

**ARSENİK İYONLARININ ADSORPSİYONUNDA
KULLANILAN POLİ(1-VİNİLİMİDAZOL) AŞILANMIŞ
POLİMERİK ADSORBENT HAZIRLANMASI**

**PREPARATION OF POLY(1-VINYLMIDAZOLE) GRAFTED
POLYMERIC ADSORBENT USED IN ADSORPTION OF
ARSENIC IONS**

ESMA ESRA AKYÜZ

PROF. DR. CENGİZ KAVAKLI

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2020

ÖZET

ARSENİK İYONLARININ ADSORPSİYONUNDA KULLANILAN POLİ(1-VİNİLİMİDAZOL) AŞILANMIŞ POLİMERİK ADSORBENT HAZIRLANMASI

Esmâ Esra AKYÜZ

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI

Haziran 2020, 64 Sayfa

Bu tez çalışmasında, tersiyer amin fonksiyonel gruplara sahip yeni polistiren esaslı anyon değiştirici (PS-VIM) adsorbent malzeme, 1-vinilimidazolün klorometil polistiren polimerik partiküller üzerine ATRP aşılı polimerizasyonu reaksiyonu ile sentezlenmiştir. 1-vinilimidazol monomerinin klorometil polistiren polimerik partiküller üzerine aşılama derecesi %83,65 olarak bulunmuştur. Polimerik adsorbent malzemenin yapısal ve morfolojik özellikleri FTIR, SEM ve EDX kullanılarak analiz edilmiştir. 1-vinilimidazol aşılama polistiren esaslı polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Çözelti pH'ı, temas süresi, As(V) başlangıç derişimi, iyonik şiddet ve girişim yapan anyonların adsorpsiyon üzerindeki etkileri kesikli adsorpsiyon deneyleri ile 25 °C'da incelenmiştir. As(V) iyonlarının adsorpsiyonunun pH'a bağlı olduğu ve maksimum adsorpsiyonun pH 5,00'te gerçekleştiği tespit edilmiştir. Kinetik çalışmalar, As(V) iyonlarının PS-VIM polimerik partiküller üzerine gerçekleşen adsorpsiyon işleminin, yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline ($R^2=0,9902$) uyduğunu göstermiştir. As(V) iyonları için PS-VIM adsorbentinin adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeline uyduğu bulunmuştur. As(V) iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasitesi, Langmuir

izoterm inde pH 5,00'te 90,10 mg/g adsorbent olarak belirlenmiştir. Çözeltinin iyonik şiddetinin NaCl ile artması, As(V) iyonlarının adsorpsiyonunu etkilediğini göstermiştir. Adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşimin, elektrostatik etkileşim olduğu tespit edilmiştir. As(V) iyonlarının adsorpsiyonu, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ ve PO₄³⁻ gibi girişim yapan iyonların varlığında incelenmiş ve SO₄²⁻ iyonlarının As(V) iyonlarının adsorpsiyonunu önemli ölçüde etkilediği, ancak Cl⁻ iyonlarının en az etkiye sahip olduğu bulunmuştur. On adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü, polimerik malzemenin, As(V) iyonlarının sulu çözeltiden verimli bir şekilde uzaklaştırılması için uygun olduğunu göstermiştir. Adsorbent olarak kullanılan PS-VIM polimerik partiküllerinin yüksek derişimlerde As(V) iyonları içeren çeşme sularından arsenik iyonlarını uzaklaştırdığı gösterilmiştir. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlardan, PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için etkili bir adsorbent malzeme olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, arsenik, aşılama, ATRP tekniği, CMPS polimerik partiküller, polimerizasyon, PS-VIM, PS-VIM-As(V), Cu(I)Br, 2-2' Bipiridil, 1-Vinilimidazol.

