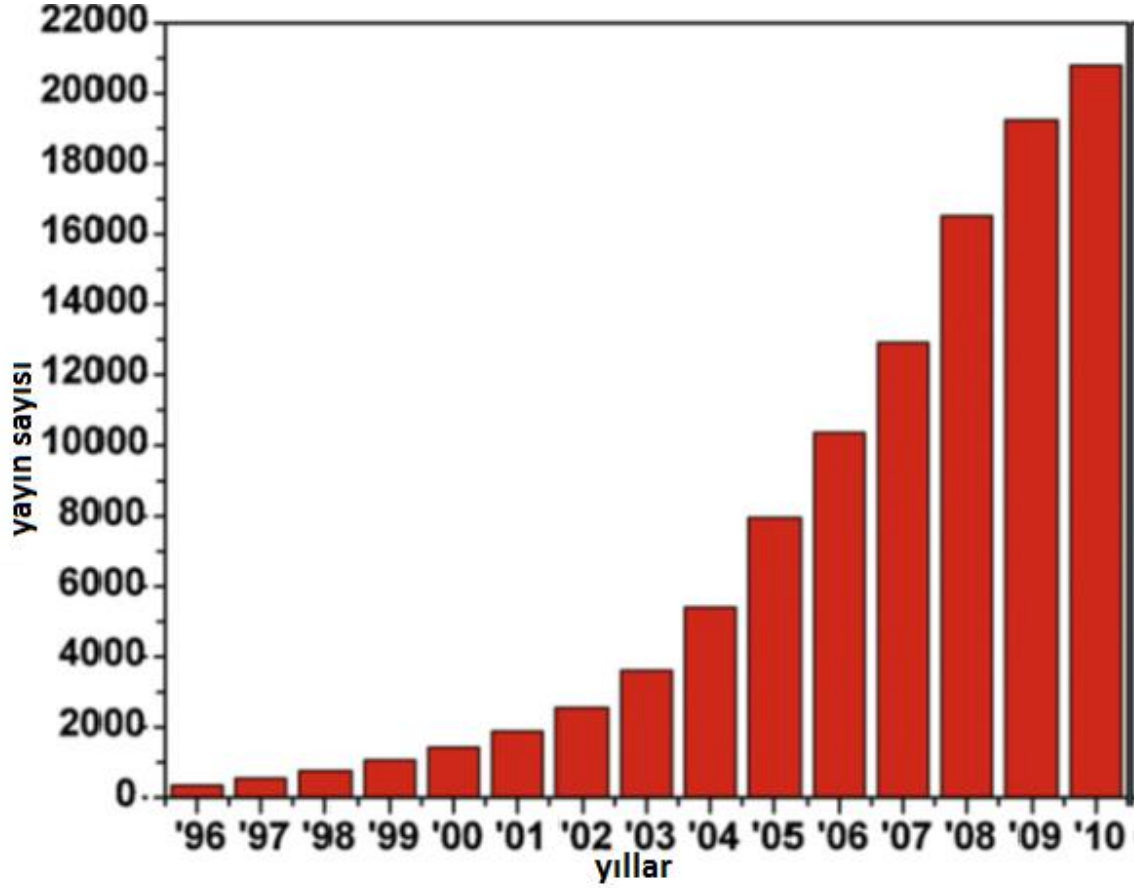
**1-Bottom-up:** Aşağıdan yukarıya yaklaşımı (küçükten büyüğe), moleküler nanoteknolojiyi belirtir ve organik veya inorganik yapıları, maddenin en temel birimi olan atomlardan başlayarak atom atom, molekül molekül inşa edilmesi yöntemini ifade eder. Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dahil yöntemler ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapıları kimyasal reaksiyonlar ile büyütürük partikül oluşumunun gerçekleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Nanokristalin metal ve

alaşımının üretiminde kullanılan ilk yöntem olan gaz yoğunlaştırma tekniği aşağıdan yukarıya yaklaşımıyla çalışmaktadır. Kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve sprej piroliz yöntemleri de bu yaklaşımın en çok bilinen diğer üyeleridir.

**2-Top-down:** Yukarıdan aşağıya yaklaşımı (büyükden küçüğe), makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nano yapıların fabrikasyonu ve imal edilmesi yöntemlerini ifade eder. Yukarıdan aşağıya yaklaşımına dahil olan yöntemlerde hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile çalışan yöntemlere verilebilecek en genel örnekler; mekanik öğütme ve aşındırma olabilir (Gürmen ve Ebin, 2008; Özkan, 2006).

### 2.3.2. Nanopartiküller

Nanopartiküller boyutları 0,1nm ile 100 nm arasında değişen partiküllere verilen genel addır. Bir partikülü nano ölçekli olarak adlandırabilmek için en az bir boyutunun 100 nm den küçük olması gerekmektedir. Nanopartiküller yüksek yüzeyalanları nedeniyle birçok kullanım alanında büyük avantaj sağlarlar. Nanoparçacıkların boyutları azaldıkça, yüzeylerinin hacimlerine olan oranı da artar. Özellikle adsorpsiyon gibi yüzeyle ilgili fiziksel olaylarda yüksek yüzeyalanı/kütle oranı sayesinde hem kapasitenin artmasına ve hemde işlem sürecinin kısılmasına olanak sağlamaktadırlar. 100nm lik bir nanopartikülde yaklaşık olarak atomların %60'ı partikül yüzeyinde bulunurlar. Nanopartiküller yüzeyle ilgili; adsorpsiyon, katalizör uygulamaları, enzim immobilizasyonu, kontrollü ilaç salınımı, yüzey modifikasyonu, artım teknolojileri gibi yüzeysel etkileşime dayalı uygulamalarda büyük avantaj sağlar.Şekil.2.29 nanoteknolojik gelişmelere bağlı olarak nanopartiküller ile ilgili bilimsel makale sayısında artmaktadır (Menceloğlu, 2008 Yavuz et al., 2010; Perçin et al., 2012; Chowdhury et al., 2010).



Şekil 2.29: Nanoteknolojideki gelişmelere bağlı olarak polimeriknanopartiküller ile ilgili 1996-2010 yılları arasında yayınlanan bilimsel makale sayısı (Scopus databank) (Rao and Geckeler, 2011).

Metalik ve oksit esaslı nanopartiküller kimyasal buhar yoğunlaştırma, hidrojen redüksiyonu, asal gaz yoğunlaştırma, mikroheterojen sistemlerden üretim, alev sentezi, mekanik aşındırma ve ultrasonik sprey piroliz metotları gibi farklı yöntemler ile üretilmektedir. Ancak polimerik nanopartiküller bu yöntemlerden farklı olarak aşağıdan yukarıya bottom-up kimyasal yöntemlerle elde edilmektedirler (Gürmen ve Ebin; 2008).

### 2.3.3. Polimerik nanopartiküllerin üretim yöntemleri

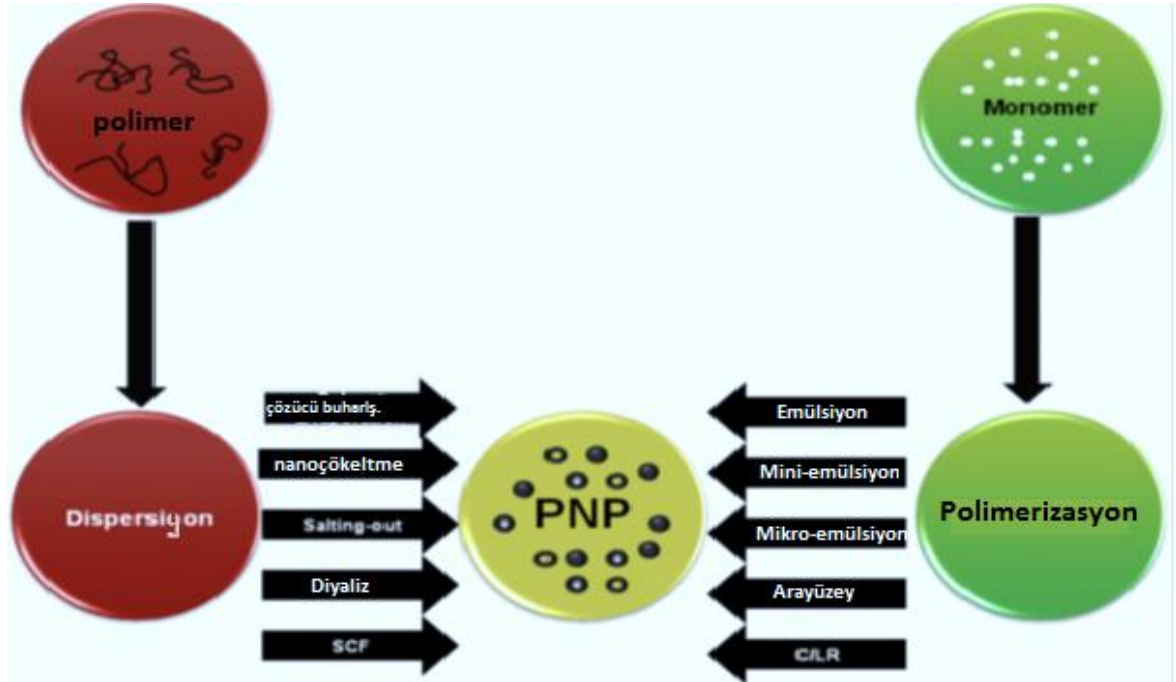
Polimerler, en basit tanımıyla çok sayıda aynı veya farklı atomların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Günümüzde çeşitli



amaçlarla polimer üretmek için yaygın olarak kullanılan başlıca polimerizasyon prosesleri dört grup altında incelenebilir (Mohanraj and Chen, 2006):

- Yığın Polimerizasyonu
- Çözelti Polimerizasyonu
- Süspansiyon Polimerizasyonu
- Emülsiyon Polimerizasyonu

Bu dört yöntem uygun düzeneklerle radikal polimerizasyonunda çeşitli polimerlerin üretiminde kullanılmaktadır (Güven 2005). Aşağıda polimerik nanopartiküllerin değişik üretim yöntemlerini aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



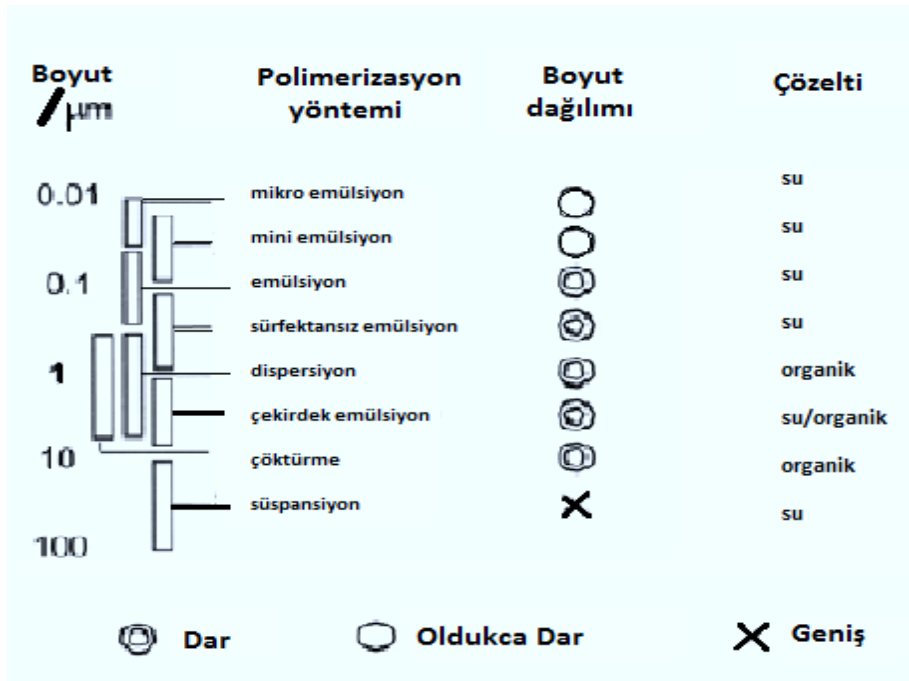
Şekil 2.30. Polimerik nanopartikül sentezleme yöntemleri (Rao and Geckeler, 2011)

#### 2.3.4. Miniemülsiyon yöntemi

Emülsiyon polimerizasyonunda polimerizasyon emülsiyon edici maddelerin oluşturduğu miseller içinde yürür bu yönü ile süspansiyon polimerizasyonundan farklılık gösterir. Emülsiyon prosesleri genellikle 0.05-1.5 µm aralığında uniform polimerik partiküllerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Süspansiyon

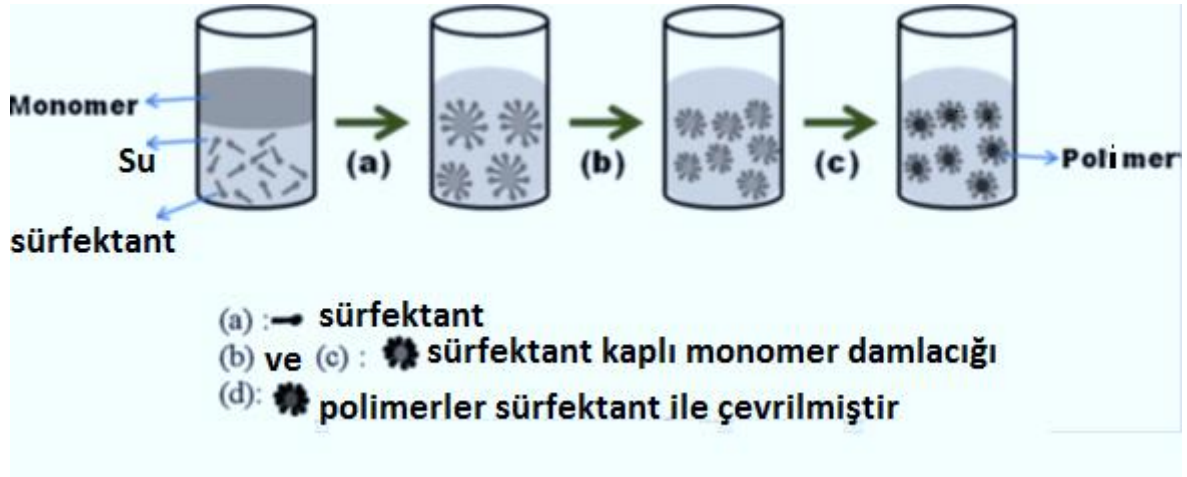
polimerizasyonu ise genellikle partikül boyutu 50-1000 µm aralığındaki partiküllerin üretiminde tercih edilen bir yöntemdir. İdeal bir emülsiyon polimerizasyonu sisteminin ana elementleri suda çözünmeyen monomer, serbest radikal başlatıcı ve sudur. Seçilen başlatıcıya bağlı olarak geniş bir sıcaklık aralığında (0-80°C) polimerizasyonlar gerçekleştirilebilir. Polimerizasyon ortamındaki ısı transferi ve karıştırma diğer polimerizasyon yöntemlerine (çözelti yada süspansiyon) göre daha kolaydır (Güven, 2005; Solans et al., 2005).

Emülsiyon polimerizasyonunda yüzey aktif maddenin su içindeki konsantrasyonu oluşan misellerin sayısı ve boyutları açısından önem arz etmektedir. Yüzey aktif madde konsantrasyonu kritik seviyeyi geçtiği zaman agregatlar oluşur. Misel olarak adlandırılan bu agregatlar 100 civarında yüzey aktif molekül içerir. Miseller kolloidal boyutlardadır ve genellikle kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonlarında yaklaşık  $10^{16}$ - $10^{18}$  misel/ml su faz bulunmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonu üretilmek istenen partikülün boyutlarına ve boy aralığına göre makroemülsiyon, miniemülsiyon ve mikroemülsiyon olmak üzere üç farklı sentezleme yöntemine sahiptir (Can, 2003).



Şekil 2.31: Değişik boyut aralığında partikül sentezlenmesi için polimerizasyon yöntemleri (Ma, 2003)

Adlarından da anlaşıldığı gibi bu üç grup emülsiyon arasındaki temel fark sistem içerisinde yer alan damlacıkların (dağıtma ortamında monomer damlacıkları) büyüklüğüdür. Şekil 2.31 değişik boyut aralıklarında polimerik partiküllerin sentezlenme yöntemlerini göstermektedir. Makroemülsiyon diğerlerine göre daha büyük monomer damlacıklarına (1-100 µm) sahiptir. Diğer yandan mikroemülsiyonlar, 10 ile 100 nm arasında değişen damlacık boyutu ile termodinamik olarak kararlı bir yapıya sahiptir. Bu emülsiyon türünü hazırlayabilmek için bağıl olarak daha fazla miktarda emülsiyon yapıcı madde karışımı kullanılır. Bu karışım genelde, iyonik emülsiyon yapıcı madde (sodyum dodesil sülfat, SDS) ve kısa zincirli alkollerden (pentanol) hazırlanır. Miniemülsiyonlar damlacık boyutu ve emülsiyon kararlılığı bakımından makroemülsiyonlar ve mikroemülsiyonlar arasında yer alır. 50-500 nm arasında değişen eş boyutlu polimerik partiküller elde edilebilmektedir. Miniemülsiyonun konvansiyonel emülsiyon metodundan ayrılan en önemli farkı miniemülsiyonda düşük molekül ağırlıklı yardımcı sürfaktanın olması ve homojenizatör gibi emülsiyon edici cihazların kullanılmasıdır. Polimerizasyon çözeltisindeki miniemülsiyon damlacıkları emülsiyon yapıcı madde (SDS) ile yardımcı emülsiyon yapıcı maddenin bileşimi ile elde edilir. Yardımcı emülsiyon yapıcı madde olarak son yıllarda genellikle uzun zincirli alkan (hekzan) veya alkol (hekzadekanol) kullanılmaktadır. Yardımcı emülsiyon yapıcı madde miniemülsiyon polimerizasyonunda iki görev üstlenir. Bunlardan ilki; emülsiyon yapıcı madde ile birleşip monomer-su ara yüzeyini düzenleyerek damlacık yüzeyinde damlacıkların birbirleriyle birleşmelerini engelleyen bir barikat oluşturmak, ikincisi; düşük su çözünürlüğüne sahip olması nedeniyle, değişik boyut ve bileşimdeki damlacıklar arasında denge kurarak, küçük damlacıklardan büyük damlacıklara monomer transferini önlemektedir. Ayrıca emülsiyon polimerizasyonda monomer/sürfektant madde ağırlık oranı, klasik emülsiyonda olan 1/2 değerlerine karşılık mikroemülsiyonda yaklaşık 3/10 civarındadır. Şekil 2.32 de miniemülsiyon polimerizasyon yöntemi şematize edilmiştir (Güven, 2005; Rao and Geckeler, 2011).



şekil 2.32: miniemũlsiyon polimerizasyon sisteminin şematik gũsterimi (Rao and Geckeler, 2011)

Nanopartikũllerin seşiciliğini artırmaya y¶nelik molekũler baskılama y¶ntemi kullanılmaktadır. Daha kũçük boyutlu olmalarından dolayı MIP nanopartikũller, daha y¶ksek afinite, seçicilik ve bağlanma b¶lgelerine erişim kolaylığı sağlamaktadır (Guan et al., 2008) MIP nanopartikũllerin (100 nm), normal partikũllerden (5  $\mu\text{m}$ ) tam 2.5 kat daha fazla bağlanma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Tan ve arkadaşları miniemũlsiyon polimerizasyonu ile yaklaşık 40 nm boyutunda ribonũkleaz A (RNase A), sığır serum albũmini (BSA) ve lizozim (Lys) y¶zey baskılanmış nanopartikũller sentezlemişler ve bunların seçicilik ve tekrar kullanılabilirliklerini incelemişlerdir. Hazırlanan baskılanmış nanopartikũllerin hedef molekũllere karşı y¶ksek seçicilik g¶stermişlerdir. Bu y¶ksek seşiciliğin nedeni ise y¶zey arttırıcı molekũller ile proteinler arasındaki etkileşim olduğu belirtmişlerdir (Tan ve ark., 2008).

### 3. KİMYASAL MALZEMELER VE DENEYSEL YÖNTEMLER

#### 3.1. Kimyasal Malzemeler

Metakrilol klorür, L-sistein hidroklorür, 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) Sigma (Sigma Chemical Co., ABD) firmasından temin edilmiş ve 4 °C'de muhafaza edilmiştir. Monomerler kullanılıncaya kadar 4°C'de buzdolabında muhafaza edilmiştir. Sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ , % 99.7-100.3%), sodyum bisüfit ( $\text{NaHSO}_3$ , minimum % 99) ve amonyum persülfat (APS, % 98) Sigma (Sigma Chemical Co., ABD) ve Poli(vinil alkol) (PVA; MW: 16.000, 98 % hidroliz edilmiş) Acros (Organics, ABD) firmalarından temin edilmiştir.  $\text{As}^{+3}$  ve  $\text{As}^{+5}$  iyonlarının kaynağı olarak sırasıyla  $\text{NaAsO}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  tuzları kullanılmış ve Merck (MERCK Co., Darmstadt, Almanya) firmasından satın alınmıştır. Kullanılan diğer kimyasal maddeler ise analitik saflıkta olup Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan su, yüksek akışlı selüloz asetat membran (Barnstead D2731) ile ters ozmoz Barnstead (Dubuque, IA) ROPure LP® birimi ve ardından Barnstead D3804 NANOpure® organik/kolloid uzaklaştırma birimi ve iyon değiştirici dolgulu kolon sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Elde edilen deiyonize suyun iletkenliği 18.2 MΩ/cm'dir. Deneylerde kullanılacak cam malzemeler bir gece boyunca 3.0 M nitrik asitte bekletilmiş ve saf sudan geçirilmiştir.

#### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Yıkama işlemlerinin gerçekleştirilmesi ve adsorpsiyon deneyleri çalışmalarında nanopartiküllerin çöktürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla ultrasantrifüj (Beckman Coulter, Allegra 64R, ABD) kullanılmıştır. Süspansiyon halindeki nanopartiküller ependorf tüplerine konularak, 30.000 rpm hızda 1 saat süreyle santrifüjlenerek çöktürülmüştür.

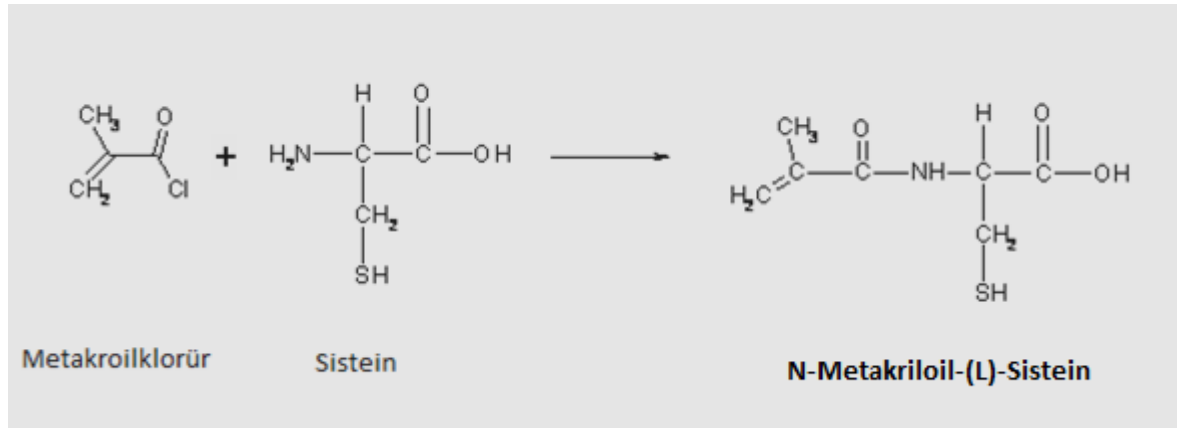
Arsenik iyonlarının sudaki miktarları Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde (Analyst 800 Perkin Elmer GF-AAS) ölçülmüştür. GF-AAS' de bu ölçümler için örnekler 50 µg/L'lik derişimlere seyreltilmiştir. GF-AAS cihazında yapılan ölçümlerde Döteryum zemin düzeltmesi yapılmıştır ve spektral slit genişliği 0.7 nm'dir. Çalışma akımı/dalga boyu 10 mA/193.7 nm'dir. Cihazın duyarlılığı periyodik olarak standart arsenik çözeltisi ile kontrol edilmiştir. GF-AAS cihazında yapılan ölçümlerde arsenik tanıma belleğine sahip nanopartiküller ile

muameleden önceki ve sonraki arsenik iyonları içeren çözeltilerden alınan numuneler ölçülmüştür.

## 3.2. Deneysel Yöntemler

### 3.2.1. N-Metakriloil-(L)-Sistein (MAC) Monomerinin Sentezi

Arsenik baskılanmış nanopartikül hazırlanması için fonksiyonel monomer olarak MAC seçilmiştir. MAC'ın sentezi için şu yöntem uygulanmıştır (denizli et al., 2003); 5.0 g L-sistein hidroklorür ve 0.2 g hidrokinon, 100 mL diklorometan içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan bu çözelti 0 °C'ye soğutulmuş ve 12.7 g trietilamin çözeltiye ilave edilmiştir. Metakriloil klorür (5.0 mL) yavaşça bu çözeltiye ilave edilmiş ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır. Kimyasal tepkime süresinin sonunda hidrokinon ve tepkimeye girmemiş metakriloil klorür %10'luk NaOH çözeltisiyle özütlenerek ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Ayrılan sıvı faz döner buharlaştırıcıda buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma sonucu elde edilen katı faz (MAC), eter-sikloheksan karışımı içinde kristallendirilmiş ve daha sonra etil alkolde çözülerek +4 °C'de muhafaza edilmiştir. Şekil 3.1' de MAC monomerinin sentezi gösterilmiştir.



Şekil 3.1: MAC monomerinin sentez reaksiyonu.

### 3.2.2. MAC-As Kompleksinin Hazırlanması

Moleküler baskılanmış polimerleri (MIP) sentezlemek için öncelikle değişik oranlarda MAC-As<sup>+3</sup> ve MAC-As<sup>+5</sup> kompleksleri oluşturulmuştur. MAC-As<sup>+3</sup>

kompleksleri oluşturmak için sodyum arsenit ( $\text{NaAsO}_2$ ) ve MAC- $\text{As}^{+5}$  kompleksleri oluşturmak için sodyum arsenat ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) tuzları kullanılmıştır.

Polimerizasyondan önce  $\text{NaAsO}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  tuzları ile fonksiyonel MAC monomerinin 1/1 mol (As/MAC), 1/2 mol (As/MAC) ve 2/1 mol (As/MAC) mol oranlarındaki kompleksleri hem  $\text{As}^{+3}$  hem de  $\text{As}^{+5}$  iyonları için ayrı ayrı oluşturulmuştur. Bu komplekslerden 1/2 mol (As/MAC) kompleksinin hazırlanması örnek olarak verilmiş ve diğer komplekslerde aynı şekilde hazırlanmıştır. 1/2 mol MAC-As komplekslerinin hazırlanması için 1.0 mmol  $\text{NaAsO}_2$  (0.129 g) ve 1.0 mmol  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.312g), 15 mL etil alkolde ayrı ayrı çözülmüştür. Bu karışımlara daha sonra 2.0 mmol katı MAC (0.380 g) yavaşça ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 3 saat süre ile manyetik karıştırıcıda sürekli olarak karıştırılmıştır. Oluşan metal-monomer kompleksleri çöktürülmüş, süzölmüş ve % 99'luk etil alkol (250 ml) çözeltisi ile yıkanarak vakum etüvünde 30 °C'da 24 saat süre ile kurutulmuştur. Bu yöntemle hem MAC- $\text{As}^{+3}$  hem de MAC- $\text{As}^{+5}$  kompleksleri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Hazırlanan MAC-As kompleksleri çizelge 3.1'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Değişen miktarlarda MAC monomeri ve Arsenik iyonları ile oluşturulan MAC-As kompleksleri.

Polimer kodu	$\text{As}^{+3}$ (mmol)	$\text{As}^{+5}$ (mmol)	MAC monomeri (mmol)
NIP-1	-	-	1
NIP-2	-	-	2
As-IIP-1	1	-	1
As-IIP-2	1	-	2
As-IIP-3	2	-	1
As-IIP-4	-	1	1
As-IIP-5	-	1	2
As-IIP-6	-	2	1

### 3.2.3. Arsenik Baskılanmış Nanopartiküllerin Sentezlenmesi

As-IIP nanopartiküller miniemülsiyon polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. MAC-As kompleksi ve (HEMA) monomerinin polimerizasyonu için modifiye edilmiş miniemülsiyon polimerizasyonu yönteminin uygulandığı Şekil 3.2. de gösterilmiştir. Polimerizasyon reçetesi Çizelge 3.2, de verildiği gibi şu şekildedir: İlk sulu fazı oluşturmak için; 0.375 g PVA, 57.7 mg SDS ve 46.9 mg NaHCO<sub>3</sub> 20 mL deiyonize (DI) suda çözünmüştür. İkinci bir sulu faz 0.2 g PVA ve 0.2 g SDS'nin 400 mL (DI) suda çözünmesiyle hazırlanmış olan dağıtma ortamıdır. Daha sonra 0.9 mL HEMA ve 4.2 mL çapraz bağlayıcı EGDMA organik fazı oluşturmak üzere karıştırılmıştır. Önceden hazırlanan MAC-As kompleksi bu organik faza eklenmiş ve ardından miniemülsiyon oluşturmak üzere manyetik karıştırıcıda 200 rpm karıştırma hızında 15 dakika karıştırılarak son karışımın homojenizasyonu sağlanmıştır. Bu karışım, 200 rpm karıştırma hızında 30 dakika karıştırılmış olan 400 mL'lik ikinci sulu faza (dağıtma ortamına) eklenmiştir. Elde edilen son karışım 500 mL'lik üç boyunlu cam balona aktararak, 500 rpm karıştırma hızında yavaşça karıştırılarak ısıtılmıştır. Polimerleşme öncesi karışımın sıcaklığı 40 °C'ye ulaştıktan sonra, reaksiyon ortamından 15 dakika azot gazı geçirilerek ortamdan oksijen gazı uzaklaştırılmıştır. 0.230 g NaHSO<sub>3</sub> ve 0.252 g APS reaksiyon ortamına eklenerek, bu koşullarda 24 saat polimerizasyona devam edilmiştir.

Çizelge 3.1 de görüldüğü gibi oluşturulan komplekslerden 8 adet nanopartikül sentezlenmiş olup sentezlenen bu nanopartiküllerin iki adetinde arsenik iyonları baskılanmamış ve bu polimerler NIP-1 ve NIP-2 olarak kodlanmıştır. NIP-1 ve NIP-2 polimerlerinde değişen miktarlarda MAC monomeri kullanılmıştır. Arsenik baskılanmış olan nanopartiküllerde ise As<sup>+3</sup> ve As<sup>+5</sup> iyonları için 3 farklı nanopartikül sentezlenmiş olup bu polimerlerde ise MAC monomeri miktarı sabit iken arsenik miktarı değiştirilmiş veya tersi olarak arsenik miktarı sabit iken MAC monomeri miktarı değiştirilerek 6 farklı nanopartikül sentezlenmiştir. Çizelge 3.3. de As-IIP nanopartiküllerin sentezlenme koşullarını göstermektedir.

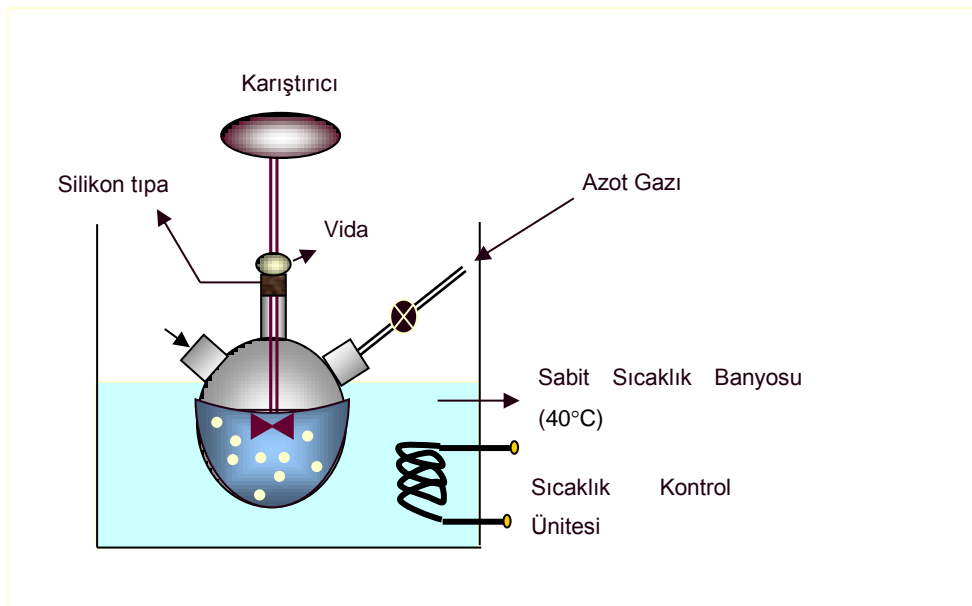


**Çizelge 3. 2:** Arsenik baskılanmış nanopartiküllerin hazırlanma reçetesi.

	SDS (mg)	PVA (mg)	NaHCO <sub>3</sub> (mg)	MAC- As (mg)	HEMA (ml)	EGDMA (ml)	NaHSO <sub>3</sub> (g)	APS (g)	DI su (mL)
Birinci sıvı faz	57.7	375	46.9	-	-	-	-	-	20
İkinci sıvı faz	200	200	-	-	-	-	-	-	400
Organik fazı	-	-	-	0.2	0.9	4.2	-	-	-
Polimerizasyon	-	-	-	-	-	-	0.230	0.252	-

**Çizelge 3.3:** Arsenik baskılanmış nanopartiküllerin polimerizasyon koşulları.

Polimerizasyon Koşulları	Reaktör hacmi	Karıştırma Hızı	Zaman	Sıcaklık
	500 mL	500 rpm	24 saat	40°C



**Şekil 3.2:** As-IIP nanopartiküllerin hazırlanmasında kullanılan miniemülsiyon polimerizasyon sisteminin şematik gösterimi.

Reaktörün soğutma işleminden sonra, sentezlenen nanopartiküller 30.000 rpm'de santrifüjlenip çöktürülerek ortamdan alınmıştır. Etanol-su (70% v/v) karışımı ile yıkanarak reaksiyona girmemiş monomerler ve SDS ve PVA gibi sürfektantlar ortamdan tamamen uzaklaştırılmıştır. Kalıp molekül arsenik baskılanmış nanopartiküllerden 0.05%lik tiyoüre içeren 0.01 M HNO<sub>3</sub> (pH:4.0) çözeltisi kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Kalıp molekülü polimerik yapıdan sökme işlemine polimerden arsenik iyonları tamamen uzaklaşınca kadar devam edilmiştir. Yıkama çözeltilerinden alınan örnekler atomik adsorpsiyon spektrofotometresi (GF-AAS) (Analyst 800/ Perkin Elmer, ABD) cihazında analiz edilerek polimerden ne kadar kalıp molekülü sökülebildiği belirlenmiştir. Sentezlenen polimerler yıkama işlemlerinden sonra liyofilize edilip kurutulduktan sonra oda koşullarında saklanmıştır.

### **3.2.4. Karakterizasyon Çalışmaları**

#### **3.2.4.1. FTIR ile Yapı Analizi**

MAC monomerinin ve As-MAC komplekslerinin, arsenik baskılanmış ve baskılanmamış nanopartiküllerin FTIR yapı analizleri FTIR 8000 Series, Shimadzu marka spektroskopi cihazı kullanılarak incelenmiştir (FTIR 8000 Series, Shimadzu, Shimadzu Corp., Japonya). Analizden önce monomer ve polimer örnekleri vakum etüvünde 24 saat kurutulmuştur. FTIR spektrumlarının elde edilmesi amacıyla, 2 mg örnek 98 mg KBr ile karıştırılarak havanda dövülmüş ve hidrolik preste 600 kg/cm<sup>2</sup> basınçta 10 dakika bekletilerek ince bir pelet haline getirilmiştir. Hazırlanan filmin 4000-400<sup>-1</sup> cm dalga sayısı aralığında FTIR spektrumu alınmıştır.

#### **3.2.4.2. Partikül Boyut ve Yük Analizi**

Zeta potansiyelinin büyüklüğü, koloidal sistemin kararlılığının bir göstergesidir. Eğer süspansiyondaki tüm parçacıklar büyük bir eksi ya da artı zeta potansiyeline sahip ise, birbirlerini itmeye meyillidirler ve böylece parçacıkların biraraya gelme eğilimleri bulunmayacaktır. Değerin düşürülmesi, parçacıkların biraraya gelmelerini

ve floküle olmalarına olanak sağlar. Flokülasyonun en yüksek değeri zeta potansiyeli sıfırken görülür. Partiküllerin zeta potansiyelinin azalması fiziksel kararsızlığı da beraberinde getirmektedir. Zeta potansiyelinin belirlenmesi ise, koloidal dispersiyonların saklama esnasındaki kararlılıklarının öngörülmesine olanak sağlamaktadır.

Bir süspansiyon içinde negatif zeta potansiyeline sahip bir partikül düşünelim. Eğer bu süspansiyona daha fazla alkali ilave edilirse, partiküller daha fazla negatif yüklenme eğilimine gösterirler. Eğer bu süspansiyona asit ilave edilirse, bir süre sonra yükün nötralize olacağı bir noktaya ulaşılabilecektir. Daha fazla asit ilavesi, pozitif yükün oluşmasına sebep olur. Bu nedenle bir zeta potansiyeline karşı çizilen pH eğrisi düşük pH değerlerinde artı, yüksek pH değerlerinde ise düşük ya da eksi değerde olacaktır. Eğrinin sıfır zeta potansiyelinden geçtiği bir nokta olması muhtemeldir. Bu noktaya izoelektrik nokta (İEN) denir ve pratik açıdan çok önemlidir. Bu nokta, normal olarak koloidal sistemin en az kararlı olduğu noktadır.

Sentezlenen As-IIP nanopartiküllerin boyut ve yüzey yük analizi, Nano Zetasizer (NanoS, Malvern Instruments, Londra, İngiltere) ile analiz edilmiştir. Zeta boyut ölçüm cihazının hücreğine 1 ml süspansiyon halindeki As-IIP nanopartiküller konulup, kapağı kapatılarak ölçüme hazır hale getirilmiş ve analiz sonrası sonuçlar değerlendirilmiştir.

### 3.2.4.3. Yüzey Alanı Hesaplanması

Sentezlenen As-IIP nanopartiküllerin yüzey alanı hesabında 1 ml süspansiyondaki partikül sayısını veren eşitlikten yararlanılmıştır. (**Eşitlik 3.1**).

$$N = 6 \times 10^{10} \times S / \pi \times \rho_s \times d^3 \quad (3.1)$$

Burada N, 1 ml süspansiyondaki nanopartikül sayısı; S % katı; d çap (nm);  $\rho_s$  polimer yoğunluğunu (g/ml) göstermektedir. Elde edilen bu verilerden yararlanarak aşağıdaki kürenin yüzey alanı eşitliği de kullanılıp, sentezlenen As-IIP nanopartiküllerinin spesifik yüzey alanı  $m^2/g$  cinsinden hesaplandı. (**Eşitlik 3.2**).

$$\text{Kürenin yüzey alanı} = 4 \times \pi \times r^2 \quad (3.2)$$

Burada  $\pi$ , 3.14; r, nanopartikül yarıçapını (m) göstermektedir.

#### **3.2.4.4. Elemental analiz İncelenmesi**

Sentezlenen As-IIP nanopartiküllerindeki MAC miktarının belirlenmesi için, elementel analiz yapılmıştır. 1 mg nanopartikül elementel analiz cihazının (Leco, CHNS-932, ABD) alüminyum hücreesine yerleştirilerek  $\pm 0.0001$  g duyarlılıkla tartılmıştır. Tartılan nanopartikül örneği cihaza konulmuştur ve yakma işlemi sonucunda örneğin karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O), azot (N) ve kükürt (S) oranları yüzde (%) olarak belirlenmiştir.

#### **3.2.4.5. Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi**

Sentezlenen As-IIP nanopartiküllerin hem boyutlarının hemde şekillerinin belirlenmesi amacıyla nanopartiküller atomik kuvvet mikroskopu (AFM), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve tünelleme elektron mikroskopu (TEM) ile analiz edilmiştir.

##### **3.2.4.5.1 AFM ile yüzey analizi**

Sentezlenen As-IIP nanopartiküller atomik kuvvet mikroskopu (AFM) kullanılarak hem boyut hem de şekil olarak karakterize edilmiştir. AFM çalışmalarında NIP-1 kodlu nanopartiküller kullanılmıştır. As-IIP nanopartiküllerin yüzeylerinin topografik görüntüleri atomik kuvvet mikroskopu kullanılarak elde edilmiştir (Nanomagnetics Instruments, Oxford, İngiltere). Yıkanmış örnekler mika yüzeyler üzerine damlatılarak azot atmosferinde ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Mika yüzeyler  $45^\circ$  açığa ayarlanıp partiküllerin onlara farklı şiddetlerde tutunmaları sağlanmıştır. Mika yüzeyler üzerindeki örneklerin "Yarı değen" modda taramaları yapılarak, AFM görüntüleri elde edilmiştir.

##### **3.2.4.5.2. SEM ile yüzey analizi**

As-IIP nanopartiküllerin yüzey ve yığın yapısı taramalı elektron mikroskopu (SEM) (JEOL, JEM 1200 EX, Tokyo, Japonya) ile incelenmiştir. SEM öncesi As-IIP nanopartiküller ilk olarak  $-20^\circ\text{C}$ 'de dondurulmuş ve liyofilizatörde (Chris Alpha 1-2 LD plus, M Christ GmbH, Almanya) kurutulmuştur. Liyofilizatörden alınan

nanopartikül örneği SEM fotoğraflarının alınması amacı ile iletken bir yapıştırıcı ile SEM örnek plakası üzerine tutturulmuştur. Daha sonra örnek yüzeyi vakum altında 50 Å kalınlığında metalik altın ile kaplanarak yüzey iletken hale getirilmiş ve çeşitli büyütme oranlarında fotoğrafları çekilmiştir.

### **3.2.4.5.3 TEM ile yüzey analizi**

As-IIP nanopartiküllerin yüzey morfolojisinin ve boyutlarının belirlenmesi için kullanılan başka bir yöntem de TEM analizidir. Süspansiyon halindeki örnekler karbon kaplı bakır grid üzerine damlatılmış ve açık havada kurutulmuştur. 200 kV'ta TEM cihazında (FEI, Tecnai G2 F30, Oregon, USA) 35000 X büyütme oranı ile fotoğraflanmıştır.

### **3.2.5. Sulu Çözeltiden As<sup>+3</sup> ve As<sup>+5</sup> iyonlarının Adsorpsiyonu**

Sulu çözeltilerden arsenik iyonlarının adsorpsiyonu, NIP-1 ve NIP-2, As<sup>3+</sup>-IIP-1, As<sup>3+</sup>-IIP-2, As<sup>3+</sup>-IIP-3, As<sup>5+</sup>-IIP-4, As<sup>5+</sup>-IIP-5 ve As<sup>5+</sup>-IIP-6 nanopartikülleri kullanılarak çalışılmıştır. Deneysel çalışmalardan önce As<sup>+3</sup> ve As<sup>+5</sup> iyonlarını içeren 500 mg/L derişimlerde 250 mL'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır. Stok çözeltiler 10'ar kat seyreltmeler ile deneysel çalışmalar için belirlediğimiz derişime 5 mg/L'ye seyreltilmiştir.

Sentezlenen As-IIP nanopartiküller süspansiyon halinde dondurulup liyofilizasyon cihazında kurutulmuştur. Kurutulan nanopartiküller tartılarak miktarları belirlenmiş ve daha sonra 25 mL de iyonize su içerisinde sonike edilip tekrar dağıtılarak süspansiyon haline getirilmiştir. Böylelikle homojen nanopartikül çözeltileri hazırlanarak deneysel çalışmalarda kullanılacak nanopartiküllerin kütleli miktarları belirlenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmaları 8 farklı nanopartikül (NIP-1 ve NIP-2, As<sup>3+</sup>-IIP-1, As<sup>3+</sup>-IIP-2, As<sup>3+</sup>-IIP-3, As<sup>5+</sup>-IIP-4, As<sup>5+</sup>-IIP-5 ve As<sup>5+</sup>-IIP-6) için ayrı ayrı yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 20 mL'lik hacim, 5 mg/L'lik derişimlerde manyetik karıştırma cihazında 250 rpm'de 2 saat etkileştirilerek kesikli sistemde yapılmıştır. 5 mg/L arsenik derişimine sahip çözeltilerin pH'ları 0.01 M'lık derişime sahip HNO<sub>3</sub> ve NaOH çözeltileri kullanılarak dijital pH metre cihazı yardımı ile istenen pH'ya ayarlanmıştır.

Adsorpsiyon kapasitesine, başlangıç arsenik derişiminin, ortamın pH'sının, sıcaklığın ve adsorpsiyon süresinin etkileri incelenmiştir. Başlangıç arsenik derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, arsenik derişimi 0.05-30 mg/L arasında değiştirilerek, pH'nın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, pH 4.0 ve 9.0 arasında, sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi 4.0 ve 40 °C arasında değiştirilerek incelenmiştir.

As-IIP nanopartiküller ile etkileşmeden önce ve sonraki arsenik derişimleri belirlenerek, nanopartiküllere adsoplanan arsenik adsorpsiyon miktarı hesaplanmıştır (**Eşitlik 3.3**).

$$Q=[(C_0-C)V]/m \quad (3.3)$$

Burada, Q nanopartikül birim ağırlığı üzerine adsorplanan arsenik iyonu miktarını ( $\mu\text{g/g}$ );  $C_0$  ve  $C$  sırasıyla başlangıç ve son arsenik derişimlerini (mg);  $V$  çözelti hacmini (mL) ve  $m$  ise As-IIP ve NIP nanopartikül ağırlığını (g) olarak ifade etmektedir.

Sulu çözeltilerdeki arsenik derişimleri grafit fırın atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GF-AAS) ile tayin edilmiştir (Analyst 800, Perkin Elmer, ABD). Döteryum zemin düzeltmesi yapılmıştır ve spektral slit genişliği 0.7 nm'dir. Çalışma akımı/dalga boyu 10 mA/193.7 nm'dir. Cihazın duyarlılığı periyodik olarak standart Arsenik çözeltisi ile kontrol edilmiştir. Deneyler en az üç kez tekrar edilmiştir. Güven aralığı % 95 alınmıştır. Her bir veri seti için ortalama değerler ve standart sapmayı hesaplamak üzere standart istatistiksel yöntemler uygulanmıştır. Tanık değerden farkedirilebilen sinyale karşılık gelen derişim, yöntemin tespit edebildiği en düşük derişimdir. Bir analitik yöntem, ne kadar düşük derişimi tespit edebiliyorsa o kadar yeterli görünmektedir. Arsenik tayininde gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ), sırasıyla **Eşitlik 3.4 ve 3.5** ile hesaplanmıştır.