ABSTRACT

PREPARATION OF POLY(1-VINYLMIDAZOLE) GRAFTED POLYMERIC ADSORBENT USED IN ADSORPTION OF ARSENIC IONS

Esmâ Esra AKYÜZ

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI

June 2020, 64 pages

In this thesis, the new polystyrene-based anion exchanger (PS-VIM) adsorbent material with tertiary amine functional groups was synthesized by ATRP graft polymerization reaction on chloromethyl polystyrene polymeric particles of 1-vinyl imidazole. The degree of grafting of the 1-vinylimidazole monomer on chloromethyl polystyrene polymeric particles was found to be 83,65%. Structural and morphological properties of polymeric adsorbent material were analyzed by using FTIR, SEM and EDX. As (V) adsorption properties of 1-vinylimidazole grafted polystyrene-based polymeric particles were investigated. Solution pH, contact time, As(V) initial concentration, ionic strength and effects of interfering anions on adsorption were investigated at 25 °C by batch adsorption experiments. It was found that adsorption of As(V) ions depends on pH and maximum adsorption occurs at pH 5,00. Kinetic studies have shown that the adsorption process of As(V) ions on PS-VIM polymeric particles fits to the pseudo second order reaction model ($R^2=0,9902$). The adsorption isotherm of the PS-VIM adsorbent for As (V) ions was found to fit the Langmuir model. The maximum adsorption capacity of As(V) ions was determined as 90,10 mg/g adsorbent at pH 5,00 from Langmuir isotherm. Increasing

the ionic strength of the solution with NaCl has been observed to affect the adsorption of As(V) ions. The interaction between adsorbent and adsorbate has been found to be electrostatic interaction. The adsorption of As(V) ions was examined in the presence of interfering ions such as Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and PO_4^{3-} , and it was found that SO_4^{2-} ions significantly affected the adsorption of As(V) ions, but Cl^- ions had the least effect. Ten adsorption-desorption cycles have shown that the polymeric material is suitable for efficient removal of As(V) ions from the aqueous solution. PS-VIM polymeric particles used as adsorbents have been shown to remove arsenic ions from tap waters containing As(V) ions at high concentrations. From the results obtained in this thesis study, it was concluded that PS-VIM polymeric particles can be used as an effective adsorbent material for removing As(V) ions from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, arsenic, grafting, ATRP technique, CMPS polymeric particles, polymerization, PS-VIM, PS-VIM-As(V), Cu(I)Br, 2,2'-Bipyridyl, 1-Vinylimidazole.

TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarım sũresince gerek deneysel aŐamada gerekse tez yazım aŐamasında sađlamıŐ olduğu yardım ve gœsterdiđi ilgiden dolayı değerli hocam Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI'ya en içten teŐekkũrlerimi sunarım. Prof. Dr. Pınar AKKAŐ KAVAKLI ve Dr. Serhad TILKI hocalarıma da tez çalıŐmalarım sırasında sağladıkları yardım ve gœsterdikleri ilgi için teŐekkũrlerimi sunarım.

Beraber çalıŐtıđımız değerli arkadaŐım Melike DAMAR'a ve deneylerimi bitirmem konusunda desteğini esirgemedен yardım eden Sinem PEHLIVANOĞLU'na teŐekkũrũ bir borç bilirim.

Maddi ve manevi olarak hiçbir desteğini esirgemeyen ve her zaman beni onure eden çok kıymetli aileme ve bilhassa canım kardeŐim Elif'e yũrekten teŐekkũr ederim.

Esmasra AKYUZ

Haziran 2020, Ankara

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimerler ve Özellikleri	3
2.2. Polimer Modifikasyon Teknikleri.....	5
2.2.1. Çapraz Bağlanma Tekniği	5
2.2.2. Karışım Hazırlama Tekniği	6
2.2.3. Kompozit Oluşumu	6
2.2.4. Aşılama Tekniği.....	7
2.3. Aşılama Teknikleri.....	7
2.3.1. Kimyasal Yollarla Başlatılan Aşılama Teknikleri	7
2.3.1.1. Serbest Radikaller ile Aşılama Tekniği	7
2.3.1.2. Canlı Polimerizasyon ile Aşılama Tekniği	8
2.3.1.2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) Tekniği	8
2.3.1.2.2. Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transferi (RAFT) Tekniği	9
2.3.1.2.3. Nitroksit Aracılı Polimerizasyon (NMP) Tekniği	10
2.3.1.3. İyonik Aşılama Tekniği	11
2.3.2. Radyasyonla Aşılama Teknikleri	12
2.3.2.1. Serbest Radikaller ile Aşılama Tekniği	12
2.3.2.2. İyonik Radikaller ile Aşılama Tekniği	13
2.3.3. Fotokimyasal Aşılama Tekniği	14
2.3.4. Plazma Radyasyonu ile Aşılama Tekniği	15