Tespit sınırı, LOD,

$$\text{LOD} = y_B + 3 s_B \quad (3.4)$$

Burada  $y_B$ , tanığın sinyali ve  $s_B$ , tanığın standard sapmasıdır.

Kantitatif yorum sınırı, LOQ,

$$\text{LOQ} = y_B + 10 s_B \quad (3.5)$$

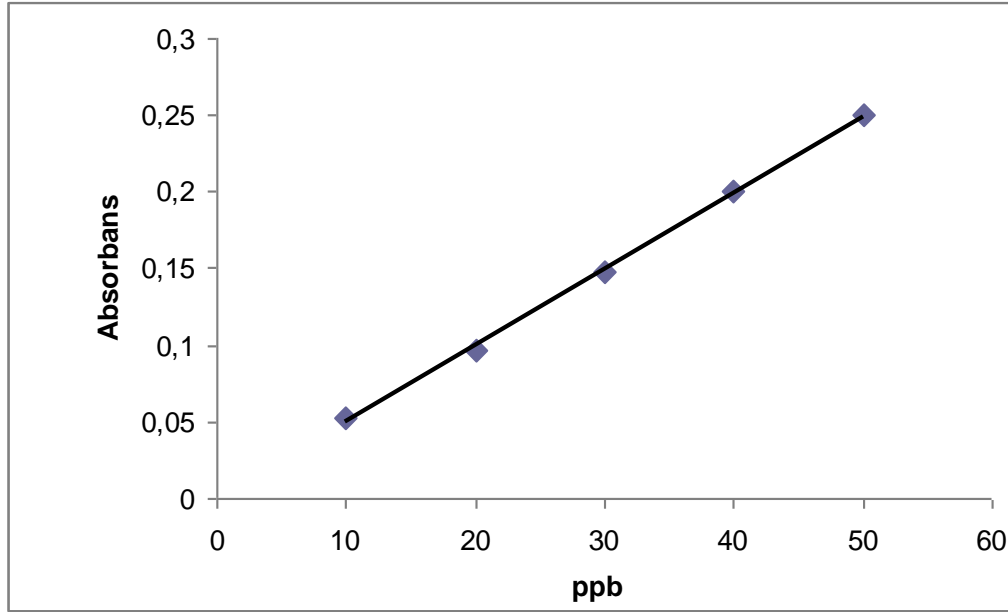
Tanık değer olarak kalibrasyonun kesim noktası ve  $s_B$  olarak kalibrasyona ait artık standard sapma kullanılmaktadır. Arsenik iyonlarına ait kalibrasyon verileri Çizelge 3.4'de ve kalibrasyon grafiği Şekil 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Arsenik iyonlarına ait kalibrasyon verileri.

İyon	Kalibrasyon verileri		
As	$y = (0.005 \pm 8.33 \times 10^{-5})C - (8.00 \times 10^{-4} \pm 2.76 \times 10^{-3})$		N = 5
	$R^2 = 0.999$	SD = 0.00263	$S_{x_0}^* = 0.526$
	CV** = % 1.75	LOD = 1.57 µg/L	LOQ = 5.26 µg/L

\*  $S_{x_0}$  = Yöntemin standart sapması

\*\* CV = varyasyon katsayısı



Şekil 3.3. Arsenik iyonuna ait kalibrasyon grafiği.

Adsorplanan Arsenik miktarının belirlenmesi için 10 µg/L, 20 µg/L, 30 µg/L, 40 µg/L ve 50 µg/L derişimlere sahip standart çözeltiler hazırlanmıştır ve bu standart çözeltiler ile kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

### 3.2.6. Seçicilik Çalışmaları

As-IIP nanopartiküllerin seçiciliğini göstermek üzere yarışmalı adsorpsiyon deneyleri sulu çözeltide gerçekleştirilmiştir. Yarışmacı anyon olarak  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  kullanılmıştır. Yarışmacı anyon karışımlarına,  $\text{AsO}_2^-$  ve  $\text{HAsO}_4^-$  oksianyonları eklenmiştir.  $\text{As}^{+3}$ -IIP,  $\text{As}^{+5}$ -IIP ve NIP nanopartiküller için üç set halinde gerçekleştirilen seçicilik deneylerinde, 5 mg/L derişimde anyon karışımı içeren çözeltiler ile (toplam hacim: 100 mL), 2 saat boyunca 250 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Adsorpsiyon sonunda çözeltideki anyonların derişimi Ion-LC ile (Dionex, ICS-1000, Dionex Corporation, ABD) ile  $\text{HAsO}_4^-$  ve  $\text{AsO}_2^-$  oksianyonları ICP-MS cihazı (Thermo Elemental X7, Thermo Elemental, Winsford, UK) ile tayin edilmiştir.

$\text{HAsO}_4^-$  ve  $\text{AsO}_2^-$  oksianyonlarının sırasıyla,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  anyonlarına göre dağılım ve seçicilik katsayıları aşağıdaki eşitliğe göre belirlenmiştir:



$$K_d = [(C_i - C_f) / C_f] \cdot V/m \quad (3.6)$$

Yukarıdaki eşitlikte,  $K_d$  dağılma katsayısını;  $C_i$  ve  $C_f$  anyon ve oksianyonların başlangıç ve sonuç derişimlerini (mg/L),  $V$  kullanılan çözelti hacmini (mL) ve  $m$  ise kullanılan nanopartiküllerin ağırlığını (g) ifade etmektedir.

Yarışmacı anyonlar varlığında bir oksianyonun bağlanması için seçicilik katsayısı **Eşitlik 3.7'** ye göre denge bağlanma verilerinden elde edilir.

$$k = k_{\text{kalıp}}/k_{\text{yarışmacı}} \quad (3.7)$$

As-IIP ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının kontrol olarak ifade edilen NIP adsorpsiyon çalışmalarına oranı, As-IIP'nin bağıl seçicilik katsayısı hakkında yorum yapılmasına olanak verir. Bağıl seçicilik katsayısı ise **Eşitlik 3.8;**

$$k' = k_{\text{baskılanmış}}/k_{\text{kontrol}} \quad (3.8)$$

ile ifade edilir.

### 3.2.7. Çevre Suyu Örneği ile Çalışma

Ankara yakınlarındaki bir sanayi tesisinden alınan çevre suyu örneği, sırasıyla seyreltilmiş nitrik asit ve deiyonize su ile temizlenmiş bir şişeye toplanmıştır. Kullanıma kadar +4 °C' de muhafaza edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarından önce su örneği 0.2 µm'lik filtreden süzülerek pH değeri 5.0' a ayarlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları için 100 mL'lik kısmı alınarak, As-IIP nanopartikül ile oda sıcaklığında 2

saat süre ile 250 rpm karıştırma hızında manyetik karıştırıcıda, muamele edilmiştir. Adsorpsiyon süresi başında ve sonunda, numune alınarak ICP-MS cihazına iyon analizi yapılmak üzere verilmiştir.

### 3.2.8. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

As-IIP nanopartiküllere adsorplanan arsenik iyonlarının desorpsiyonu için 0.05%lik tiyoüre içeren 0.01 M HNO<sub>3</sub> (pH:4.0) çözeltisi, desorpsiyon ajanı olarak kullanılmıştır. Desorpsiyon işlemine başlamadan önce As-IIP nanopartiküllere, safsızlıklar ve diğer bağlanmamış kalıntıları uzaklaştırmak amacıyla önce 30.000rpm de 2 saat santrifüj edilip çöktürülmüştür. Bu koşullarda, As-IIP nanopartiküller 100 mL desorpsiyon çözeltisi ile 2 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda desorbe edilmiştir. Desorpsiyon işleminden sonra nanopartiküller tekrar kullanılabilmesi için deiyonize su ile yıkanmıştır ve santrifüjlenmişlerdir. As-IIP nanopartiküllerin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi aynı nanopartiküller santrifüj edilip kullanılarak en az 10 kez tekrar edilmiştir. As-IIP nanopartiküllerin desorpsiyon oranı, nanopartiküllere adsorplanan ve desorplanan arsenik miktarından, **Eşitlik 3.9**;

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{\text{Desorpsiyon ortamına salınan As}}{\text{Adsorplanan As}} \times 100 \quad (3.9)$$

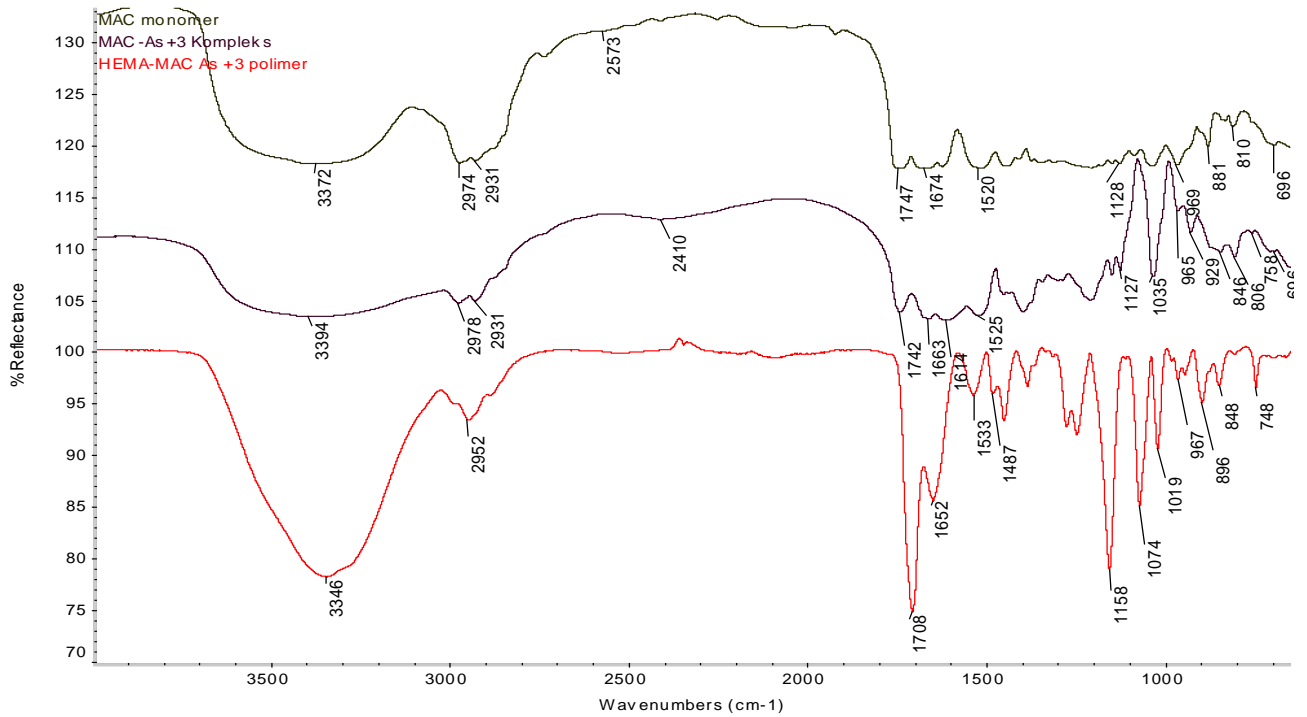
ile hesaplanmıştır.

## 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

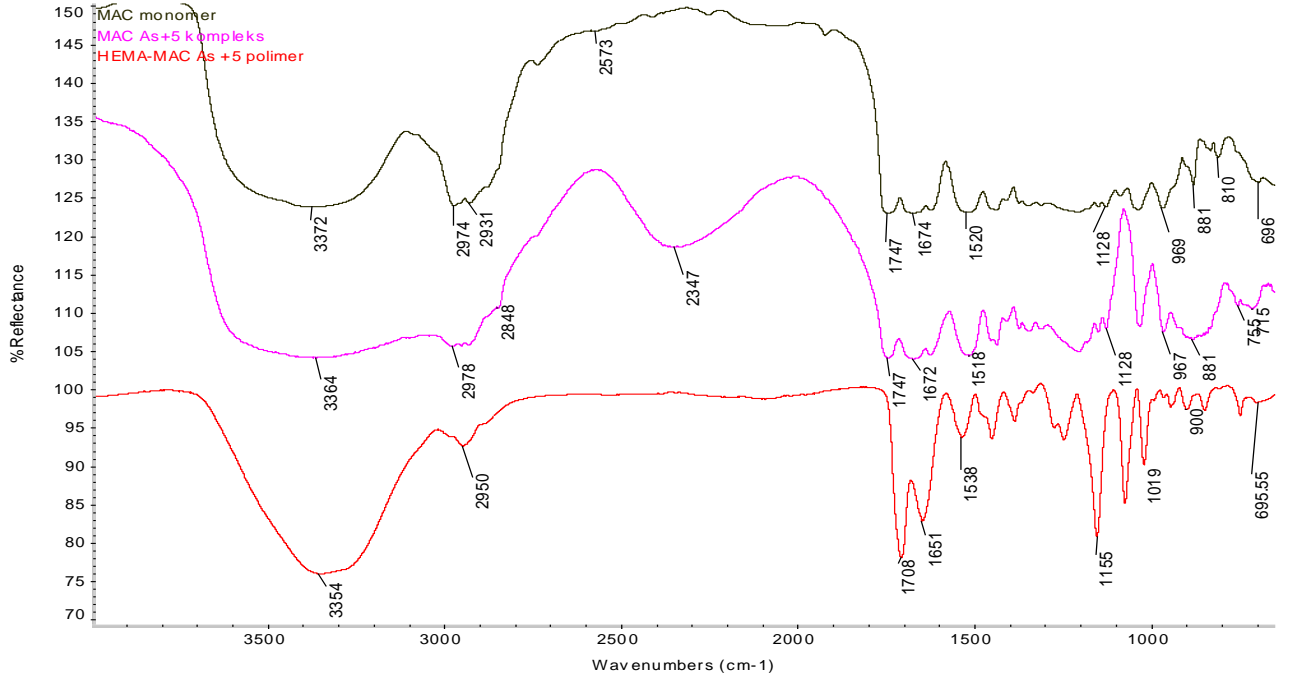
### 4.1. Karakterizasyon Çalışmaları

#### 4.1.1. FTIR ile Yapı Analizi

Şekil 4.1, sırasıyla, MAC monomerinin, MAC-As kompleksinin ve arsenik baskılanmış nanopartiküllerin (MAC, MAC-As, As<sup>+3</sup>-IIP) FTIR spektrumlarını göstermektedir. As<sup>+3</sup>-IIP nanopartikül FTIR spektrumu, 3372 cm<sup>-1</sup> civarında karakteristik hidrojen bağlı alkol, O-H, gerilme bandı, 1708 cm<sup>-1</sup>'de karbonil bandı, 2952 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H bandı, 1652 cm<sup>-1</sup> ve 1533 cm<sup>-1</sup>'de sırasıyla amid I ve amid II bantları bulunmaktadır.



Şekil 4.1. MAC monomeri, MAC-As<sup>+3</sup> kompleksi ve As<sup>+3</sup>-IIP nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.2: MAC monomer, MAC-As<sup>+5</sup> kompleksi ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.2. de As<sup>+5</sup>-IIP nanopartikülün FTIR spektrumu, 3354 cm<sup>-1</sup> civarında karakteristik hidrojen bağlı alkol, O-H, gerilme bandı, 1708 cm<sup>-1</sup>'de karbonil bandı, 2950 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H bandı, 1651 cm<sup>-1</sup> ve 1538 cm<sup>-1</sup>'de sırasıyla amid I ve amid II bantları bulunmaktadır. Sentezlenen nanopartiküllerin FTIR spektrumlarında görüldüğü gibi polimerik yapıda bulunan pikler monomerdeki ve kompleksdeki piklere göre daha şiddetli keskindir. MAC monomerine ait olan 1019 cm<sup>-1</sup> ve 967 cm<sup>-1</sup> daki piklerin varlığı polimerik yapıya MAC monomerinin başarı ile girdiğinin göstergesidir.

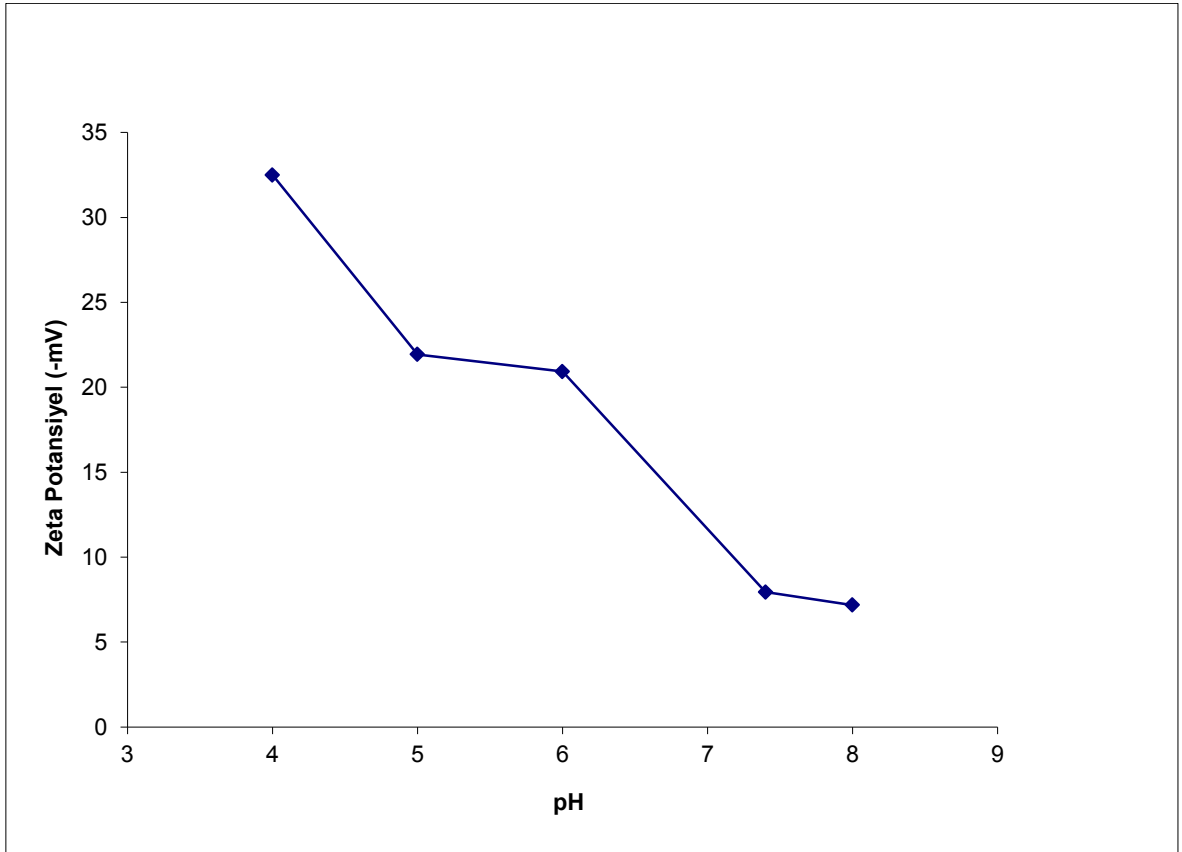
#### 4.1.2. Partikül Boyut ve Yük analizi

Zeta boyut değerlerine göre sentezlenen nanopartiküllerin ortalama 100 nm çapında ve eş boyut aralığına sahip olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen As<sup>+3</sup>-IIP, As<sup>+5</sup>-IIP ve NIP nanopartiküllerin boyut analizleri nanopartiküller sentezlendikten ve yıkandıktan sonra süspansiyon halindeki çözeltileri hazırlanarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.1: Sentezlenen As<sup>+3</sup>-IIP, As<sup>+5</sup>-IIP ve NIP nanopartiküllerin boyut değerleri.

Partikül Boyutları (nm)							
NIP-1	NIP-2	As <sup>+3</sup> -IIP-1	As <sup>+3</sup> -IIP-2	As <sup>+3</sup> -IIP-3	As <sup>+5</sup> -IIP-4	As <sup>+5</sup> -IIP-5	As <sup>+5</sup> -IIP-6
103	114	96	87	159	118	80	135

Sentezlenen nanopartiküllerin zeta potansiyel değerleri nanopartiküllerin zamanla topaklaşabilme özellikleri, bir başka deyişle çözelti kararlılıkları hakkında bilgi vermektedir. Zeta potansiyel ölçümleri için nanopartiküllerin değişen pH'lardaki çözeltileri hazırlanmıştır. Analizde NIP-1 kodlu nanopartikülleri kullanılmıştır. Kullanılan tamponlar 10 mM asetat (pH:4.0-5.0) ve fosfat (pH:6.0-8.0) tamponlarıdır. Sentezlenen nanopartiküllerin –mV değerlerinde zeta potansiyele sahip oldukları gözlenmiştir (Şekil 4.8).



**Şekil 4.3:.** NIP-1 nanopartiküllerin zeta potansiyel grafiği.

#### 4.1.3. Nanopartiküllerin Yüzey Alanlarının Hesaplanması

Sentezlenen  $As^{+3}$ -IIP,  $As^{+5}$ -IIP ve NIP nanopartiküllerin spesifik yüzey alanları hesaplanarak Çizelge 4.2. oluşturulmuştur. Bulunan bu geniş yüzey alanı, düşük kütle transfer sınırlamaları oluşturduğundan dolayı; nanopartiküllerin oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ulaşabilmelerini sağlayabilmektedir. Aynı zamanda bu yüksek yüzey alanı sayesinde, ortamdaki arsenik iyonlarının adsorpsiyonu çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen As-IIP ve NIP nanopartiküllerin yüzey alanları

Nanopartiküllerin yüzey alanları								
polimerler	NIP-1	NIP-2	$As^{+3}$ -IIP-1	$As^{+3}$ -IIP-2	$As^{+3}$ -IIP-3	$As^{+5}$ -IIP-4	$As^{+5}$ -IIP-5	$As^{+5}$ -IIP-6
Yüzey alanı ( $m^2/g$ )	977.04	745.8	1046.23	1175.38	682.61	834.96	1294.57	702.05

#### 4.1.4. Elementel Analiz çalışmaları

Elementel analiz ile kükürt (S) stokiyometrisinden faydalanılarak sentezlenen  $As^{+3}$ -IIP,  $As^{+5}$ -IIP ve NIP nanopartiküllerin yapısına katılan MAC miktarı değerleri Çizelge 4.3.' de verilmiştir. HEMA ve diğer polimerizasyon bileşenlerinin kükürt içermediği not edilmelidir. Elementel analizle belirlenen kükürt miktarı polimer yapısına katılan MAC gruplarından kaynaklanmaktadır. Nanopartiküllerdeki kükürt miktarlarındaki değişim polimerik yapıya giren As-MAC kompleksi ile alakalıdır. Nanopartikülleri sentezlemek için oluşturulan değişik miktarlardaki kükürtden dolayı polimerik yapıda da farklı oranlarda kükürt ölçülmüştür.

Çizelge 4.3. As-IIP ve NIP nanopartiküllerinin elementel analiz sonuçları.

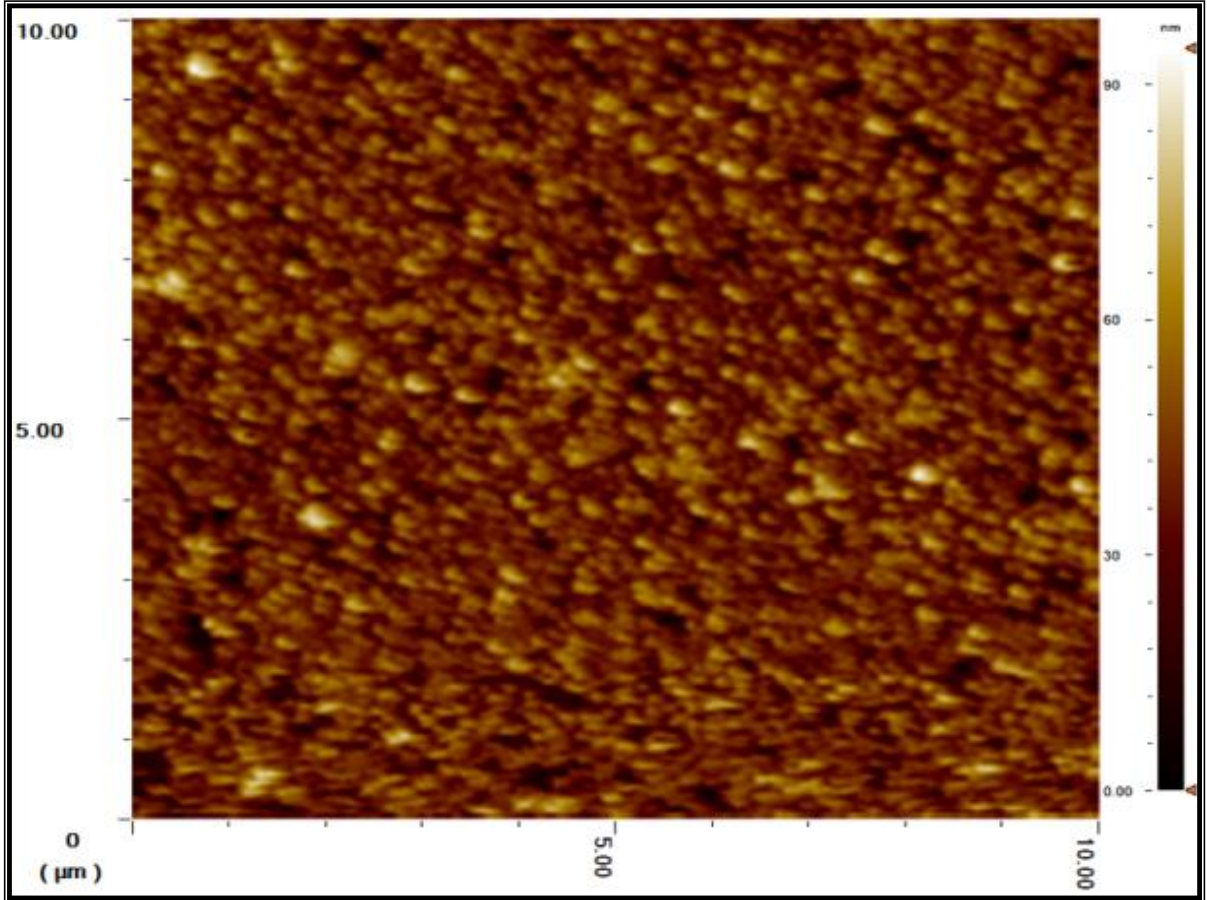
POLİMER	%N	%C	%H	%S
<b>NIP1</b>	0.24	57.03	7.37	0.49
<b>NIP2</b>	0.28	59.7	7.63	0.62
<b><math>As^{+3}</math>-IIP-1</b>	0.27	58.43	6.88	0.42

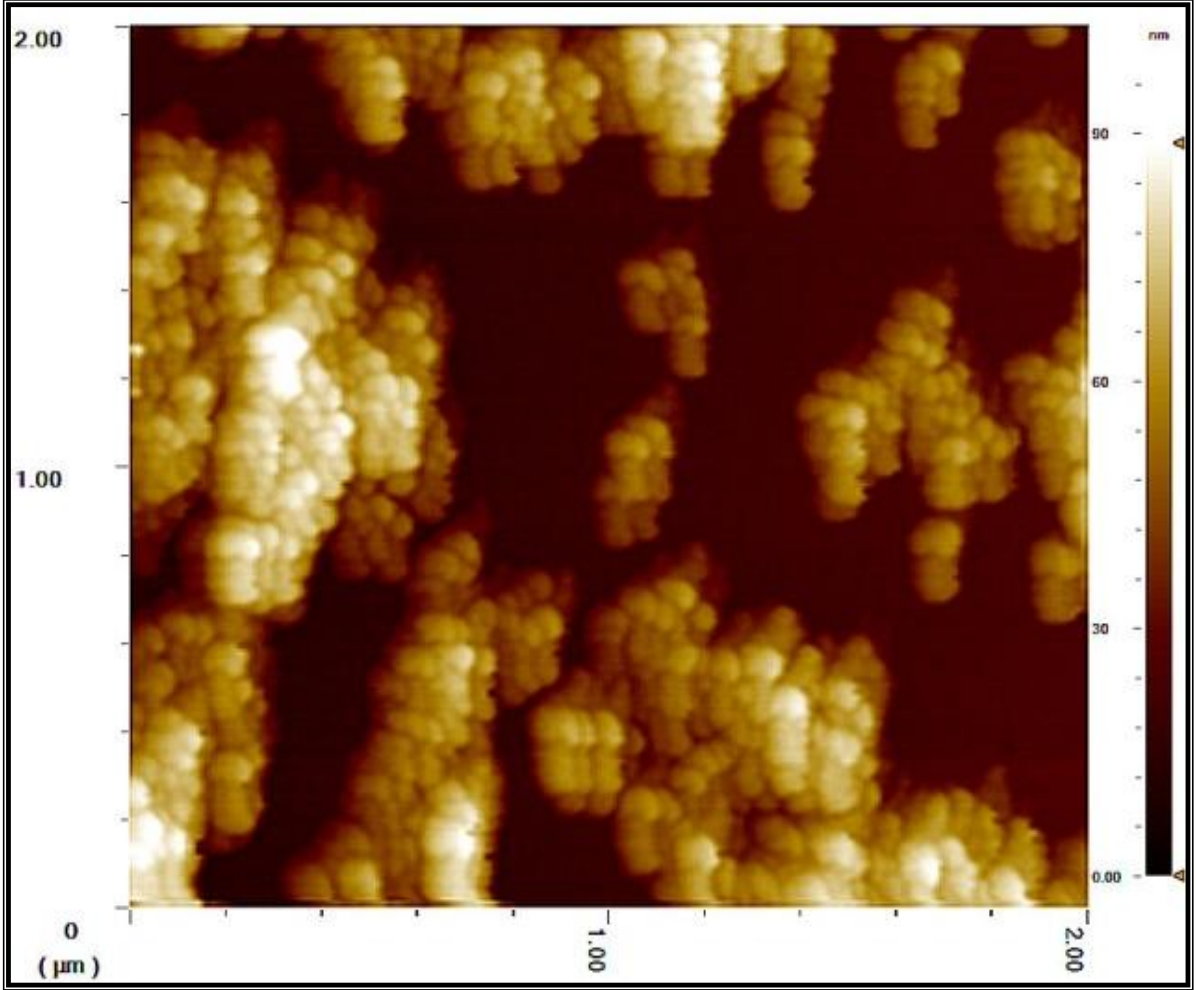
<b>As<sup>+3</sup>-IIP-2</b>	0.28	57.74	6.79	0.63
<b>As<sup>+3</sup>-IIP-3</b>	0.28	58.39	7.25	0.44
<b>As<sup>+5</sup>-IIP-4</b>	0.26	57.97	6.81	0.4
<b>As<sup>+5</sup>-IIP-5</b>	0.28	55.97	6.63	0.56
<b>As<sup>+5</sup>-IIP-6</b>	0.25	57.73	6.1	0.43

#### 4.1.5. Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

##### 4.1.5.1. AFM yüzey analizi

Sentezlenen nanopartiküllerin AFM görüntüleri (2 µm X 2µm) bir alandaki nanopartiküller taranarak elde edilmiştir. AFM analizlerinde NIP-2 kodlu nanopartiküller kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin safsızlıkların yıkanması işlemlerinde santrifüj kullanılmasından dolayı küçük agregasyonlar oluşsa da nanopartiküllerin düzgün, küresel, eş boyutlu ve nanopartikülün maximum 100 nm boyutlarında oldukları gözlemlenmiştir (Şekil 4.4.)



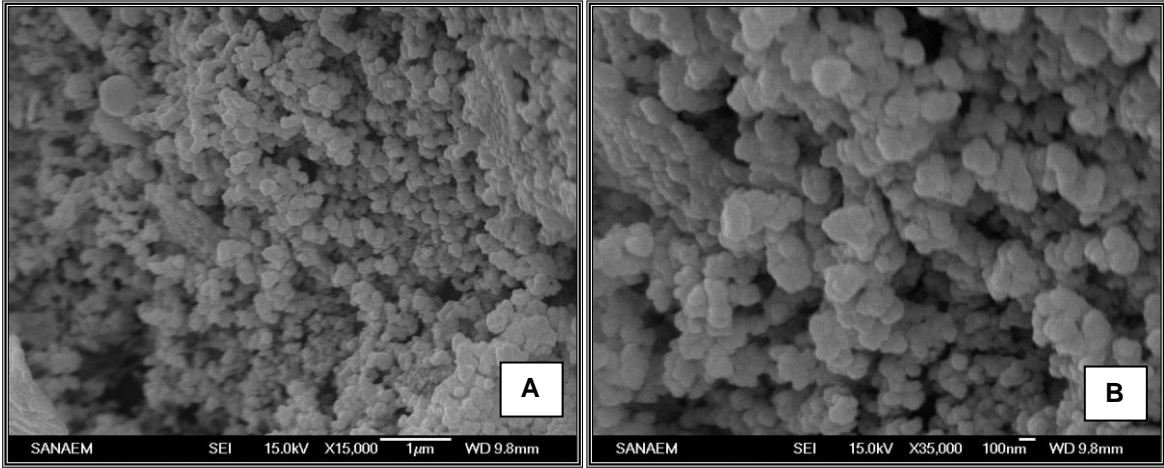


**Şekil 4.4:** Sentezlenen As-IIP nanopartiküllerin AFM görüntüleri.

#### **4.1.5.2. SEM ile Yüzey Analizi**

As-IIP nanopartiküllerin yüzey morfolojisi taramalı elektron fotoğraflarıyla incelenmiştir. SEM analizlerinde  $As^{+3}$ -IIP-3 koduna sahip nanopartiküller kullanılmıştır. Kuru haldeki As-IIP nanopartiküllerin çekilen bu SEM fotoğraflarından; nanopartiküllerin küresel şekilde oldukları görülmektedir(Şekil 4.5.). SEM görüntülerinden nanopartiküllerin ortalama boyutlarının 100 nm civarlarında olduğu görülmektedir.

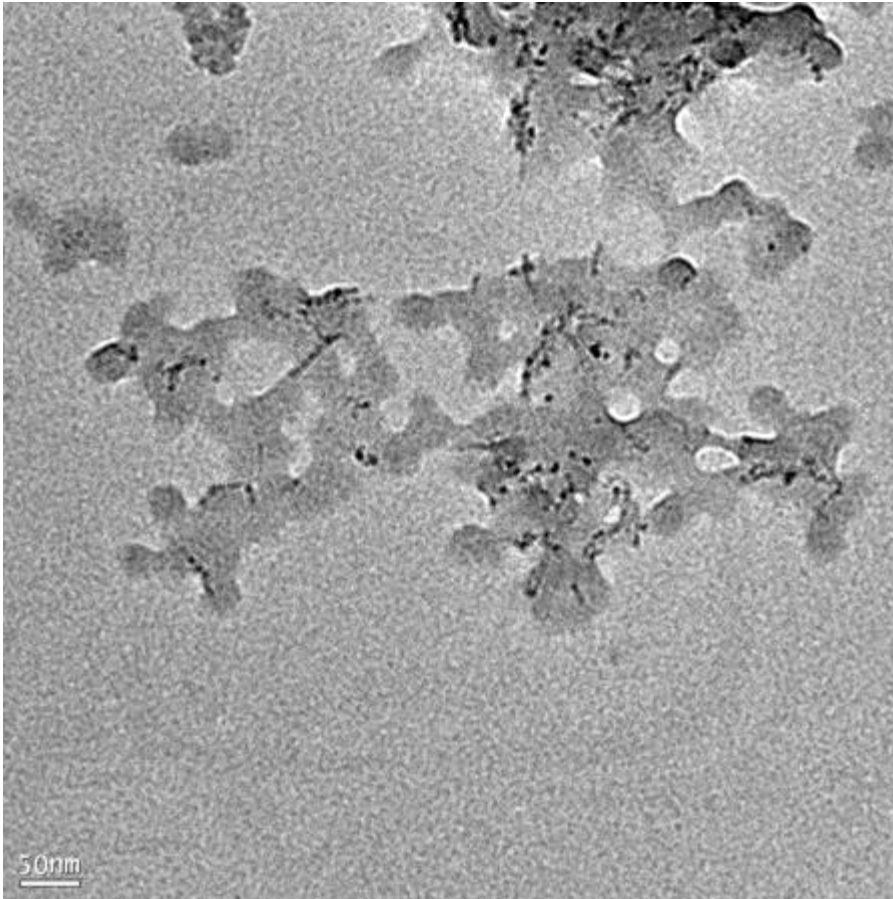




Şekil 4.5. As-IIP nanopartiküllerin SEM fotoğrafları

#### 4.1.5.3. TEM ile Yüzey Analizi

Şekil 4.11' de As-IIP nanopartiküllerin TEM fotoğrafı görülmektedir.



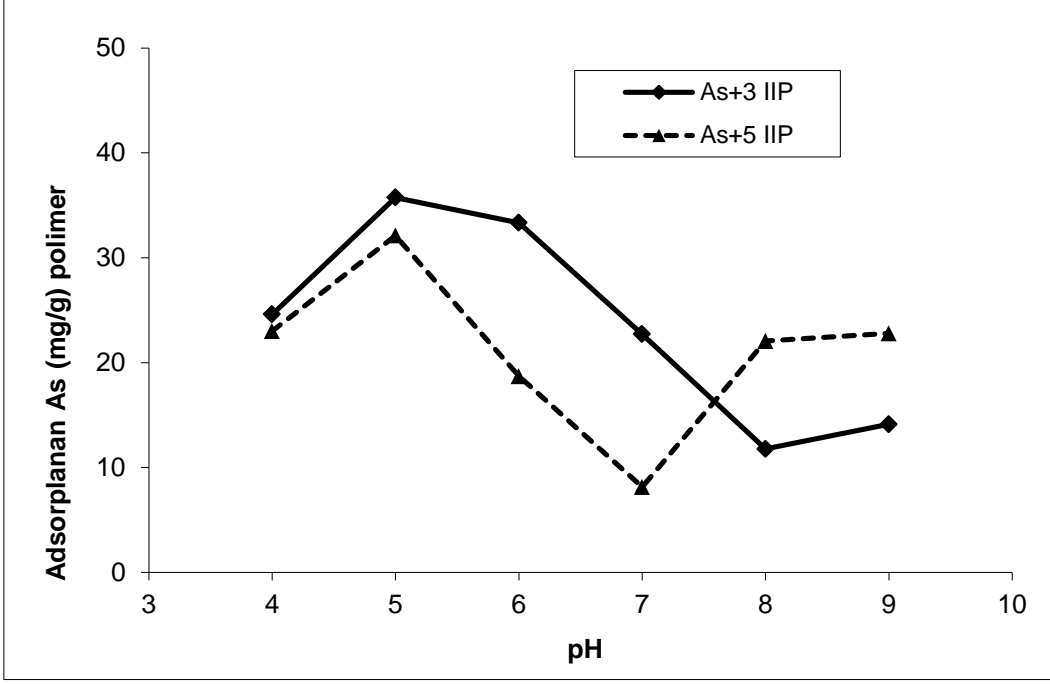
Şekil 4.6. As-IIP nanopartiküllerin TEM fotoğrafı

TEM görüntüsü sentezlenen nanopartiküllerin küresel olduğunu göstermektedir. Sentezlenen nanopartiküllerin TEM analizlerinde 80.0 nm boyutlarına sahip  $As^{+5}$ -IIP-5 nanopartikülleri kullanılmıştır. TEM fotoğrafında nanopartiküllerin boyutlarının ortalama 50.0-60.0nm olduğu görülmektedir. Yapılan değişik analizlerden farklı değerlerdeki sonuçlar şu şekilde izah edilebilir; Zeta sizer cihazı ile yapılan boyut analizinde partiküller su içerisinde süspansiyon halinde ve şişmiş halde iken TEM analizinde kurutulmuş partiküllerin analizi yapılmaktadır. Yani partiküller kurutulunca partiküllerinde çapları küçülmüştür. Bu görüntüler yüksek çözünürlüklü TEM cihazından alınmış olmasına rağmen inorganik madde içermemesi nedeniyle görüntülerde çok ciddi kontrast sağlanamamıştır ancak nanopartiküllerin küresel şekilde olduğu açıkça görülmektedir.

## **4.2. Sulu Çözeltilerden Arsenik iyonlarının Adsorpsiyonu**

### **4.2.1. pH' nın Etkisi**

Şekil 4.7 farklı pH değerlerinde  $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküllere ait arsenik adsorpsiyonunu göstermektedir. Adsorpsiyon çalışmalarında  $As^{+3}$ -IIP-1 ve  $As^{+5}$ -IIP-4 kodlu polimerler kullanılmıştır. As-IIP nanopartiküllerden sentezlendikten sonra baskılanan As iyonlarının polimerik yapıdan ekstrakte edilmesinde en yüksek verim bu iki partikülde gözlemlenmiş ve bu nedenle bu partiküller adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. pH taraması deneylerinde ve diğer adsorpsiyon çalışmaları deneyleri 0.5mg/L derişimine sahip  $As^{+3}$  ve  $As^{+5}$  çözeltileri ile gerçekleştirilmiş ve ayrıca 0,1 M  $HNO_3$  ve 0,1 M  $NaOH$  çözeltileri kullanılarak çözeltilinin pH'ları istenen değere ayarlanmıştır. Bu pH aralığında,  $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküller için maksimum adsorpsiyon miktarı, sırasıyla 35.74 mg  $As^{+3}$ /g kuru nanopartikül ve 32.11 mg  $As^{+5}$ /g kuru nanopartiküldür pH 5.0' da olarak gerçekleşmiştir. Metal iyonlarının sulardan adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasında pH çok önemlidir. Çünkü özellikle arsenik iyonlarında olduğu gibi değişen pH'a göre iyonun su içerisindeki yükü de değişmektedir. Mesela  $As^{+3}$  iyonları asidik pH'da yüksüzken bazik pH'larda negatif yüklenmektedir ve dolayısı ile adsorbentle olan etkileşimi de değişmektedir. Ayrıca adsorbentin de yüzey yükü pH'a bağlı olarak değişmektedir. Şekil 4.7 de görüldüğü gibi adsorpsiyon doğal su pH'ına yakın olan pH'larda pH 5.0-6.0 da gerçekleşmektedir.

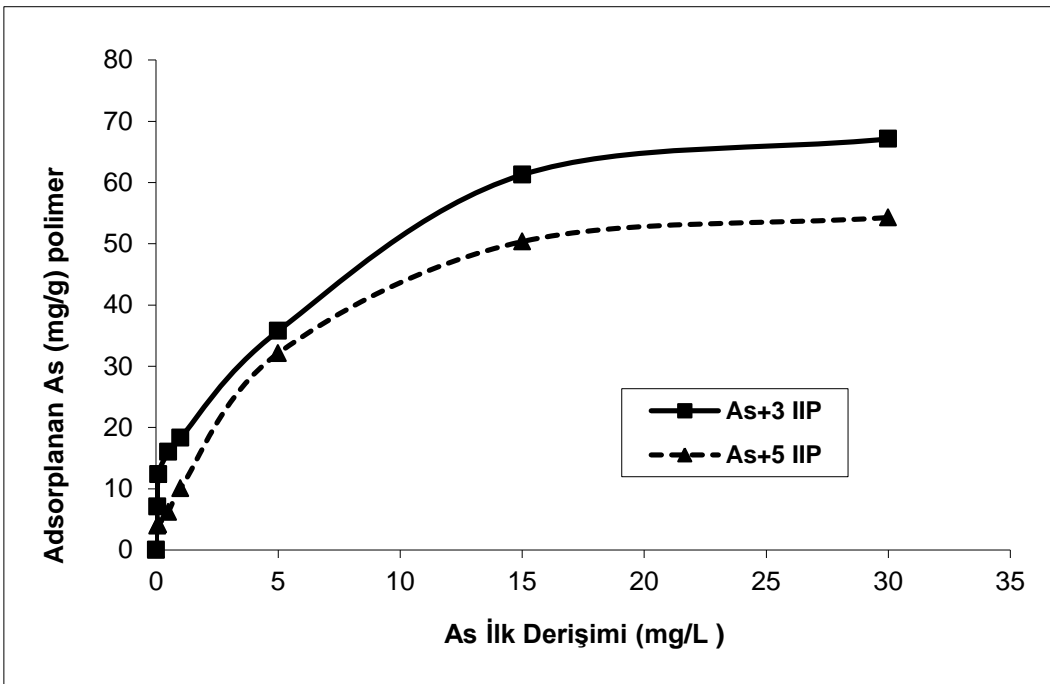


Şekil 4.7. pH'nın As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküle arsenik adsorpsiyonuna etkisi. Deneysel koşullar; Arsenik derişimi: 5.0 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, T: 25°C, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru nanopartikülün ağırlığı ( As<sup>+3</sup>-IIP: 0.0012 g ve As<sup>+5</sup>-IIP: 0.00105 g )

As<sup>+3</sup>-IIP nanopartikülünün ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartikülünün pH 5.0'da maksimum değere ulaşması şu şekilde açıklanabilir: As-IIP nanopartiküllerindeki MAC monomerinin SH grupları, daha önce de ifade edildiği gibi, arsenit/arsenat iyonları ile etkileşime girmektedir. Polimerdeki sistein amino asidinin izoelektrik noktası pI:4.9' dur. Yani polimerik yapı pI'nın üzerindeki pH'larda negatif yüklü, altındaki pH' larda pozitif yüklüdür. Deneysel sonuçlarda da beklenildiği gibi yapı pH 5.0 'den sonra negatif yüklendikçe negatif yüklü arsenat (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>) ve düşük pH'larda yüksüzken artan pH'ya bağlı olarak çözeltideki negatif yüklü arsenit (H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>) iyonları derişimi artmaya başlamakta ve polimerin arsenit iyonları ile elektrostatik etkileşimleri azalmaktadır. Şekil.4.7' de pH 5.0'e kadar adsorpsiyon artarken pH 5.0 den sonra azalması bu şekilde açıklanabilir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlara göre, Arsenik adsorpsiyon çalışmalarının çözelti pH'sı, As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküller için pH 5.0' da tutulmuştur.