2.3.5. Enzimatik Aşılama Tekniği	15
2.4. Stiren ile İlgili Bilgiler	16
2.5. Klorometil Stiren ile İlgili Literatür Çalışmaları	16
2.6. Arsenik.....	19
2.7. Karakterizasyon Yöntemleri	21
2.7.1. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi.....	21
2.7.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri	23
2.7.3. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	24
2.7.4. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi.....	25
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	26
3.1. Tez Çalışmaları İçin Kullanılan Kimyasalların Bilgileri.....	26
3.2. ATRP Tekniği ile PS-VIM Polimerik Partiküllerin Hazırlanması	27
3.3. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Arsenik Numunelerinin Hazırlanması.....	29
3.4. PS-VIM Polimerik Partiküllerin As(V) Adsorpsiyonu.....	29
3.4.1. pH Etkisi	29
3.4.2. Adsorpsiyon Kinetiği.....	29
3.4.3. Başlangıç Derişiminin Etkisi	30
3.4.4. Girişim Yapan Anyonların İncelenmesi.....	32
3.4.5. İyonik Şiddetin Etkisinin İncelenmesi.....	33
3.4.6. Çeşme Suyu Ortamının Etkisinin İncelenmesi	33
3.4.7. As (V) İyonlarının Desorpsiyon Çalışmaları.....	33
4. DENEYSEL SONUÇLAR	34
4.1. Karakterizasyon Çalışmaları	34
4.1.1. FT-IR Analizleri.....	34
4.1.2. SEM Analizleri	35
4.1.3. EDX Analizleri	37
4.1.4 SEM-EDX Haritalaması	39
4.2. PS-VIM Polimerik Partiküllerinin As(V) İyonlarını Adsorpsiyonu	41
4.2.1. pH Etkisi	41
4.2.2. Adsorpsiyon Kinetiği.....	43
4.2.3. Başlangıç Derişiminin Etkisi	46

4.2.4. Adsorpsiyon İzotermi	46
4.2.5. As(V) Adsorpsiyonuna Girişim Etkileri	48
4.2.5.1. Anyon Etkisi	48
4.2.5.2. İyonik Şiddet Etkisi	49
4.2.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik	50
4.2.7. Çeşme Suyu Ortamının Etkisi	51
4.2.8. PS-VIM Polimerik Partiküllerin As(V) Adsorpsiyonu Kapasitesinin Literatür Çalışmalarıyla Karşılaştırılması	53
5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	54
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polimer modifikasyon metotlarının şematik gösterimi	5
Şekil 2.2. (A)Fizyoemilim(I), yüzeye aşılama(II), yüzeyden aşılama(III). (B) Moleküler çapraz bağlanma(I), moleküller arası çapraz bağlanma(II)	7
Şekil 2.3. Redoks reaksiyonu aracılığıyla dolaylı bir yöntem kullanılarak üretilen serbest radikallere bir örnek	8
Şekil 2.4. ATRP dengesi.....	9
Şekil 2.5. SI-tersinir ekleme-parçalanma zinciri transferi altında homo-poli (stiren) fırçaların hazırlanması	10
Şekil 2.6. Nitroksit aracılı polimerizasyonda aktivasyon-deaktivasyon dengesi. İki bileşenli başlatma sistemi(a) ve tek bileşenli başlatma sistemi(b)	11
Şekil 2.7. Katyonik mekanizmaya örnek.....	12
Şekil 2.8. Anyonik mekanizmaya örnek.....	12
Şekil 2.9. Ön ışınlama ile aşılama (a).....	13
Şekil 2.10. Peroksidasyon ile aşılama (b).....	13
Şekil 2.11. Karşılıklı ışınlama ile aşılama (c)	13
Şekil 2.12. Yol I. Omurgadan başlatılan katyonik aşılama reaksiyon mekanizması. Yol II. Monomer aracılığıyla başlatılan katyonik aşılama reaksiyon mekanizması	14
Şekil 2.13. Fotokimyasal aşılama yöntemi için mekanizma	15
Şekil 2.14. ATRP ile dallanmış polimer oluşturmak için CMS' nin homopolimerizasyonunun şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.15. Dendrigraft polistirenlerin gösterimi	19
Şekil 2.16. 25 °C ve 101.3 kPa'daki arsenik için Eh–pH diyagramı	21
Şekil 2.17. As(V)'in ayrılması.....	21
Şekil 2.18.a. Tek-ışın demetli Fourier Transform IR Spektrometreler.....	23
Şekil 2.18.b. Çift-ışın demetli Fourier Transform IR Spektrometreler	23
Şekil 2.19. ICP-MS şematik gösterimi	24
Şekil 2.20. SEM'in şematik diyagramı	25
Şekil 2.26. X-ray üretim prosesinin şematik gösterimi	27
Şekil 3.1. Aşılama çalışmalarının yapıldığı deney düzeneği.....	28
Şekil 3.2. ATRP tekniği kullanılarak CMPS polimerik partiküllere VIM aşılama	28