#### 4.2.2. Başlangıç Derişiminin Etkisi

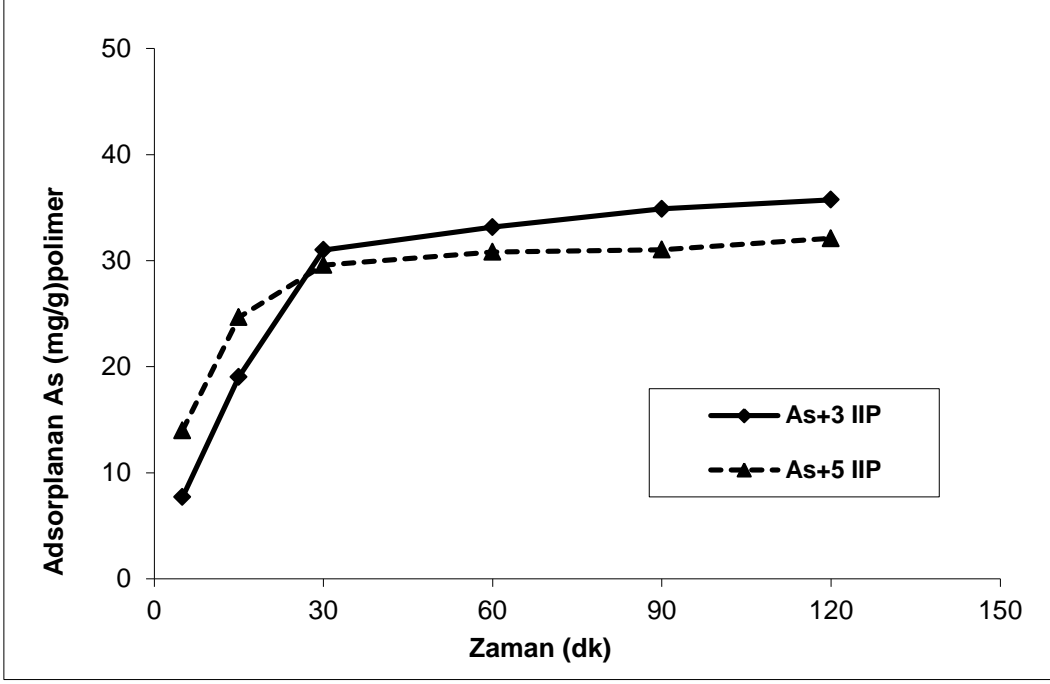
Şekil 4.8, As-IIP nanopartiküllere arsenik adsorpsiyonunun, ortamdaki arsenik ilk derişimi ile değişimini göstermektedir. İyon baskılama yöntemi ile hazırlanmış adsorbentlerde yüzeylerde iyonu tanıyan bölgelere hedef iyonların (As) bağlanması daha kolay gerçekleşmektedir. Deneysel çalışmada As-IIP nanopartiküllerin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için 50 µg/L -30 000 µg/L derişimlerine sahip arsenik çözeltileri kullanılmıştır. Şekilden görüldüğü gibi, çözeltideki arsenik ilk derişiminin artmasıyla, birim As-IIP nanopartikül başına adsorplanan arsenik miktarı 15 mg/L başlangıç değerine kadar hızla artmış, Arsenik iyonlarının bağlanabileceği spesifik bölgelerin dolmasıyla yaklaşık 30 mg/L arsenik ilk derişim değerinde dengeye ulaşılmıştır. Derişimin artması ile adsorpsiyon için sürücü kuvvet olan derişim farkı ( $\Delta C$ ) artmaktadır. Sürücü kuvvetin artması ile adsorpsiyon kapasitesinde de artış gözlenmektedir.  $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküllerin 30 mg/L arsenik ilk derişim değeri için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 67.13 mg  $As^{+3}$ /g ve 54.29 mg  $As^{+5}$ /g kuru nanopartiküldür. As-IIP nanopartikülün arsenik uzaklaştırma oranı 50 µg/L'lik Arsenik çözeltisi için %97 (2 µg/L) olarak kaydedilmiştir. Bu değer, EPA'nın belirlediği içme sularındaki arsenik limitinin (10 µg/L) de altında bir değerdir (EPA, 2002).



Şekil 4.8. İlk derişimin  $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküle arsenik adsorpsiyonuna etkisi. Deneysel koşullar: Çözelti hacmi: 20 mL, T: 25°C, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru nanopartikülün ağırlığı (  $As^{+3}$ -IIP: 0.0012 g ve  $As^{+5}$ -IIP: 0.00105 g )

#### 4.2.3. Adsorpsiyon Hızının Etkisi

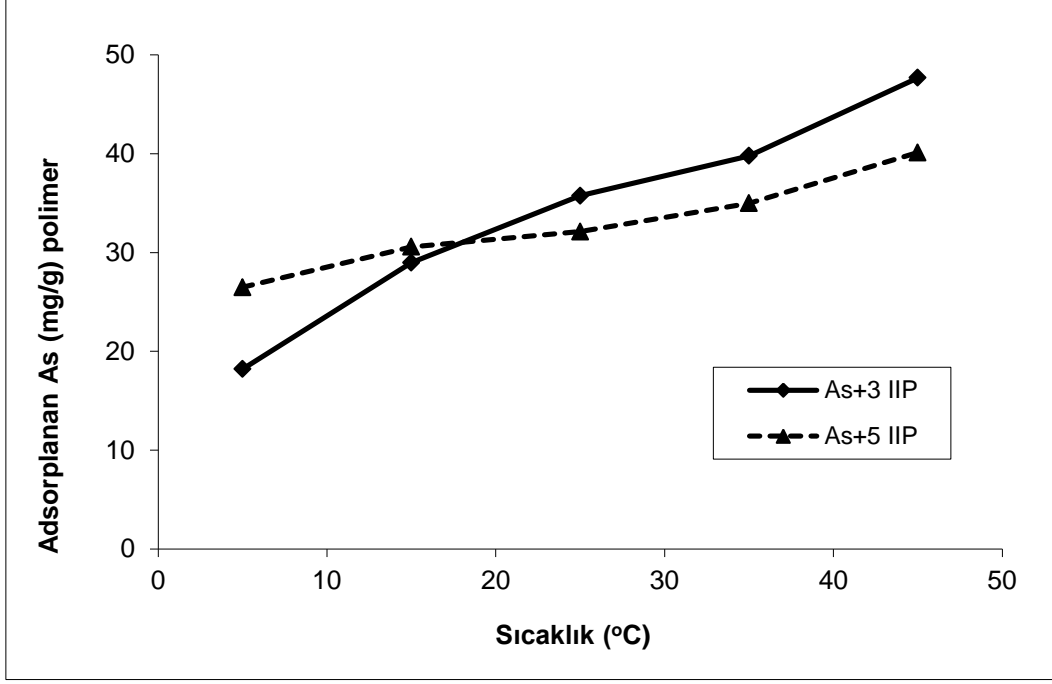
Şekil 4.9, arsenik adsorpsiyonunu zamana bağılı olarak göstermektedir. Adsorpsiyon oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Nanoboyuta sahip malzemelerin en büyük avantajlarından yüksek yüzey alanları nedeniyle adsorpsiyon oldukça hızlı gerçekleşmiştir. Ortamdaki arsenik iyonları ilk 15 dakikada yüzeye adsorbe olmuşlardır. Klasik adsorbentlere göre oldukça kısa sürede adsorpsiyonun gerçekleşmesi klasik adsorbentlerdeki hedef iyonun adsorbent içerisindeki gözeneklere difüzyon olayının nanopartiküllerde gerçekleşmemesi nedeniyle maksimum adsorpsiyona çok kısa sürede ulaşılmıştır. Beklendiğı gibi Arsenik iyonlarının iyon baskılama yöntemi ile elde edilmiş adsorbent yüzeyinde bağlanabileceğı kendine özel moleküler olarak kalıplanmış boşlukların dolması nedeni ile 30 dakikada adsorpsiyon kapasitesi dengeye ulaşmıştır. Bu sürede,  $As^{+3}$  ve  $As^{+5}$  iyonları için sırasıyla maksimum adsorpsiyon miktarı 31.01 ve 29.58 mg As /g kuru IIP nanopartiküldür. Baskılama işlemi ile As-IIP yapısında arsenik iyonları için spesifik boşluklar oluşmuştur. As-IIP'deki bu arsenik boşlukları, çözeltideki arsenik iyonları için geometrik afiniteye sahip ve yüksek kompleksleşme özelliğindedir. Adsorpsiyonun ilk 30 dakikadan sonra az da olsa devam etmesi nanopartiküllerde görülen ve büyük bir problem olan agregasyon sonucu oluşan agregatların ayrılması ve yeni adsorpsiyon alanlarının ortaya çıkması ile açıklanabilir.



Şekil 4.9. Adsorpsiyon hızının  $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküle arsenik adsorpsiyonuna etkisi. Deneysel koşullar: Arsenik derişimi: 5.0 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, T: 25 °C, kuru nanopartikülün ağırlığı ( $As^{+3}$ -IIP: 0.00120 gve  $As^{+5}$ -IIP: 0,00105 g )

#### 4.2.4. Sıcaklığın Etkisi

Şekil 4.10 As-IIP nanopartiküllere arsenik adsorpsiyonunun, farklı sıcaklıklardaki etkisini göstermektedir. Adsorpsiyon çalışmaları, 4-40 °C sıcaklık aralığında araştırılmış ve arsenik iyonlarının As-IIP nanopartiküllere maksimum adsorpsiyonları miktarı 45 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir.  $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküller için bu değerler sırasıyla 47.67 mg  $As^{+3}$ /g ve 40.1 mg  $As^{+5}$ /g kuru nanopartiküldür. Artan sıcaklık adsorbent ile arsenik arasındaki etkileşimi artırarak arsenik adsorpsiyonunu da arttırmaktadır. Her ne kadar artan sıcaklığa bağlı olarak As-IIP nanopartiküllere adsorpsiyon artsada oda sıcaklığı olan 25 °C deki adsorpsiyon kapasitesinden oldukça farklı büyük değişim gözlenmemektedir. Yani adsorbentimiz oda sıcaklığındaki sulardada etkili ayırma kabiliyetine sahip olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 4.10. Sıcaklığın  $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküllere arsenik adsorpsiyonuna etkisi. Deneysel koşullar: Arsenik derişimi: 5.0 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, adsorpsiyon süresi: 2.0saat. kuru nanopartikülün ağırlığı ( $As^{+3}$ -IIP: 0.00120 g ve  $As^{+5}$ -IIP: 0.00105 g )

### 4.3. Adsorpsiyon İzotermi

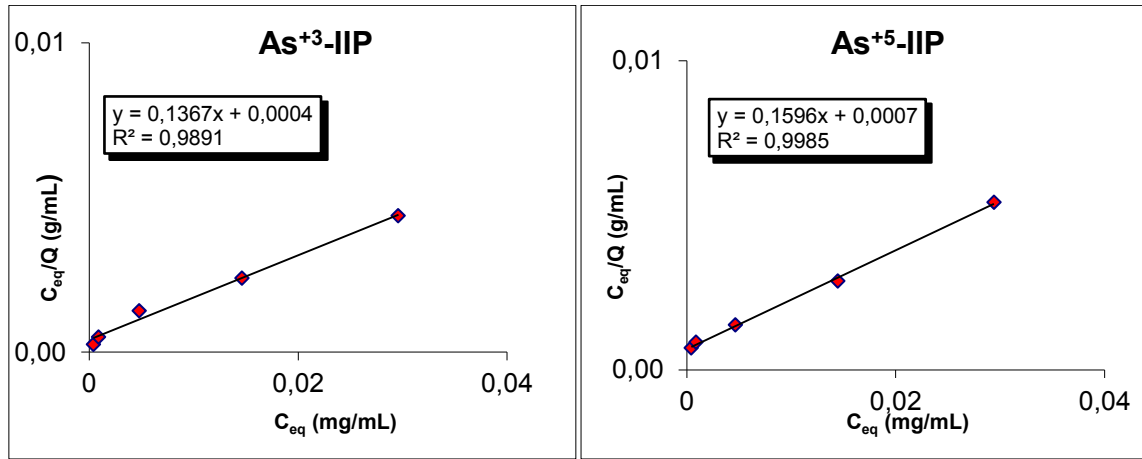
Adsorpsiyon izotermi çözeltideki iyonlar ile yüzeye adsorbe olan iyonlar arasındaki denge durumunu ifade eder ve adsorbent ile hedef molekül arasındaki etkileşimi ifade eder. Arsenik iyonlarının nanopartiküller ile etkileşimini karakterize etmek için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri uygulanmıştır (Labrou., and Clonis, 1995). Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Langmuir ve Freundlich denklemleri en yaygın olarak kullanılan izotermilerdir.

Langmuir adsorpsiyon modeli moleküllerin belirli sayıda, her biri yalnızca tek molekül bağlayabilen bölgelere tek tabak halinde bağlandığını varsayar (Finette et al., 1997). Bu noktaların enerji bakımından da eşdeğer olduğu ve komşu bölgelerle adsorplanan moleküller arasında etkileşim olmadığı kabul edilir. Langmuir adsorpsiyon izotermi **Eşitlik 4.1.** ile tanımlanmaktadır. Denge verilerinin eşitliğe

uygulanmasıyla doğrusal bir grafik elde edilmesi, Langmuir modelinin bu sistemlere uygulanabileceğini göstermektedir.

$$C_{eq}/Q = 1/(Q_L \cdot b) + C_{eq}/Q_L \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte,  $Q$ , As-IIP nanopartiküle bağlanan arsenik miktarını (mg/g),  $C_{eq}$  çözültideki denge arsenik derişimi (mg/mL),  $b$  Langmuir sabitini (mL/mg) ve  $Q_L$  adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) göstermektedir. Arsenik adsorpsiyonu için deneysel verilerin lineer grafiği Şekil 4.11' de verilmiştir.



Şekil 4.11. As<sup>3+</sup>-IIP (solda) ve As<sup>5+</sup>-IIP (sağda) nanopartiküller için Langmuir adsorpsiyon izotermelerinin lineer grafikleri.

Freundlich eşitliği ise heterojen yüzey enerjisinin söz konusu olduğu durumlarda bir diğer en çok kullanılan adsorpsiyon davranışını tanımlayan izotermdir (Umpleby et al., 2001). Langmuir adsorpsiyon izotermi gibi tek tabakalı adsorpsiyon ile sınırlı değildir. Freundlich adsorpsiyon izotermi adsorpsiyonun çok tabakalı olduğunu kabul etmektedir. Freundlich eşitliği, adsorbente iyon adsorpsiyon enerjisinin komşu bağlanma bölgelerinin dolu olup olmadığına bağlı olarak değiştini varsayar. Deneysel olarak **Eşitlik 4.2**;

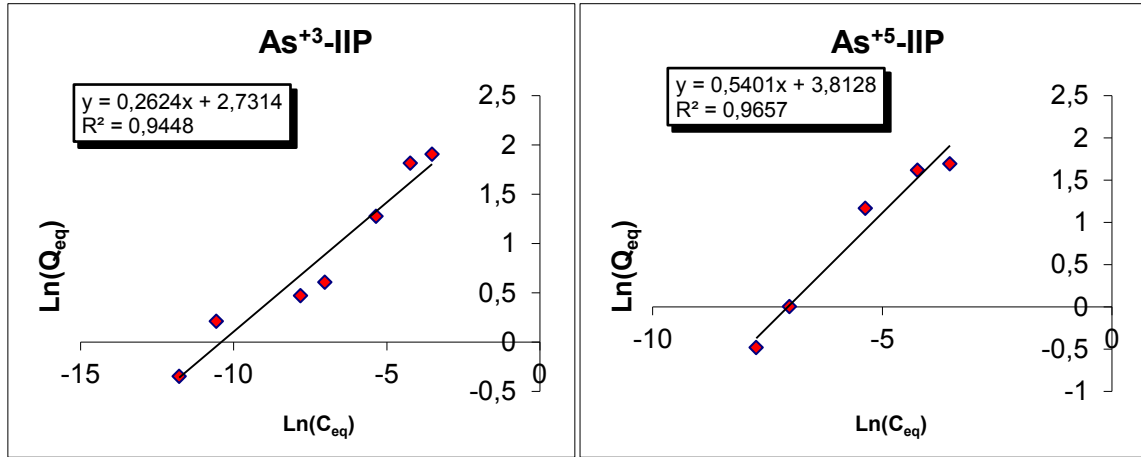


$$Q_{eq} = Q_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (4.2)$$

ile ifade edilir.

Bu eşitlikte  $Q_{eq}$  adsorpsiyon miktarını (mg/g),  $C_{eq}$  çözeltildeki adsorbent derişimini (mg/L),  $Q_F$  adsorpsiyon kapasitesini ve  $1/n$  ise sistemin heterojenitesini gösteren Freundlich katsayısını ifade eder.  $Q_F$  ve  $1/n$  değerleri eşitliğin logaritması alınarak (**Eşitlik 4.3**)  $\ln Q_{eq}$ ' ye karşı  $\ln C_{eq}$  lineer grafiğinin çizilmesiyle hesaplanır (Şekil 4.12).

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_F + 1/n \cdot \ln C_{eq} \quad (4.3)$$



Şekil 4.12. As<sup>+3</sup>-IIP (solda) ve As<sup>+5</sup>-IIP (sağda) nanopartiküller için Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin lineer grafikleri.

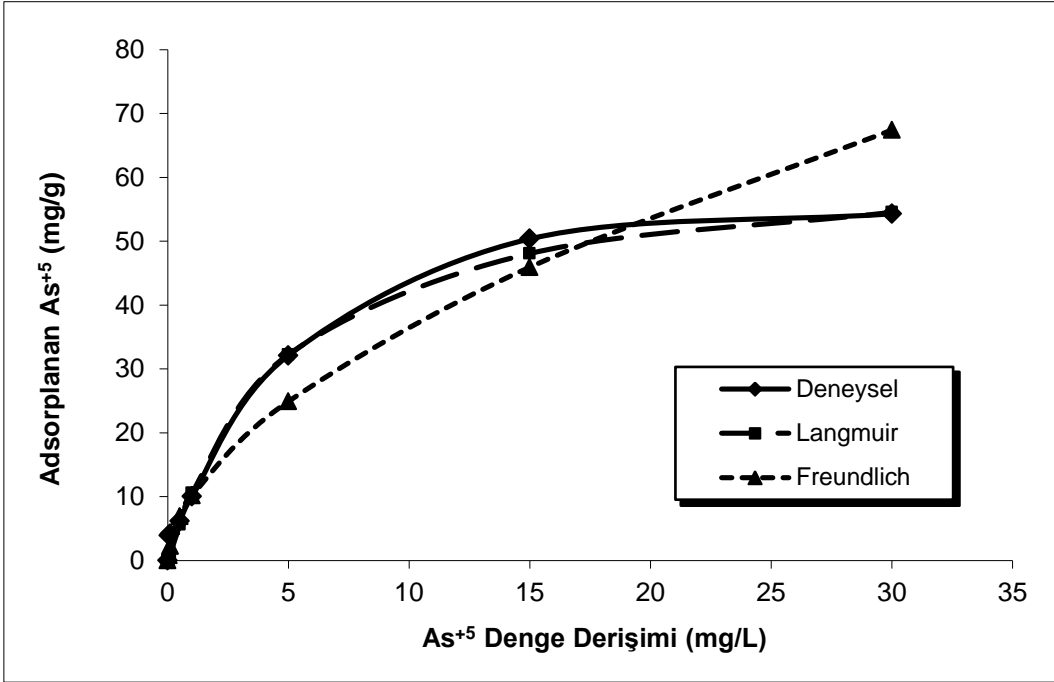
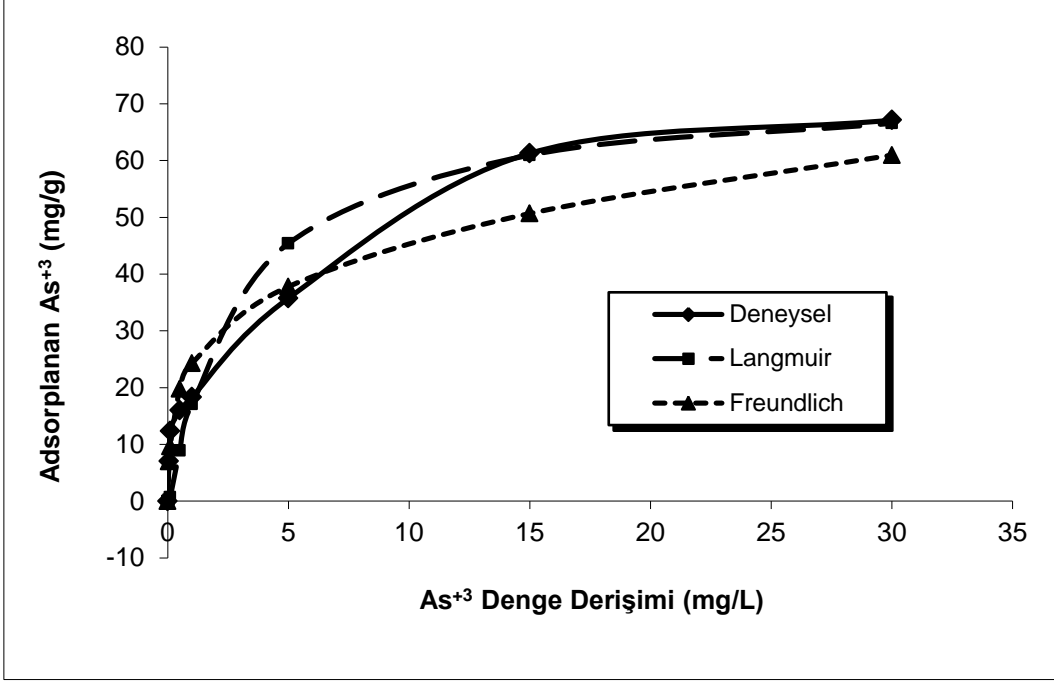
Çizelge 4.4. Langmuir ve Freundlich izotermelerinin lineer grafiklerinden elde edilen sonuçları değerlendirmektedir. Deneysel verilerden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküller için sırasıyla 67.1 ve 54.29 mg/g kuru nanopartiküldür. Langmuir teorik adsorpsiyon kapasitesi ise

sırasıyla 73.1 ve 62.66 mg/g olarak hesaplanmıştır ve deneysel verilerle uyuşmaktadır. Langmuir korelasyon katsayıları Freundlich korelasyon katsayılarına göre daha yüksektir ( $R^2 = 0,98$  ve  $R^2 = 0,99$  ). Bu sonuç, Langmuir adsorpsiyon izoterminin bu sisteme daha uygun olduğunu göstermektedir. Bunlara ek olarak, Freundlich izotermi tersinir adsorpsiyonu tanımlar ve tek tabakalı oluşum ile sınırlı değildir. Sistemin homojenitesi arttıkça  $n$  değeri 1'e, heterojenitesi arttıkça  $n$  değeri sıfıra yaklaşır. Buna göre, Çizelge 4.4'de hesaplanan  $n$  değeri, hazırlanan As-IIP nanopartikülün homojen bağlanma bölgelerinin olduğunu ifade etmektedir ki bu sonuç heterojen bağlanma bölgelerini ifade eden Freundlich adsorpsiyon izotermi ile uyuşmamaktadır.

Çizelge 4.4. Langmuir ve Freundlich sabitleri.

	Deneysel	Langmuir Sabitleri			Freundlich Sabitleri		
	$q_{ex}$ (mg/g)	$Q_L$ (mg/g)	$b$ (ml/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g)	$n$	$R^2$
<b>As<sup>+3</sup>-IIP nanopartikül</b>	67.1	73.1	34.18	0.9891	15.35	3.81	0.9448
<b>As<sup>+5</sup>-IIP nanopartikül</b>	54.29	62.66	22.80	0.9985	45.28	1.85	0.9657

Şekil 4.13, As<sup>+3</sup>-IIP (A) ve As<sup>+5</sup>-IIP (B) nanopartiküllerin mg/g değerinden deneysel adsorpsiyon kapasitesi ile Langmuir ve Freundlich ile modellenen adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmaktadır. Şekillerde de görüldüğü gibi As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküllere ait adsorpsiyon davranışı, Langmuir ile modellenen adsorpsiyon davranışı ile uyum içerisindedir. Yani Langmuir adsorpsiyon izoterminin bu sisteme daha uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.13. As<sup>+3</sup>-IIP (A) ve As<sup>+5</sup>-IIP (B) nanopartiküllerin deneysel adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ile Langmuir ve Freundlich ile modellenen adsorpsiyon kapasiteleri.

#### 4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği ile etkin adsorbent-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Kütle transferi ve kimyasal reaksiyon gibi adsorpsiyon işlemini kontrol eden mekanizmaların belirlenmesi için deneysel verilere birinci ve ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Ölçülen derişimlerin adsorbentın yüzey derişimine eşit olduğu varsayılmıştır. Lagergren'in birinci derece hız eşitliği çözümlenenden çözümlenenden adsorpsiyonunda en çok kullanılan eşitliktir (Cheung et al., 2001). **Eşitlik 4.4** ile gösterilir;

$$\Delta Q_t/dt=k_1(Q_e-Q_t) \quad (4.4)$$

Eşitlikte,  $k_1$  pseudo-birinci derece adsorpsiyon hız sabitini ( $dk^{-1}$ ),  $Q_e$  ve  $Q_t$  sırasıyla denge zamanında ve herhangi bir  $t$  anında adsorplanan iyon miktarını (mg/g) ifade etmektedir.  $t = 0$ ' da  $Q_t = 0$  ve  $t = t$  anında  $Q_t = Q_t$  sınır koşulların uygulanıp integralinin alınması;

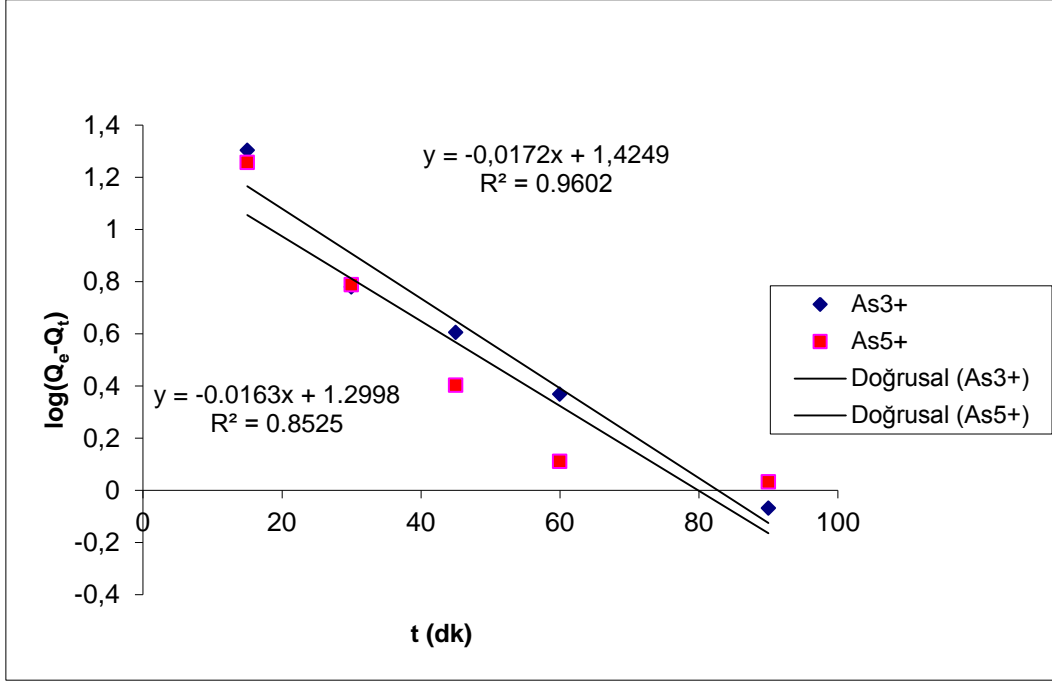
$$\log[Q_e/(Q_e-Q_t)] = (k_1 t)/2.303 \quad (4.5)$$

eşitliğini vermektedir. Eşitlik 4.5. tekrar düzenlenerek doğrusallaştırılırsa:

$$\log(Q_e-Q_t) = \log(Q_e) - (k_1 t)/2.303 \quad (4.6)$$

$\log(Q_e)$ ' ye karşı  $t$  grafiğinin doğrusallığı kinetik modelin uygulanabilirliğini göstermektedir. Gerçek birinci-derece işlemlerde  $\log(Q_e)$ ,  $\log(Q_e-Q_t)$ ' ye karşı  $t$

grafiğinin kesim noktasına eşit olmalıdır. Şekil 4.14 As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküllere ait pseudo-birinci derece lineer grafikleri göstermektedir.



Şekil 4.14. As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküllerin pseudo-birinci derece grafikleri.

Buna ek olarak, adsorpsiyon denge kapasitesine dayalı pseudo-ikinci derece eşitlik aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$\Delta Q_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (4.7)$$

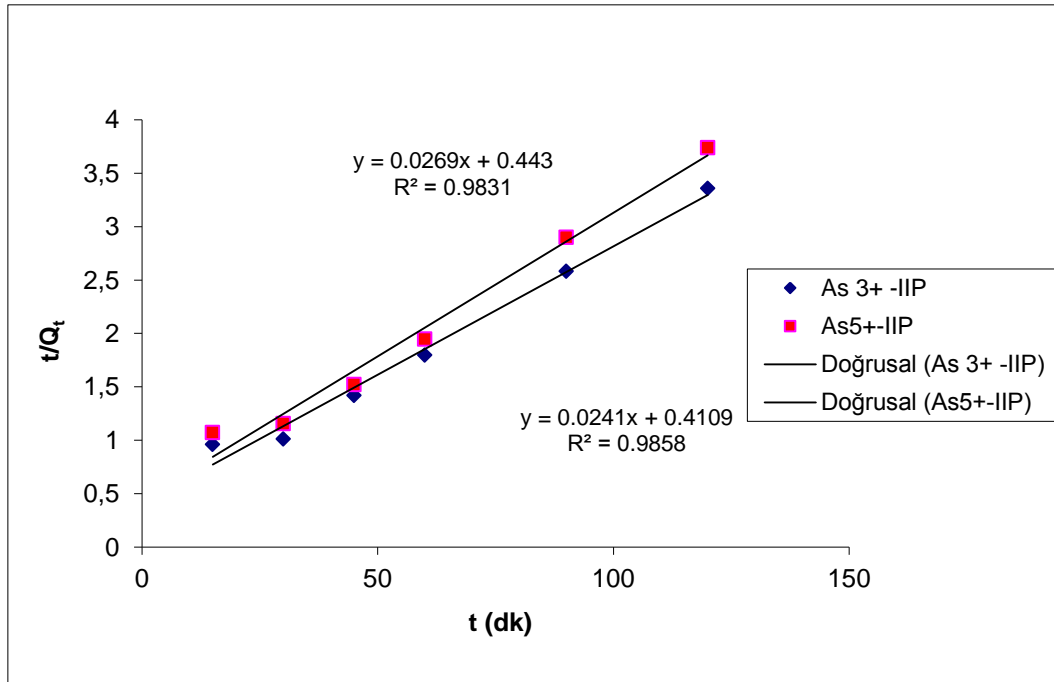
Eşitlikte  $k_2$  pseudo-ikinci derece hız sabitidir ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ). **Eşitlik 4.7'** ye  $t = 0$  da  $Q_t = 0$  ve  $t = t$  de  $Q_t = q_t$  sınır koşullarının uygulanması ile;

$$1/(Q_e - Q_t)] = (1/Q_e) + k_2 t \quad (4.8)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitliğin doğrusal hali:

$$(t/Q_t) = (1/k_2 Q_e^2) + (1/Q_e) t \quad (4.9)$$

ile ifade edilir. İkinci derece kinetiğin uygulanabilir olması için  $t/q_t$  ye karşı  $t$  grafiğinin doğrusal olması gereklidir. Hız sabiti ( $k_2$ ) ve denge adsorpsiyonu ( $Q_e$ ) sırasıyla kesim noktası ve eğimden elde edilebilir. Şekil 4.15  $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküllere ait pseudo-ikinci derece lineer grafikleri göstermektedir.



Şekil 4.15.  $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküllerin pseudo-ikinci derece grafikleri.

Çizelge 4.5.  $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküller için pseudo-birinci ve ikinci derece kinetik sabitleri (Denge derişimi: 0.5 mg/L).

	Deneysel	1.Derece Kinetik			2.Derece Kinetik		
	Q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (1/min)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g/mg.min)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
As <sup>+3</sup> -IIP	35.74	0.04	41.6	0.9602	1.76x10 <sup>-3</sup>	37.17	0.9858
As <sup>+5</sup> -IIP	32.11	0.037	36.7	0.8525	1.31x10 <sup>-3</sup>	31.49	0.9831

As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküllerin pseudo-birinci ve ikinci derece kinetik sabitleri Çizelge 4.5 de verilmiştir. Hesaplamalar sonucunda, As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküllerde sulu çözeltilerde arsenik için ikinci derece kinetik modelin daha uygun olduğu görülmektedir. İkinci derece kinetik hesaplamalarda elde edilen teorik Q<sub>e</sub> değerleri, deneysel Q<sub>e</sub> değerlerine oldukça yakındır. Bu sonuçlar As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküllerde sulu çözeltilerde arsenik için, adsorpsiyonun kimyasal kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir. Yani, pseudo-ikinci derece kinetik modele uyan adsorpsiyon davranışı difüzyon kısıtlamalarının ihmal edilebilir düzeyde olduğunu, dolayısıyla kimyasal adsorpsiyonun yani MAC ile arsenik arasındaki spesifik bağlanma reaksiyonunun kinetik davranışı kontrol ettiğini göstermektedir.

#### 4.5. Seçicilik Deneyleri

NIP-1, As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküllerin seçiciliğini göstermek üzere yarışmalı adsorpsiyon deneyleri sulu çözeltide. Yarışmacı anyon olarak sularda en çok bulunan ve As<sup>+3</sup> ve As<sup>+5</sup> oksianyonları ile yarışmacı iyon olan PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> anyonları seçilmiştir. Özellikle SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> anyonu hem yapı ve şekil olarak As<sup>+3</sup> ve As<sup>+5</sup> anyonlarına benzemekle beraber arsenik uzaklaştırmada olumsuz etkiye sahiptir. Adsorpsiyon ortamlarındaki bu anyonların derişimleri 5mg/L olarak tutulmuştur ve yarışmacı anyon karışımlarına, As<sup>+3</sup> ve As<sup>+5</sup> oksianyonları eklenmiştir.

Çizelge 4.6. NIP-1, As<sup>+3</sup> ve As<sup>+5</sup>'e göre sırasıyla As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküllerin, yarışmacı anyonlar varlığında K ve K' değerleri.

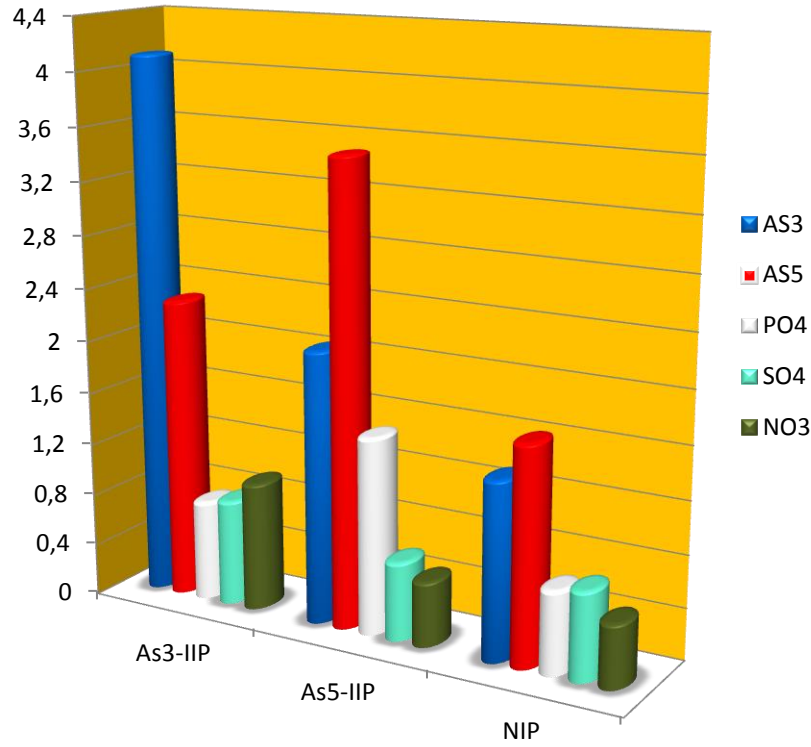
	As <sup>+3</sup> -IIP	As <sup>+5</sup> -IIP	NIP		As <sup>+3</sup> -IIP	As <sup>+5</sup> -IIP
	k=K <sub>D As</sub> /K <sub>D Anyon</sub>		K As <sup>+3</sup>	K As <sup>+5</sup>	K'=K <sub>IIP</sub> /K <sub>NIP</sub>	
As <sup>+3</sup>		3.29		1.33		2.48
As <sup>+5</sup>	5,42		0.75		7.21	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	25.52	5.47	2.57	3.42	9.92	1.60
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	23.79	17.10	2.38	3.16	9.99	5.41
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	18.83	21.28	3.49	4.63	5.40	4.59

Çizelge 4.6. As<sup>+3</sup> ve As<sup>+5</sup> oksianyonlarının sırasıyla As<sup>+3</sup>-IIP, As<sup>+5</sup>-IIP ve NIP nanopartiküller için seçicilik ve bağıl seçicilik katsayılarını (K ve K' değerleri) vermektedir. K değeri, baskılanmış iyonun dağılım katsayısının (K<sub>D As</sub>), yarışmacı anyonun dağılım katsayısına (K<sub>D Anyon</sub>) oranı ile hesaplanmaktadır. Yapılan analizler sonucunda, As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküllerin, yarışmacı anyonlar varlığındaki K değerlerinin, NIP nanopartikülün K değerlerinden daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Bağıl seçicilik katsayısı (K' değeri) As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküllerin aktif bağlanma bölgelerinin NIP nanopartiküle göre seçiciliğini göstermektedir. Buna göre, As<sup>+3</sup>-IIP nanopartikülün As<sup>+5</sup>'e göre 7.21 kat; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> anyonlarına göre sırasıyla 9.92, 9.99 ve 5.40 kat daha seçici olduğu görülmektedir. Bunun yanında, As<sup>+5</sup>-IIP nanopartikülünün K' değerleri incelendiğinde, As<sup>+3</sup>'e göre 2.48 kat; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> anyonlarına göre sırasıyla 1.60, 5.41 ve 4.59 kat daha seçici olduğu görülmektedir.

NIP, As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküllerin seçicilik çalışmalarında, yarışmacı anyonların (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ve As<sup>+3</sup> ve As<sup>+5</sup> oksianyonların başlangıç derişimleri 5 mg/L'dir. Bu yarışmacı anyonlar varlığında adsorplanan As<sup>+3</sup> ve As<sup>+5</sup> miktarları, Şekil 4.16'da görülmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde, As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküller, sırasıyla As<sup>+3</sup> ve As<sup>+5</sup> için diğer anyonlar varlığında yüksek seçicilik gösterirken, NIP nanopartiküle adsorplanan As<sup>+3</sup> ve As<sup>+5</sup> belirgin bir seçicilik göstermemektedir. Bununla beraber, As<sup>+3</sup>-IIP, As<sup>+5</sup>-IIP ve NIP



nanopartiküllere adsorplanan yarışmacı anyonların miktarları ihmal edilebilecek düzeydedir. Bu sonuçlar,  $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküllerin, çözelti ortamındaki diğer yarışmacı anyonların yanında yüksek seçicilik sağlaması açısından, arsenik için oluşturulan aktif tanıma bölgelerinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.16.  $As^{+3}$ -IIP,  $As^{+5}$ -IIP ve NIP nanopartiküllere adsorplanan  $As^{+3}$ ,  $As^{+5}$  ve yarışmacı anyon miktarları (mg/L). Başlangıç anyon derişimleri: 5 mg/L. Adsorpsiyon koşulları; Çözelti hacmi: 100 mL, T: 25 °C, adsorpsiyon süresi: 2.0 sa, kuru nanopartikülün ağırlığı: ( $As^{+3}$ -IIP : 0.00120 g ve  $As^{+5}$ -IIP :0.00105 g).

#### 4.6. Çevre Suyu Örneği ile Çalışma

As-IIP nanopartiküllerin arsenik iyonlarını adsorpsiyonu çalışmaları çevre suyunda çalışılmıştır. Doğal örneklerde diğer iyonların varlığında adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Çevre suyu örneği Ankara yakınlarındaki bir sanayi tesisinden alınmıştır ve sırasıyla seyreltilmiş nitrik asit ve deiyonize su ile temizlenerek bir

şişeye toplanmıştır. Çizelge 4.7, As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküllerin çevre suyu örnek uygulamasının sonuçlarını göstermektedir. Çizelgede verilen iyonlar, ICP-MS ile analiz edilen ve çevre suyunda varlığı tespit edilen iyonlardır. Tespit edilen çevre suyundaki toplam arsenik ilk derişimi ortalama 57 µg/L olarak belirlenmiştir. Bu değere göre, As<sup>+3</sup>-IIP nanopartikül ile yapılan çalışmada arsenik uzaklaştırma oranı %94 olarak, As<sup>+5</sup>-IIP nanopartikül ile yapılan çalışmada ise arsenik uzaklaştırma oran % 95.36 olarak tespit edilmiştir. As-IIP nanopartikülin diğer iyonlar için uzaklaştırma oranı % 1 ile % 52 arasında değişmektedir. Özellikle Au, Hg, Pb, Zn, Ga ve Se gibi iyonlar % 40-45 oranında bağlanma yüzdesi göstermekle beraber, bu etkileşimler seçici değildir. As-IIP nanopartiküldeki MAC monomerinin sülfidril (-SH) gruplarının bu iyonlara olan afinitesi, bu duruma neden olabilmektedir.

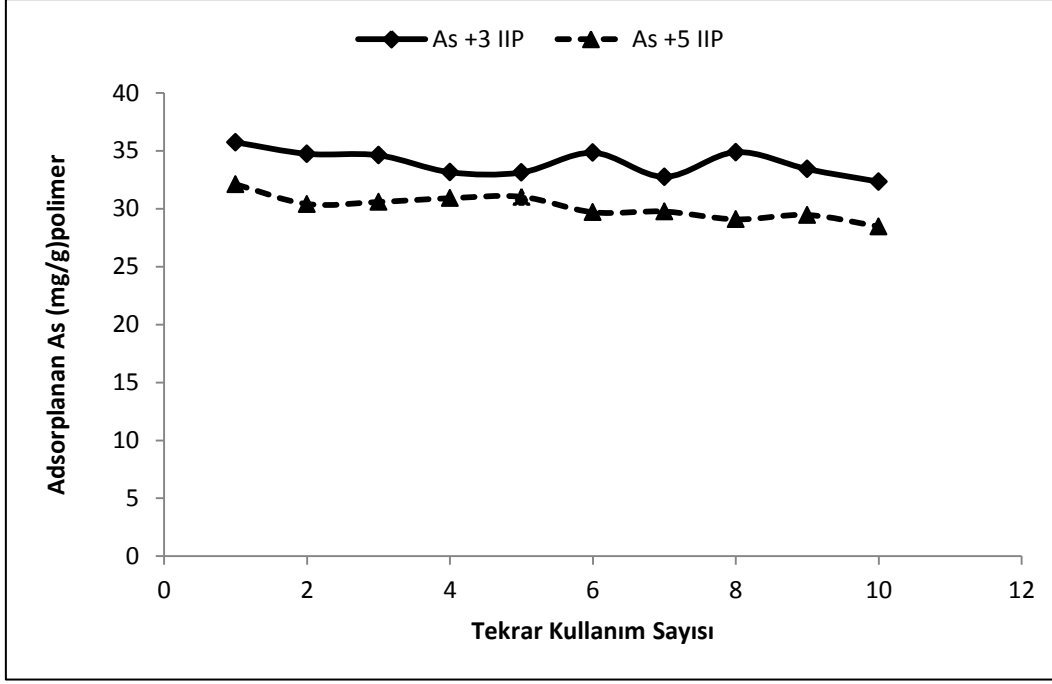
Çizelge 4.7. As-IIP nanopartiküllerin çevre suyu örneğine uygulanması.