Şekil 4.1. a) CMPS polimerik partiküller b) PS-VIM polimerik partiküller c) PS-VIM-As(V) polimerik partiküllere ait FT-IR spektrumları	35
Şekil 4.2. CMPS (a,b), PS-VIM (c,d) ve PS-VIM-As(V) (e,f) polimerlerinin SEM görüntüleri (300x ve 2000x).....	36
Şekil 4.3.a. CMPS polimerik partiküllerinin EDX spektrumları	37
Şekil 4.3.b. PS-VIM polimerik partiküllerinin EDX spektrumları	38
Şekil 4.3.c. PS-VIM-As(V) polimerik partiküllerinin EDX spektrumları	38
Şekil 4.4. Bir PS-VIM-As(V) polimerik partikül üzerinde element haritalaması	40
Şekil 4.5. Vinilimidazol ve arsenik asitin pH'ın bir fonksiyonu olarak çözelti içerisindeki türlerinin dağılımı	42
Şekil 4.6. Polivinil imidazolün asidik çözeltide protonlanması.....	42
Şekil 4.7. PS-VIM polimerik partiküllerinin As(V) iyonlarını adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	43
Şekil 4.8. PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) iyonlarını adsorpsiyonuna sürenin etkisi.....	44
Şekil 4.9. PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) için yalancı birinci derece kinetik grafiği.....	45
Şekil 4.10. PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) için yalancı ikinci derece kinetik grafiği.....	45
Şekil 4.11. PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) iyonlarını adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	46
Şekil 4.12. PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	47
Şekil 4.13. PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.....	48
Şekil 4.14. PS-VIM polimerik partiküllerinin As(V) adsorpsiyonunda anyon etkisi	49
Şekil 4.15. PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonunda iyonik şiddetin etkisi.....	50
Şekil 4.16. PS-VIM polimerik partiküllerin tekrar kullanılabilirliği.....	51
Şekil 4.17. PS-VIM polimerik partiküllerin çeşme suyu ortamında As(V) adsorpsiyonu.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. 110°C'de sikloheksanon içinde NMCI ve CMS için kopolimerizasyon verileri.....	18
Çizelge 2.2. Stiren ile çok dallanmış CMS/NCMI kopolimerlerinin zincir uzaması verileri.....	19
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve moleküler yapıları	26
Çizelge 4.1. Kinetik denklemlerden elde edilen değerler	46
Çizelge 4.2. Langmuir ve Freundlich izotermi sabitleri ve korelasyon katsayıları .	48
Çizelge 4.3. Literatürdeki bazı adsorbent malzemelerin As(V) adsorpsiyon kapasiteleri	53

KISALTMALAR

PS	Polistiren
CMS	(Klorometil) stiren
CMPS	(Klorometil) polistiren
VIM	1-Vinilimidazol
PS-VIM	Polistiren-1-Vinilimidazol
PS-VIM-As(V)	Polistiren-1-Vinilimidazol-Arsenik(V)
Bpy	2,2' Bpiridil
Cu(I)Br	Bakır(I)bromür
DMF	N,N-Dimetilformamid
EDTA	Etilendiamin tetraasetik asit
NMP	Nitroksit aracılı polimerizasyon
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
RAFT	Tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi
MeOH	Metanol
CLRP	Kontrollü/Yaşayan radikal polimerizasyonu
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Dağılımlı X Işınları
w/w	Kütle / Kütle

1. GİRİŞ

Su, hayattaki en değerli unsurdur çünkü gezegenimizdeki her şeyin büyüebilmesi ve gelişebilmesi için gereklidir, bu sebeple de insanlar ve çevre için çok önemli bir kaynaktır. Aynı zamanda toprak yüzeyinin %70'inden fazlasını kapladığı için ve insan bedeninin %65'ini oluşturduğu için yine gezegendeki en paha biçilmez doğal kaynaktır. Bu değerli unsur olmasaydı, dünyadaki yaşam varolmazdı. Son zamanlarda, bu kadar önem arz eden su kaynakları ciddi bir aşırı kullanım tehdidi altındadır. Nüfus artışı, iklim değişiklikleri, kapsamlı sanayileşme ve uygun olmayan bertaraf yöntemlerinden dolayı mevcut tatlı su kaynaklarının da azalmasıyla beraber dünya kirlenmemiş suyun artan taleplerini karşılamakta zorlanmaktadır. Ekonomik, endüstriyel ve tarımsal kalkınma için olan talep, sağlıklı bir doğal çevre için olması gereken talebi aşmakta ve dahası, küresel kalkınma çalışmaları, çevre koruma alanında yeni zorluklar da doğurmaktadır. Su ile ilgili en önemli zorlukların başında ise çevre ve insan sağlığı üzerindeki toksik etkilerinden dolayı ağır metal iyonlarından kaynaklanan su kirliliği gelmektedir [1].

Sularda toksik etkilere sahip ağır metal iyonlarının varlığı konusunda ise arsenik kontaminasyonu Dünya Sağlık Örgütü tarafından birinci öncelikli konu olarak kaydedilmiştir. Doğal sularda hem inorganik hem de organik formlarda oluşabilen arsenik en toksik ve en kanserojen kimyasal elementlerden biri olarak sınıflandırılmaktadır. Son zamanlarda Avrupa Komisyonu tarafından arseniğin maksimum derişim limiti azaltılarak revize edilmiş ve ardından diğer ülkelerde de düşürülen yeni limit değer kabul edilmiştir ve halen yeni derişim limitlerine ulaşabilmek için çalışmalar sürdürülmektedir [2].

Su kirliliğinde temel parametrelerden biri olması sebebiyle uzun zamandır çevre sulardan ve endüstriyel atık sulardan arseniğin uzaklaştırılabilmesi amacıyla yeni polimerik malzemeler oluşturulmaya çalışılmaktadır. Bu bağlamda modern medeniyetteki trendlerden biri doğal polimerlerin yerinin ya tamamı sentetik olan materyallerle ya da modifiye edilmiş doğal polimerlerle yer değişmesidir. Bu noktada dikkat edilmesi gereken hususların başında polimerin özellikleri modifiye edilirken hedeflenen uygulamalar için polimerin teknik özelliklerinin buna uygun olması

gerekliliği gelmektedir. Polimer özelliklerini modifiye etmek için ise aşılama, çapraz bağlanma, karışım ve kompozit oluşturma gibi çeşitli yöntemler mevcuttur. Yapılan çalışmada, aşılama yöntemlerinden biri olan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu tekniği kullanılmıştır [3]. Bu tekniğin kullanılma sebebi, kontrollü moleküler ağırlıklar ve ayarlanabilir diziler ile fonksiyonel kopolimerlerin sentezlenmesi için güçlü ve çok yönlü işlemlerden biri olmasıdır [4].

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu tekniği, farklı materyallerin çeşitli yüzeylerinin işlevselleştirilmesi için doğrusal olarak ya da daha karmaşık olarak tanımlanan polimerlerin oluşturulmasında en çok kullanılan reaksiyonlardan biridir [5]. Kontrollü/canlı polimerizasyon, antimikrobiyaller, plazma proteinlerinin ve trombositlerin adsorpsiyonunu önleyen koruyucu kaplamalar, protein afinite katmanları ve duyarlı filmler gibi uygulamalar için kontrollü bir kalınlık ile blok-kopolimer bileşimlerin sağlanması gibi iyi tanımlanmış filmlerin oluşturulmasına izin verir ancak bu uygulamalarda, itme katmanlarında ya da afinite tabakalarında ince değişiklikler olabileceğinden dolayı polimerizasyon özellikleri üzerinde kesin kontrol zorunluluğunun bulunduğuna da dikkat edilmelidir [6].