İyon çeşidi	As <sup>+3</sup> -IIP			As <sup>+5</sup> -IIP		
	İlk derişim (µg/L)	Adsorplanan iyon miktarı (µg/L)	Uzaklaştırma oranı (%)	İlk derişim (µg/L)	Adsorplanan iyon miktarı (µg/L)	Uzaklaştırma oranı (%)
<b>As</b>	<b>57.37</b>	<b>53,85</b>	<b>93,86</b>	<b>56.11</b>	<b>53,51</b>	<b>95,36</b>
Li	38.08	10,7	<b>28,09</b>	37.12	5,92	<b>15,94</b>
B	753.3	141,3	<b>18,75</b>	751.4	23,1	<b>3,07</b>
Al	69.4	35,9	<b>52,02</b>	68.6	15,2	<b>22,15</b>
Au	4.7	1,5	<b>31,91</b>	4.5	2,09	<b>46,44</b>
Hg	11.3	4,9	<b>43,36</b>	12.3	5,99	<b>48,69</b>
Pb	5.7	2,4	<b>42,10</b>	6.21	3,01	<b>48,47</b>
Fe	112.3	17,5	<b>15,58</b>	108.4	15,7	<b>14,48</b>
Zn	84.9	24,5	<b>28,85</b>	86.1	27,7	<b>32,17</b>
Ga	2.052	0,752	<b>36,64</b>	2.74	1,44	<b>52,55</b>
Ge	1.311	0,411	<b>31,35</b>	1.624	0,124	<b>7,63</b>

Se	4.2	1,5	<b>35,71</b>	3.7	1,8	<b>48,64</b>
Rb	2.9	1,2	<b>41,37</b>	3.231	1,031	<b>31,90</b>
Sr	338	55,5	<b>16,42</b>	343.8	82,7	<b>24,05</b>
Mo	7.3	1,1	<b>15,06</b>	7.3	1	<b>13,69</b>
Pd	1.2	0,45	<b>37,5</b>	1.6	0,5	<b>31,25</b>
Sn	1.5	0,4	<b>26,66</b>	1.3	0,5	<b>38,46</b>
Ba	50.1	13,7	<b>27,34</b>	52.1	26,9	<b>51,63</b>

#### 4.7. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

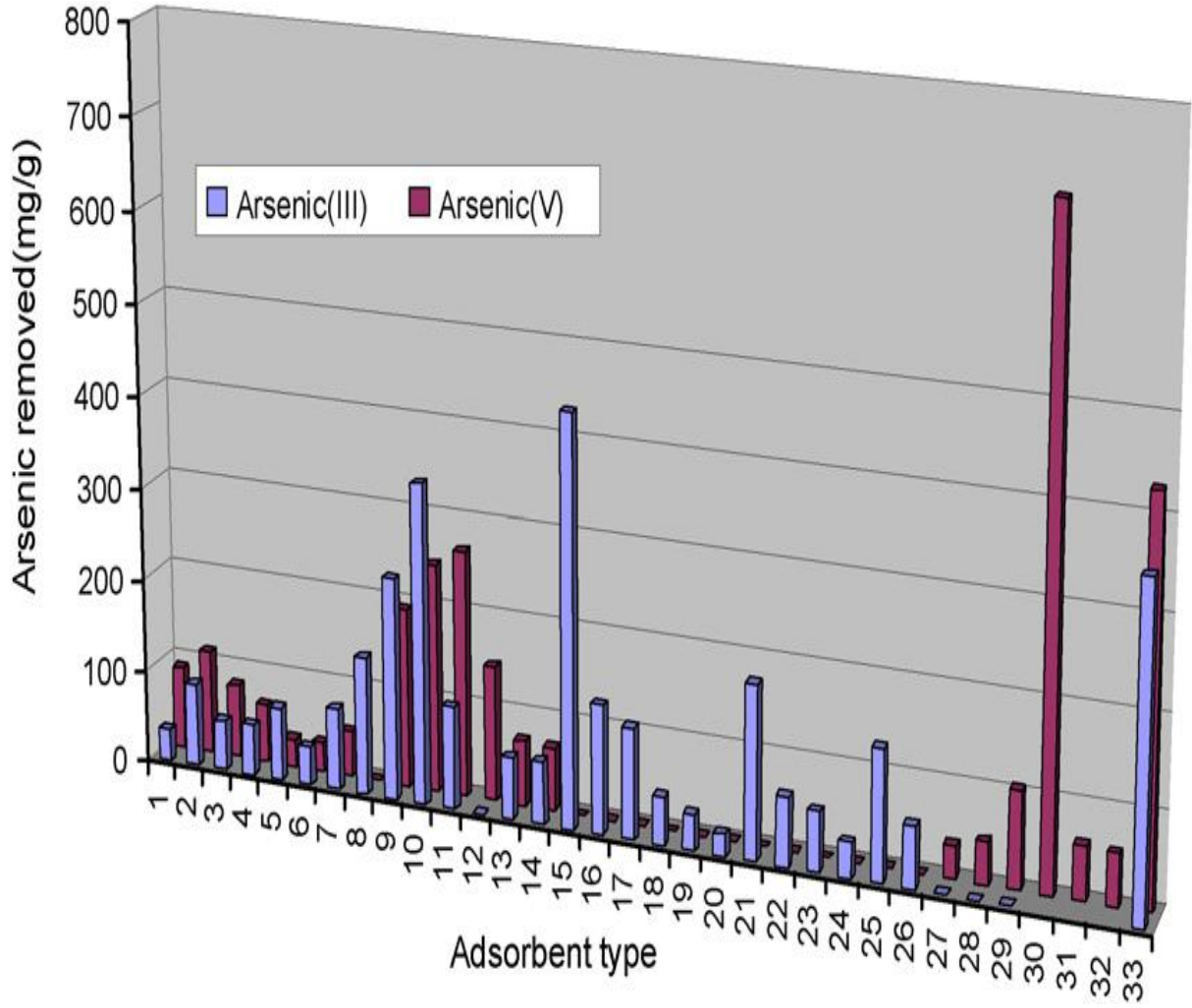
As-IIP nanopartiküle adsorplanan arsenik iyonlarının desorpsiyonu için 0.05%'lik tiyoüre içeren 0.01M HNO<sub>3</sub> (pH 4.0) çözeltisi, desorpsiyon ajanı olarak kullanılmıştır. As-IIP nanopartiküllerin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi aynı nanopartikül kullanılarak en az 10 kez tekrar edilmiştir. As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküllerin tekrar kullanılabilirliğini gösteren adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü Şekil 4.17'de verilmiştir. As<sup>+3</sup>-IIP ve As<sup>+5</sup>-IIP nanopartiküllerin en az 10 kez tekrarlanan adsorpsiyon çalışmasında, desorpsiyon oranı sırasıyla %97 ve %95 olarak kaydedilmiştir. Desorpsiyon oranı, bu nanopartiküller için oldukça yüksektir ve arsenik adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma görülmemiştir. Nanopartiküllerin geniş yüzey alanlarına sahip olmaları desorpsiyonun çok hızla gerçekleşmesine olanak sağlamıştır. Buna bağlı olarak desorpsiyon 15 dk içerisinde dengeye ulaşmıştır.



Şekil 4.17.  $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküllerin tekrar kullanılabilirliğini gösteren adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü. Desorpsiyon koşulları: başlangıç arsenik derişimi: 5.0 mg/L; Çözelti hacmi: 20 mL, T: 25 °C, desorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru nanopartikülün ağırlığı:  $As^{+3}$ -IIP: 0.00120 g ve  $As^{+5}$ -IIP:0.00105 g

#### 4.8. Literatür ile Karşılaştırma

Sulardan arsenik uzaklaştırmak için yapılan çalışmalarda hem ekonomik hem kullanışlı olmasına yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle ucuz ve doğal adsorbentlerin kullanılmasına yönelik çalışmalar ağırlık kazanmıştır. Yapılan çalışmaların adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılmaları Çizelge 4.8 ve Şekil 4.18' de özetlenmiştir. Immobilize biomas ve Basic yitrium carbonate isimli adsorbentler ile  $As^{+5}$  iyonunun uzaklaştırılmasında maksimum kapasiteye 704.1 mg/g  $As^{+5}$ , 352.6, mg/g  $As^{+5}$  ulaşılırken  $As^{+3}$  uzaklaştırılmasında Goethite ve Gibbsite ile maksimum kapasiteye 442.8 mg/g  $As^{+3}$ , 305.8, mg/g  $As^{+3}$  ulaşılmıştır (Mohan and Pittman, 2007).



Şekil 4.18. Sulardan arsenik uzaklaştırılmasında kullanılan adsorbentlerin karşılaştırılması (Mohan and Pittman, 2007)

Çizelge 4.8. Sulardan Arsenik uzaklaştırılmasında kullanılan adsorbentlerden bazıları

No	Adsorbent	No	Adsorbent
1	Char carbon	18	Co/NN-MCM-41
2	Monoclinic hydrous zirconium oxide	19	Ni/NN-MCM-41
3	Zr resin	20	Cu/NN-MCM-41
4	Iron(III)-loaded chelating resin	21	Fe/NN-MCM-48
5	Iron(III) oxide-loaded melted slag	22	Co/NN-MCM-48
6	TiO <sub>2</sub>	23	Ni/NN-MCM-48

7	Zirconium(IV)- loaded chelating resin	24	Cu/NN-MCM-48
8	Zirconium(IV)-loaded phosphoric chelate	25	Alkaganeite
9	Oxisol	26	Shirasu-zeolite
10	Gibbsite	27	<i>Penicillium purpurogenum</i>
11	Ferrihydrite	28	<i>Lessonia nigrescens</i>
12	Coconut husk carbon	29	Synthetic hydrotalcite
13	Orange juice residue	30	Immobilized biomass
14	Phosphorylated crosslinked orange waste (POW)	31	Mycon/HDTMA
15	Goethite	32	Mycon/magnafloc
16	Calcined mesoporous silica	33	Basic yttrium carbonate
17	Fe/NN-MCM-41		

Sularından arsenik uzaklaştırılmasında çok farklı yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılacak bu yöntemleri arıtılmak istenen suyun miktarı, debisi, içerdiği arsenik miktarı, başka kirliliklerin mevcudiyeti ve arıtma sisteminin kurulum, işletme maliyetleri gibi birçok parametreler göz önünde bulundurularak belirlenmektedir. Çizelge 4.9. arsenikli suların arıtılması için oluşturulmuş bir maliyet tablosudur. Bu tabloya göre arıtma teknolojinin yıllık bakım giderleri arıtılan su miktarlarına göre m<sup>3</sup> su bedeli oluşturulmuştur.

Çizelge 4.9: Arsenik arıtma sistemlerinde maliyet karşılaştırılması (Ahmed, 2008)

Teknoloji	Teknoloji ömrü	Yıllık bakım gideri (\$)	Yıllık O&M ücreti (\$)	Su Arıtımı (m <sup>3</sup> )	Birim Fiyat (\$/m <sup>3</sup> )
<b>Alternatif Su sistemleri</b>					
Toplama yağmur suyu	15	30	5	16.4	2.134
Sondaj kuyu suyu	20	120	4	820	0.151
				4,500	0.028 <sub>a</sub>
Kum filtrasyonu	15	117	15	820	0.161
				2,000	0.066 <sub>a</sub>

Sıg kuyu suyu	25	102	3	410 1,456	0.256 0.072 <sub>a</sub>
Geleneksel arıtma	20	2,008	3,000	16,400	0.305
Şebeke su sistemi	15	5,872	800	16,400 73,000	0.375 0.084
<b>Arsenik arıtımı (küçük ölçek ev tipi) :</b>					
Koagulasyon–Filtrasyon	3	5.0	25	16.4	1.70
Fe kaplanmış kum	6	0.9	11	16.4	0.73
Metalik Fe/Fe granül	5	3.0	1	16.4	0.24
Sentetik reçine	5	1.2	29	16.4	1.84
Active Edilmiş alümina	4	3.2	36	16.4	2.39
<b>Arsenik arıtımı (büyük ölçek) :</b>					
Koagulasyon–Filtrasyon	10	44	250	246	1.21
Granüle Fe(OH) /FeO	10–15	500–600	450–500	820–900	1.20
Aktive Edilmiş Alumina	10–15	30–125	500–520	164–200	3.20
Iyon değişim reçine	10	50	35	25	3.40
ters ozmos	10	440	780	328	3.72
As–Fe oksidasyon– filtrasyon	20	32,000	7,500	730,000	0.054

Tablodan görüldüğü üzere büyük ölçekte bir arıtma teknolojisinde ters ozmos teknolojisi kullanılarak arsenik arıtımının oldukça pahalı olduğu bunun yerine kimyasal yöntemlerin daha ekonomik olduğu sonucuna varılmıştır. Ev tipi küçük arıtma sistemlerinde granül Fe ile arsenik uzaklaştırmanın ekonomik olduğu görülmektedir.

Sulardan arseniği seçimli olarak uzaklaştırmak için yaptığımız bu çalışmamızda arsenik atomlarının sistein amino asidine olan yüksek afinitesinden faydalandık.

Arseniğin sisteme olan afinitesi literatürde çokça araştırılıp aydınlatılmış bir konudur. Ayrıca bu yüksek afinite bazı çalışma gruplarını arsenik uzaklaştırmada bu etkiyi kullanmaya yönlendirmiş ve bu konu ile ilgili bilimsel çalışmalar yapılmıştır. Sulardan arseniği seçimli olarak uzaklaştırmada adsorbentlerin seçicilik özelliklerini artırmaya yönelik bir teknik olan moleküler baskılama teknolojisini kullanarak sentezlediğimiz nanopartiküllerin arsenik iyonlarına olan afinitelerini ve seçiciliklerini artırdık. Arseniği adsorpsiyon temelli uzaklaştırmada adsorpsiyon olayı bir yüzey fonksiyonu olduğu için yüksek yüzey alanına sahip adsorbentlerde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Tezimiz de nano partiküllerin yüksek yüzey alanı/kütle oranını kullandık. Yani nano boyutlarda sentezlediğimiz polimerik nanopartiküllerin sahip olduğu yüksek yüzey alanı sayesinde adsorbentimizin adsorpsiyon kapasitesi artırılmış oldu. Aşağıda arsenik uzaklaştırmak için yapılan çalışmaların bazıları kısaca özetlenmiştir.

Arsenik uzaklaştırmak için çok farklı özelliklere sahip adsorbentler üzerinde çalışılmıştır. Bu adsorbentlerden aranan özellikler yüksek adsorpsiyon kapasitesi, tekrar kullanılabilirlik, adsorbentın ekonomik olması, tekrar kullanılabilirliği için rejenere edilebilir olması, yani zararlı bir sızıntının olmaması gibi özelliklerdir. Adsorbent olarak doğal malzemelerin arsenik adsorpsiyonu üzerinde çalışmalar yapılmış ucuz olan bu adsorbentlerin ekonomik olmalarının ötesinde büyük avantaj sağlamadıkları çünkü adsorpsiyon kapasitelerinin düşük oldukları sonucuna ulaşılmıştır. İnorganik adsorbentlerin yüksek yüzey alanları nedeniyle adsorpsiyon kapasiteleri de yüksektir ancak arseniğe seçimli değildir. Yani arsenik iyonlarının yanı sıra Na, K, Ca ve Fe gibi birçok faydalı iyonunda sulardan uzaklaştırılmasına neden olmaktadır.

-Bingjie Liu ve arkadaşları  $As^{+3}$  baskılanmış  $\alpha-Fe_2O_3$  içerikli kitosan küreler sulu çözeltilerden  $As^{+3}$  uzaklaştırılması için (As-IFICB) hazırlanmıştır. pH 5.0 ve 30°C sıcaklıkta maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır (6.18 mg/g polimer). Denge adsorpsiyonuna 6 saatte ulaşılmıştır (Liu et. al., 2011).

-Yeuk-Ki Tsoi ve arkadaşlarının "Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification" isimli çalışmalarında 1-vinylimidazole, 4-vinylpyridine ve stiren temelli monomerlerinin kullanarak Arsenik baskılamışlardır. Arsenik seçiciliğinin araştırıldığı bu çalışmada 1-vinylimidazole



polimerine yapılan baskılda pH 5-7 aralığında 23 farklı yarışmalı atom arasında arsenik baskılanmış polimer baskılanmamış polimere göre 25 kat daha seçicilik göstermektedir (Tsoi et al., 2012).

-Önnby, Mattiasson ve arkadaşlarının Arsenik uzaklaştırmak için 3 farklı polimerik adsorbent sentezlemişlerdir. Sentezledikleri polimerik adsorbentler a) alüminyum nanopartikül içeren  $-NH_2$  kriyojel (Alu-cryo) b) As-MIP poliakrilamide kriyojel (MIP-cryo) c)  $-SH$  içeren kriyojel (SH-cryo) dir.  $-SH$  içeren kriyojellerin arsenik adsorpsiyonu oldukça düşükken alüminyum nanopartikül içeren  $-NH_2$  kriyojel (Alu-cryo) ve As-MIP poliakrilamide kriyojel (MIP-cryo) sırası ile 20.3 mg/g adsorbent (Alu-cryo) ve 7.9 mg/g adsorbent Arsenik adsorbe etmiştir (Önnby et al., 2012).

-Jumin Hao ve arkadaşları Arsenik uzaklaştırmak için tiyol ile fonksiyonel hale getirilmiş aktif alümino hazırlamışlardır. Hazırladıkları  $-SH$  fonksiyonile edilmiş Aktive Alümina adsorbent ile pH:7.0 da ve 38 saat adsorpsiyon süresinde 20 mg/L derişimde 11.53 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır (Hao et al., 2009).

-Brianna R. White, ve arkadaşlarının As(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorpsiyonu için hazırladıkları Poli L-sistein ile kaplanmış manyetik  $Fe_2O_3$  nanopartiküller ile yaptıkları çalışmada poli L-sistein ile kaplanmış ve kaplanmamış nanopartiküllerin adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. pH 9.0'da maksimum kapasiteye ulaşılmış ve 341  $\mu\text{mol/g}$  PLCys-  $Fe_2O_3$  ve 164  $\mu\text{mol}/Fe_2O_3$  nanopartikül kapasiteye ulaşılmıştır (White et al., 2009).

-Saidur Rahman ve arkadaşları "Arsenic removal from aqueous solutions by mixed magnetite–maghemite nanoparticles" isimli çalışmalarında magnetit ve maghemit nanopartikül karışımları ile arsenik uzaklaştırmak için yaptıkları çalışmada 1.5 mg/L derişimdeki Arsenik çözeltilerinden nanopartiküller ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Nanopartiküller ile pH 2-9 arasında ve 3 saat'te gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde asidik pH'larda maksimum adsorpsiyona 3.69 mg/g  $As^{+3}$  ve 3.71 mg/g  $As^{+5}$  değerlerine erişilmiştir ve pH 6.5 den sonra adsorpsiyon kapasitelerinde ciddi düşüşler gözlemlenmiştir (Chowdhury et al., 2010)

-Ajit Sharma ve arkadaşları sulardan arsenik uzaklaştırmak için Fe içeren aktif karbon nano ve mikro partiküller sentezlemişlerdir. Sentezledikleri nanopartiküller

yaklaşık 100nm boyutunda ve 781 m<sup>2</sup>/g nanopartikül yüzey alanına sahiptirler. Sentezledikleri nanopartiküller ile pH 6.5-7.5 aralığında, 20 mg/L derişimde maksimum adsorpsiyona 15 mg As<sup>+3</sup> /g aktif karbon ve 5 mg As<sup>+5</sup> /g aktif karbon olarak ulaşılmıştır (Sharma et al., 2010)

-Gautham Jegadeesan ve arkadaşlarının sentezledikleri TiO<sub>2</sub> nanopartiküller ile arsenik adsorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. Sentezledikleri TiO<sub>2</sub> nanopartiküller 409 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahiptirler. As<sup>+3</sup> ve As<sup>+5</sup> adsorpsiyonu için 1 mg/L Arsenik derişimine sahip çözeltide ve 0.2 g /L TiO<sub>2</sub> nanopartikül derişim de çalışmışlardır. Adsorpsiyon As<sup>+5</sup> için pH 7.0'da 50 µg/m<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub> nanopartikül ve As<sup>+3</sup> için 46 µg/m<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub> nanopartikül olarak gerçekleşmiştir (Gautham et al., 2010).

-Martinson ve Reddy sentezledikleri CuO nanopartiküller ile sulardan arsenik uzaklaştırmışlardır. Sentezledikleri 12-18 nm çapındaki CuO nanopartiküller ile pH 6.0 -10.0 aralığında maksimum adsorpsiyon 26.9 mg/g As<sup>+3</sup> için ve 22.6 mg/g As<sup>+5</sup> için olarak gerçekleşmiştir (Martinson and Reddy, 2009).

-Denizli ve arkadaşlarının 150-200 µm boyutundaki sistein içeren HEMA-MAC partiküller ile Cd uzaklaştırmak için yaptıkları çalışmada arsenik iyonunu yarışmacı iyon olarak kullanmışlardır. Kullandıkları mikro partiküller 189.2 m<sup>2</sup> yüzey alanına sahiptir ve 50 mg/L derişimde maksimum 6.7 mg/g As<sup>+3</sup> iyonu mikrokürelere adsorplanmıştır (Denizli et al., 2003).

Çizelge 4.10. Arsenik uzaklaştırılması için hazırlanan sorbentlerin karşılaştırılması

Referans	Adsorbent	Konsantrasyon	pH	Kapasite
Kamala et al. 2005	immobilize biomass	50-2500mg/L	6.0	704.1 mg As <sup>+3</sup> /g
	Fresh Biomass Garcinia cambogia	50-2500mg/L	6.0	128.1 mg As <sup>+3</sup> /g
Lafferty and Loeppert,2005	Ferrihydrite	0-150 mg/L	7.0	68.75 mg As <sup>+5</sup> /g
	Goethite	38 mg/L	7.0	442.8 mg As <sup>+5</sup> /g
Wasay et al.,	Basic yttrium		9.8-	305.8, mg As <sup>+3</sup> /g

1996			10.5	352.6, mg As <sup>+5</sup> /g
Raven and Loepper, 1998	Ferrihydrite	0.267–26.7 mmol/L		266.5 mg As <sup>+3</sup> /g 111.02 mg As <sup>+5</sup> /g
Navarro, F.J. Alguacil 2002	Activated carbon Wastewater – 1000	300 mg/L		2860 mg As <sup>+5</sup> /g
Min, and Hering, 1998	Fe(III) alginate gel	0–10 mg/L	4.0	352 mg As <sup>+5</sup> /g
Liu et. al., 2011	As <sup>+3</sup> baskılanmış α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> içerikli kitosan küreler		5.0	6.18 mg/g
Önnby et al., 2012)	As-MIP poliakrilamide kriyojel			20.3 mg/g
Hao et al., 2009	-SH fonksiyonile edilmiş Aktive Alümina adsorbent	20 mg/L	7.0	11.53 mg/g
White et al., 2009	Poli L-sistein ile kaplanmış manyetik Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		9.0	341 µmol/g
Chowdhury et al., 2010	magnetite–maghemite nanoparticles	1.5 mg/L	6.5	3.69 mg/gAs <sup>+3</sup> 3.71 mg/g As <sup>+5</sup>
Sharma et al., 2010	Fe içeren aktif karbon nano ve mikro partiküller 781 m <sup>2</sup> /g	20 mg/L	6.5-7.5	15 mg As <sup>+3</sup> /g 5 mg As <sup>+3</sup> /g
Gautham et al., 2010	TiO <sub>2</sub> nanopartiküller 409 m <sup>2</sup> /g	1 mg/L arsenik	7.0	50 µg As <sup>+5</sup> /m <sup>2</sup> 46 µg As <sup>+3</sup> /m <sup>2</sup> TiO <sub>2</sub> nanopartikül
Martinson and Reddy, 2009	CuO nanopartiküller		6.0 - 10.0	26.9 mg As <sup>+3</sup> /g 22.6 mg As <sup>+5</sup> /g
Denizli et al., 2003	HEMA-MAC partiküller 150-200 um	50mg/L		6.7 mg As <sup>+3</sup> /g

## 5. YORUMLAR

“ARSENİK BASKILANMIŞ NANOPARTİKÜLLERLE ÇEVRE SULARINDAN ARSENİK UZAKLAŞTIRILMASI” başlıklı doktora tez çalışması, yapılan deneysel verilerin ışığında sonuçlanmıştır. Bu sonuçlara göre;

- MAC monomeri, L-sistein ve metakriolil klorür ile reaksiyonu sonucu başarıyla sentezlenmiştir. Elde edilen monomer FTIR çalışmaları ile karakterize edilmiştir.
- MAC monomerinin sülfidril grupları ile arsenik iyonları arasındaki yüksek afiniteye bağlı olarak,  $As^{+3}$  ve  $As^{+5}$  türleri için ayrı ayrı ön kompleksler oluşturulmuştur ve kompleksleşmenin -SH grupları üzerinden gerçekleştiği FTIR spektrumu ile teyit edilmiştir.
- $As^{+3}$  ve  $As^{+5}$ 'e özgü boşlukların oluşması amacıyla her iki türe ait As-IIP nanopartiküller ayrı olarak sentezlenmiştir. Kontrol olarak yalnız arsenik baskılanmamış (NIP) nanopartiküller hazırlanmıştır.
- Hazırlanan As-IIP ve NIP nanopartiküllerin yapısı, FTIR spektrokopisi, zeta boyut ve zeta yük analizi, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Tünelleme elektron mikroskobu (TEM), elementel analiz gibi çeşitli yöntemlerle karakterize edilerek, As-IIP ve NIP nanopartiküllerin başarıyla sentezlendiği sonucuna varılmıştır.
- $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküllerin 30 ppm arsenik ilk derişim değeri için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla pH 5.0' da 67.13 mg  $As^{+3}$ /g ve pH 5.0'da 54.29 mg  $As^{+5}$ /g kuru nanopartikül olarak bulunmuştur.
- Langmuir teorik adsorpsiyon kapasitesi ise sırasıyla 73.1mg  $As^{+3}$ /g ve 62.66 mg  $As^{+5}$ /g olarak hesaplanmıştır ve deneysel verilerle uyumaktadır. Langmuir korelasyon katsayıları Freundlich korelasyon katsayılarına göre daha yüksektir ( $R^2 = 0,99$ ). Bu sonuç, Langmuir adsorpsiyon izoterminin bu sisteme daha uygun olduğunu göstermektedir.

- Hesaplamalar sonucunda,  $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküllerde sulu çözeltilerde arsenik için ikinci derece kinetik modelin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. İkinci derece kinetik hesaplamalarda elde edilen teorik  $Q_e$  değerleri, deneysel  $Q_e$  değerlerine oldukça yakındır. Bu sonuçlar  $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküllerde sulu çözeltilerde arsenik için, adsorpsiyonun kimyasal kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir.
- $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküllerin bağıl seçicilik katsayısı ( $K'$  değeri) incelendiğinde, aktif bağlanma bölgeleri NIP nanopartiküle göre daha seçici olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonucta;  $As^{+3}$ -IIP nanopartikülün  $As^{+5}$ 'e göre 7.21 kat;  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  ve  $NO_3^-$  anyonlarına göre sırasıyla 9.92, 9.99 ve 5.40 kat daha seçicidir. Bunun yanında,  $As^{+5}$ -IIP nanopartikülünün  $K'$  değerleri,  $As^{+3}$ 'e göre 2.48 kat;  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  ve  $NO_3^-$  anyonlarına göre sırasıyla 1.60, 5.41 ve 4.59 kat daha seçici olduğunu göstermektedir.
- $As^{+3}$ -IIP nanopartiküller ile yapılan çevre suyu çalışmasında arsenik uzaklaştırma oranı %94 olarak,  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküller ile yapılan çevre suyu çalışmasında ise arsenik uzaklaştırma oranı % 95.5 olarak tespit edilmiştir.
- As-IIP nanopartiküllere adsorplanan arsenik iyonlarının desorpsiyonu için 0.05%lik tiyoüre içeren 0.01 M  $HNO_3$  (pH:4.0) çözeltisi, desorpsiyon ajanı olarak kullanılmıştır.
- $As^{+3}$ -IIP ve  $As^{+5}$ -IIP nanopartiküllerin en az 10 kez tekrarlanan adsorpsiyon çalışmasında, desorpsiyon oranı sırasıyla %97 ve %95 olarak kaydedilmiştir. Desorpsiyon oranı, bu nanopartiküller için oldukça yüksektir ve arsenik adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma olmadığı sonucuna varılmıştır.
- Sonuç olarak; bu doktora tez çalışmasında, iyon baskılama teknolojisi ile As-IIP nanopartiküllerin hazırlanarak, çevre sularından arseniğin yüksek seçicilik ve verim ile uzaklaştırılması başarıyla sonuçlanmıştır.

## 6. KAYNAKLAR

- Ahmed M.Feroze (2008) WATER SUPPLY TECHNOLOGIES FOR ARSENIC MITIGATION Arsenic Contamination of Groundwater: Mechanism, Analysis, and Remediation, Satinder Ahuja (Edit ) Copyright © 2008 John Wiley & Sons, Inc. 329-366
- Ahmed M.F.: (2001) An Overview of Arsenic Removal Technologies in Bangladesh and India. *BUET-UNU International Workshop Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water* Dhaka, Bangladesh
- Akın İlker (2010) Membran Prosesleri Kullanılarak İçme Sularından Arseniğin Giderilmesi Yüksek Lisans Tezi Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Alexander Cameron, Hakan S. Andersson, Lars I. Andersson, Richard J. Ansell<sup>4</sup>, Nicole Kirsch, Ian A. Nicholls, John O'Mahony and Michael J. Whitcombe (2006) Review Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003, *J. Mol. Recognit.*; 19: 106–180
- Alp İnan M. Necdet, Deniz Dölgen, Hülya Boyacıoğlu, Hasan Sarptaş (2010) İçme Suyundan Kimyasal Yöntemlerle Arsenik Giderimi İtÜ dergisi, Su Kirlenmesi Kontrolü Cilt:20, Sayı:1,
- Andaç, M., Özyapı, E., Şenel, S., Say, R., Denizli, A., 2006, Ion-Selective Imprinted Beads for Aluminum Removal from Aqueous Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1780-1786. Metal/İyon Baskılama eklenince
- Andaç, M., Mirel, S., Şenel, S., Say, R., Ersöz, A., Denizli, A., (2007), Ion-imprinted beads for molecular recognition based mercury removal from human serum, *Int. J. Biol. Macromolecules*, 40, 159-166.
- Ayhan, A. (2004) "Yeni Bir Teknolojik Çağın Kapısı Aralanırken: Nanoteknoloji", S.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Konya. İpek Yolu Dergisi, Konya Ticaret Odası, Mart 2004 Sayısı

- Baş A. Levent, Ömer Demet (1992) Çevresel Toksikoloji Yönünden Bazı Ağır Metaller Ekoloji Sayı: 5 42-47
- Başkan, M.B. ve Pala, A., (2009), İçme Sularında Arsenik Kirliliği: Ülkemiz Açısından Bir Değerlendirme, PAÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi, 15, 69-79
- Bissen, M. and Frimmel, F.H., (2003), Arsenic—A review Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility, Acta Hydrochim. Hydrobiol., 31(1), 9-18.
- Chowdhury Saidur Rahman • Ernest K. Yanful • Allen R. Pratt (2010) Arsenic removal from aqueous solutions by mixed magnetite–maghemite nanoparticles Environ Earth Sci
- Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Koay, F.L.G., Azni, I., (2007), Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, Desalination, 217, 139–166.
- Çakıroğlu Mehmet Efe (2009) Demir Oksitler İle İçme Sularından Arsenik Giderimi Yüksek Lisans Tezi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Çöl M. and Çöl C., (2004), Arsenic Concentrations in the Surface, Well, and Drinking Waters of the Hisarcik, Turkey, Area, Human and Ecological Risk Assessment: An international journal, 10, 461–465.
- Çakmakçı M., Baspınar A.B., Balaban Ü., Uyak V, Koyuncu, Kınacı C., (2008). İçme Sularında Arsenik ve Giderme Yöntemleri, Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları'08 Sempozyumu, İstanbul,
- Can Seda (2003) Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu kinetiği ve polimerik ürünün özellikleri üzerine tuz etkisi, Balıkesir üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Cheung, C.W., Porter, J.F., McKay, G., (2001), Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char, Water Research, 35(3), 605–612.

Çıracı, S. (2006). Türkiye’de Nanoteknoloji. Bilim ve Teknik. 1-24.

Cormack Peter A.G., Klaus Mosbach (1999) Molecular imprinting: recent developments and the road ahead Reactive & Functional Polymers 41 , 115–124

Denizli Adil, Bora Garipcan, Abdülkerim Karabakan, Rıdvan Say, Sibel Emir, Süleyman Patır. (2003), Metal-complexing ligand methacryloylamidocysteine containing polymer beads for Cd(II) removal, Separation and Purification Technology 30 3–10

Duker, A.A., Carranza, E.J.M, Hale, M, (2005), Arsenic geochemistry and health, Environment International. 31, 631-641.

Ekoloji Teknik, (2009), Sudan arsenik giderme, Ekoloji Teknik Dergi, 3, 22-28.

EPA, (2000a), Arsenic in Drinking Water Rule Economic Analysis, EPA 815-R-00-026, U.S. Environmental Protection Agency, USA, 257p, <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/upload/arsenicdwrea.pdf>.

EPA, (2000b), Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water, EPA 815-R-00-028, U.S. Environmental Protection Agency, USA, 284p, [http://www.epa.gov/ogwdw/arsenic/pdfs/treatments\\_and\\_costs.pdf](http://www.epa.gov/ogwdw/arsenic/pdfs/treatments_and_costs.pdf).

EPA, (2001), Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Final Rule (66 FR 6976), U.S. Environmental Protection Agency, USA, 174p, [http://water.epa.gov/drink/info/arsenic/upload/2005\\_11\\_10\\_arsenic\\_ars\\_final\\_app\\_b.pdf](http://water.epa.gov/drink/info/arsenic/upload/2005_11_10_arsenic_ars_final_app_b.pdf)

EPA, (2002a), Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water, EPA/542/R-02/004, U.S. EPA/National Service Center for Environmental Publications, Cincinnati, 132p, <http://epa.gov/nrmrl/wswrd/dw/arsenic/research.html>.



EPA, (2002b), Implementation Guidance for the Arsenic Rule, U.S. EPA, USA, 83p, [http://water.epa.gov/drink/info/arsenic/upload/2005\\_11\\_10\\_arsenic\\_ars\\_final\\_-mainguide\\_9-13.pdf](http://water.epa.gov/drink/info/arsenic/upload/2005_11_10_arsenic_ars_final_-mainguide_9-13.pdf).

Erekici, M.,( 2009), Doğal adsorbanlarla (mısır koçanı, çam kozalağı, pirina, kireç) arsenik giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 79s.

Fatih Gürkan (2011) İçme Sularında Arsenik Giderimi <http://www.Mesaidergisi.Org/Makale.Asp?Id=634484187124687500&Dil=>

Finette, G.M.S., Mao, Q-M, Hearn, M.T.W., (1997), Comparative studies on the isothermal characteristics of proteins adsorbed under batch equilibrium conditions to ion-exchange, immobilised metal ion affinity and dye affinity matrices with different ionic strength and temperature conditions, Journal of Chromatography A, 763 (1-2), 71-90.

Geboloğlu Uğur (2010) Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesi ile Arsenik Giderimi Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Gizli N., Demircioğlu M., (2009), Suda Arsenik: Kimyası ve Uzaklaştırılması, TMMOB İzmir İl Koordinasyonu, TMMOB İzmir Kent Sempozyumu, 259-267, İzmir.

Guan Guijian, Bianhua Liu, Zhenyang Wang and Zhongping Zhang (2008) Imprinting of Molecular Recognition Sites on Nanostructures and Its Applications in Chemosensors Sensors, 8, 8291-8320;

Güven Güldem (2005) Eş Boyutlu, Katyonik, Fonksiyonel Grup İçeren /İçermeyen, Manyetik Yüklü Nanopartiküllerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Nükleik Asit Uygulamaları, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi

Gülbaş, G., (2009), Doğal materyallerle (Kula volkaniti ve zeolit ) sulardan arsenik giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 71s.

- Gürmen Sebahattin, Burçak Ebin (2008) Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası 30-38
- Halem D. van, S. A. Bakker, G. L. Amy, and J. C. van Dijk (2009) Arsenic in drinking water: a worldwide water quality concern for water supply companies *Drink. Water Eng. Sci.*, 2, 29–34,
- Hao Jumin, Mei-Juan Han, Xiaoguang Meng. (2009) Preparation and evaluation of thiol-functionalized activated alumina for arsenite removal from water *Journal of Hazardous Materials* 167, 1215–1221
- Haupt Karsten, and Klaus Mosbach (2000) Molecularly Imprinted Polymers and Their Use in Biomimetic Sensors *Chem. Rev.*, 100, 2495-2504
- Hoshino Yu, Takashi Kodama, Yoshio Okahata, and Kenneth J. Shea, (2008) Peptide Imprinted Polymer Nanoparticles: A Plastic Antibody *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 15242–15243
- Hu Yuling, Jialiang Pan, Kaige Zhang, Haixian Lian, Gongke Li (2012) Novel applications of molecularly imprinted polymers in sample preparation *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. xxx, No. x,
- Hung Dang Q., Olga Nekrassova, Richard G. Compton (2004) Review Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review *Talanta* 64 269–277
- Hughes Michael F. (2002) Arsenic toxicity and potential mechanisms of action *Toxicology Letters* 133 1–16
- IARC-Working Group, (2009), IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 100, A Review of Human Carcinogens Part C: Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts, WHO Press, France, 524p,  
<http://www.iarc.fr/en/publications/list/monographs/index.php>.
- İkizoğlu, E., (2008), Sularda arsenik, Kimya Mühendisleri Odası Kimya Mühendisliği Dergisi, 170, 28-30.

- Jain C. K., I. ALI (2000) Arsenic: Occurrence, Toxicity And Speciation Techniques  
Wat. Res. Vol. 34, No. 17, pp. 4304-4312,
- Jegadeesan Gautham, Souhail R. Al-Abed, Vijayakumar Sundaram, Hyeok Choi,  
Kirk G. Scheckel, Dionysios D. Dionysiou (2010) Arsenic sorption on TiO<sub>2</sub>  
nanoparticles: Size and crystallinity effects. water research 44, 965 – 973
- Labrou, N.E. and Clonis, Y.D., (1995), The interaction of candida boidinii formate  
dehydrogenase with a new family of chimeric biomimetic dye-ligands,  
Archives of Biochemistry and Biophysics, 316, 169-178.
- Lee Mei-Hwa, James L. Thomas, Yun-Chao Chen, Hsuan-Yun Wang, and Hung-  
Yin Lin, (2012) Hydrolysis of Magnetic Amylase-Imprinted Poly(ethylene-  
co-vinylalcohol) Composite Nanoparticles ACS Appl. Mater. Interfaces, 4,  
916–921
- Liu Bingjie, Xin Lv, Dongfeng Wang, Ying Xu, Li Zhang, Yujin Li (2012) Study On  
Adsorption Behavior Of As(III) Onto Chitosan Resin With As(III) As  
Template Ions Journal Of Applied Polymer Science, Vol. 125, 246–253
- Liu Bingjie, Dongfeng Wang, Haiyan Li, Ying Xu, Li Zhang (2011) As(III) removal  
from aqueous solution using  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnated chitosan beads with  
As(III) as imprinted ions. Desalination 272, 286–292
- Ma Guanghui, (2003) Control Of Polymer Particle Size Usingporous Glass  
Membrane Emulsificationa Review China Particuology Vol. 1, No. 3, 105-  
114
- Mahimairaja S., Bolan N. S., Adriano D. C. And Robinson B., (2005) Arsenic  
Contamination And Its Risk Management In Complex Environmental  
Settings, Advances In Agronomy, Volume 86, Copyright 2005, Elsevier  
Inc. All Rights Reserved. p: 82
- Mandal B. K, Suzuki K T. Arsenic round the world: a review Talanta 58 (2002)  
201–235

- Martinson Carol A., K.J. Reddy (2009) Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) by cupric oxide nanoparticles Journal of Colloid and Interface Science 336, 406–411
- Matschullat Jörg (2000) Arsenic in the geosphere a review The Science of the Total Environment 249. 297]312
- Mayes Andrew G. Klaus Mosbach (1997) Molecularly imprinted polymers: useful materials for analytical chemistry? trends in analytical chemistry, 16,. 6,
- Mayes A.G. a, M.J. Whitcombe (2005) Synthetic strategies for the generation of molecularly imprinted organic polymers Advanced Drug Delivery Reviews 57 1742– 1778
- Menceloğlu Yusuf Z. (2008) uluslararası rekabet stratejileri: Nanoteknoloji ve türkiye tüsiad rekabet stratejileri dizisi :11
- Mohan D. and Pittman Jr. C.U., (2007), Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review, Journal of Hazardous Materials, 142, 1-53.
- Mohanraj VJ and Y Chen ( 2006 ) Nanoparticles – A Review. Tropical Journal of Pharmaceutical Research,; 5 (1): 561-573
- Mondal P., C.B. Majumder\*, B. Mohanty (2006) Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments Journal of Hazardous Materials B137 464–479
- Ntvmsnbc (2012) NASA'nın büyük keşfi 'hatalı' çıktı <http://www.ntvmsnbc.com/id/25365084/>09 Temmuz 2012
- O'Connor John T., EngD, PE, and Thomas L. O'Connor, 2001, (Arsenic in Drinking Water Part 2. Human Exposure and Health Effects H2O'C Engineering, LLC) <http://www.h2oc.com/pdfs/Health.pdf>
- Önnby L., V. Pakade, B. Mattiasson, H. Kirsebom (2012) Polymer composite adsorbents using particles of molecularly imprinted polymers or aluminium

oxide nanoparticles for treatment of arsenic contaminated waters water research. 46, 4111 -4120

Özdemir, F., (2010), İçme Sularından Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Sakarya, 97s.

Özkan ilker (2006) Nanoteknolojik Yöntemler İle Malzemenin Yüzey Özelliklerinin İyileştirilmesi Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Özkara Serpil, Muge Andac, Veyis Karakoc, Rıdvan Say, Adil Denizli (2011) Ion-Imprinted PHEMA Based Monolith for the Removal of Fe<sup>+3</sup> Ions from Aqueous Solutions Journal of Applied Polymer Science, Vol. 120, 1829–1836

Öztürk, R., (2009), Manisa ve Bazı İlçelerin Yeraltı ve İçme Sularında Arsenik Miktarının Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Manisa, 35s.

Öngür T., (2008) Sudaki Arsenik, Jeoloji Müh. Odası Haber Bülteni, 2008/4, 83-91, [http://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/fbc40ba0c00c0a4\\_ek.pdf?dergi=HABER%20B%DCLTEN%DD](http://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/fbc40ba0c00c0a4_ek.pdf?dergi=HABER%20B%DCLTEN%DD).

Perçin Işık, Veyis Karakoç, Sinan Akgöl, Erol Aksöz, Adil Denizli (2012) Poly(hydroxyethyl methacrylate) based magnetic nanoparticles for plasmid DNA purification from Escherichia coli lysate, Materials Science and Engineering C 32 1133–1140

Poma Alessandro, Anthony P.F. Turner and Sergey A. Piletsky (2010) Advances in the manufacture of MIP nanoparticles Trends in Biotechnology, , Vol. 28, No. 12

Rao T. Prasada, R. Kala, S. Daniel (2006) Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics, Analytica Chimica Acta 578 105–116

Rao J.P., K.E. Geckeler (2011) Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters Progress in Polymer Science 36 , 887–913

- Roy Pradosh and Anupama Saha (2002) Metabolism and toxicity of arsenic: A human carcinogen CURRENT SCIENCE, VOL. 82, NO. 1,
- Sharma Ajit, NishithVerma, AshutoshSharma, Dinesh Deva, Nalini Sankararamakrishnan (2010) Iron doped phenolic resin based activated carbon micro and nanoparticles by milling: Synthesis, characterization and application in arsenic removal. Chemical EngineeringScience 65,3591–3601
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., (2002), A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, Applied Geochemistry, 17, 517–568.
- Smith Allan H., Meera M. Hira Smith (2004) Arsenic drinking water regulations in developingcountries with extensive exposure Toxicology 198 39–44
- Solans C., P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, M.J. Garcia-Celma (2005) Nano-emulsions, Current Opinion in Colloid & Interface Science 10, 102 – 110
- Tamayo F.G., E. Turiel, A. Mart´ın-Esteban (2007) Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and solid-phase microextraction: Recent developments and future trends Journal of Chromatography A, 1152 32–40
- Tan Chau Jin, Shalom Wangrangsimakul, Renbi Bai, and Yen Wah Tong, (2008) Defining the Interactions between Proteins and Surfactants for Nanoparticle Surface Imprinting through Miniemulsion Polymerization, Chem. Mater., 20, 118–127
- Tekbaş Ömer Faruk,. Recai OĞUR (2008) Arsenik, İçme Suları ve Sağlık Memleket-Mevzuat Dergisi-Yerel Yönetim Araştırma Yardım ve Eğitim Derneği (YAYED) Cilt:4 Sayı:42 Aralık 2008 sayfa:48-52.
- Teixeira Mônica C. (2007) Raman spectroscopy and DFT calculations of As(III) complexation with a cysteine-rich biomaterial a Journal of Colloid and Interface Science 315 128–134

- Tokonami Shiho, Hiroshi Shiigi, Tsutomu Nagaoka (2009) Review: Micro- and nanosized molecularly imprinted polymers for high-throughput analytical applications *Analytica Chimica Acta* 641, 7–13
- Topal, F., (2009), İçme Sularından Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul, 83s.
- TS 266, (2005), Sular-İnsani Tüketim Amaçlı Sular, TSE, Ankara.
- Tsoi Yeuk-Ki, Yee-Man Ho, Kelvin Sze-Yin Leung (2012) Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification. *Talanta* 89, 162– 168
- Tunçok, Y., (2008), İçme Suyunda Ağır Metaller ve İnsan Sağlığına Etkileri, Dokuz Eylül Üniv. Farmakoloji ABD, 38s.
- Tübitak, (2004). Vizyon 2023 Projesi Nanoteknoloji Strateji Grubu, Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri, Ankara.
- Türk Meltem, (2011), Nanoteknoloji Nedir? Faydaları ve Kullanım Alanları Nelerdir?.<http://www.bilgiustam.com/nanoteknoloji-nedir-faydaları-ve-kullanım-alanları-nelerdir/>
- Ulu, F., (2010), İçme Sularından Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Elektrokoagülasyon ile Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 123s.
- Umpleby, R.J. 2nd, Baxter, S.C., Chen Y., Shah, R.N., Shimizu, K.D., (2001), Characterization of Molecularly Imprinted Polymers with the Langmuir-Freundlich Isotherm, *Analytical Chemistry*, 73, 4584-4591.
- Yağmur, F., Hancı, İ. H., (2002), Arsenik, *Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi (sted)*, 11(7), 250-251, <http://www.ttb.org.tr/STED/sted0702/arsenik.pdf>.
- Yaşa Erol (2009) Ters Ozmoz (TO) Su Arıtma Tekniği Ve Muhtelif Kullanım Alanları IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi Seminer Bildirisi.

- Yavuz, H., Karakoç, V., Türkmen, D., Say, R., Denizli, A, (2007), Synthesis of cholesterol imprinted polymeric particles, Int. J. Biol. Macromolecules, 41, 8–15.
- Yenial Ünzile 2012 SULARDAN Arseniğin Giderilmesi YÜKSEK Lisans Tezi  
İstanbul Teknik Üniversitesi, FEN Bilimleri Enstitüsü
- Wang Suiling, Catherine N. Mulligan (2006) Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution Science of the Total Environment 366 701– 721
- WHO, (1993), Guidelines for Drinking Water Quality, Volume 1, Recommendations, 2nd ed., World Health Organization, Geneva, [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq2v1/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq2v1/en/).
- White Brianna R., Brandon T. Stackhouse, James A. Holcombe (2009) Magnetic  $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles coated with poly-L-cysteine for chelation of As(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) Journal of Hazardous Materials 161, 848–853
- Wolz Ulrike Schuhmacher, Hermann H. Dieter, Dominik Klein, and Klaus Schneider<sup>1</sup> (2009) Oral exposure to inorganic arsenic: evaluation of its carcinogenic and non-carcinogenic effects Critical Reviews in Toxicology,; 39(4): 271–298
- Zeynep Açık, Seval Güven (2012) Nanoteknoloji, Çevre Ve Aile Tüketici Yazıları III, Hacettepe Üniversitesi Tüketici - Pazar - Araştırma – Danışma Test Ve Eğitim Merkezi (Edit); Prof. Dr. Müberra Babaoğul, Prof. Dr. Arzu Şener,Uzm. Esna Betül Buğday, Isbn: 978-605-88778-2-5. P: 142-171
- Zhang Wei-xian ( 2003 ) Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview Journal of Nanoparticle Research 5: 323–332,
- 67/548/EEC, (1967), Council Directive 67/548/EEC of 27 June 1967 on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances, The Council of the European Economic community, Belgium,



## **ÖZGEÇMİŞ**

Ad-Soyad : Veyis KARAKOÇ  
Doğum yeri : Kalecik  
Doğum tarihi : 15.11.1978  
Medeni hali : Bekar  
Yabancı Dil : İngilizce, Almanca  
E-posta : [vkarakoc@hacettepe.edu.tr](mailto:vkarakoc@hacettepe.edu.tr)  
veyiskarakoc@yahoo.com

## **EĞİTİM**

Lisans : 1997-2003 Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü  
Yüksek lisans: : 2003-2006 Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Biyokimya Anabilim Dalı  
Doktora: : 2009-2012 Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Biyokimyaji Anabilim Dalı