Bu çalışma kapsamında çevre sulardan ve endüstriyel atık sulardan arsenik iyonlarının uzaklaştırılabilmesi için (Klorometil) polistiren (CMPS) polimerik partiküllere Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) tekniği kullanılarak Cu(I)Br ve 2,2' Bipiridil (bpy) varlığında 1- Vinilimizadol (VIM) aşılantısı ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) yöntemiyle adsorplanan As (V) iyonlarına pH, kinetik ve başlangıç derişimi etkileri araştırılmıştır. Tekrar kullanılabilirlik için ise desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X Işınları (EDX) analizleri ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerler ve Özellikleri

Polimerler, yaşamın başlamasından bu yana DNA, RNA proteinler ve polisakkaritler gibi doğal formlarda bitki ve hayvan hayatında önemli rol oynamaktadır. Bunun yanında en eski zamanlardan beri giyim, dekorasyon, barınak, silah, yazı malzemeleri ve diğer gereksinimler için de yine doğal oluşumlu polimerler kullanılmaktadır ancak bugünün polimer endüstrisinin kökeni bazı doğal polimerlerin modifikasyonu ile ilgili olarak önemli keşiflerin yapıldığı on dokuzuncu yüzyıl olarak kabul edilmektedir. 1820'de Thomas Hancock, sürekli olarak yüksek kesme kuvvetlerine maruz bırakıldığında doğal kauçuğun daha akışkan hale geldiğini ve böylece katkı maddelerinin karıştırılmasının daha kolay olduğunu keşfetti. 1839'da Charles Goodyear, doğal kauçuğun elastik özelliklerinin iyileştirilebilir olduğunu ve yapışkanlığının kükürtle ısıtılarak elimine edilebildiğini buldu. 1851'de Nelson Goodyear, genellikle sert kauçuk, ebonit ya da vulkanit olarak bilinen sert bir malzeme üretmek için büyük miktarda kükürt içeren doğal kauçuğun vulkanizasyonunun patentini aldı. 1846'da Christian Schönbein, selüloz nitratin patlayıcı olarak ticari değerini fark etti ve bir yıl içinde üretimine başlandı ancak polimer endüstrisinde daha önemli yükseliş 1862'de Alexander Parkes'ın selüloz nitratin sert bir malzeme olarak çözünür olduğunu, ısı ve basınç uygulanarak farklı şekillerde kalıplanabilir olduğunu fark etmesiyle gerçekleşti. Şimdiye kadar tarif edilen malzemeler, doğal polimerlerden üretilen yarı sentetik polimerlerdir ama Leo Baekeland tarafından üretilen fenol-formaldehit "Bakalit" reçineleri ise ilk tam sentetik polimerlerdir. Üretilen ilk sentetik kauçuk ise Birinci Dünya Savaşı sırasında Almanya'da 2,3-dimetilbutadien'den üretilen metil kauçuk olarak bilinmektedir. Hermann Staudinger, polimerlerin basit kimyasal birimlerin kovalent bağlarla bağlandığı, uzun diziler içeren çok geniş moleküller olduğunu söyledi ve "makromolekül" kelimesini tanıttı. Makromolekül biliminin ortaya çıkmasıyla ilk kez polistiren, poli(metilmetakrilat), naylon 6,6, polietilen, poli(vinilklorür), stiren-bütadien kauçuk, silikon, politetrafloroetilen gibi sentetik polimerler ticari üretime girdi [7]. Ticari hayatta kullanıma başlanmasıyla sentetik polimerler günlük hayatın vazgeçilmez bir parçası olmuştur. Özellikle son yıllarda, polimer biliminde modern ve çok disiplinli araştırma alanı sayesinde temel keşifler ve başarılar gözlemlenmiştir. Bu da polimer biliminin neden şu anda akademi ve endüstri olmak

üzere her iki çevre açısından da gerekli ve yenilikçi olarak kabul edildiğini açıklamaktadır.

Polimerlerin modifiye edilerek çeşitli yönlerden daha üstün özelliklere sahip yeni polimerlerin elde edilmesine olanak sağlayan polimerizasyon tekniklerinin geliştirilmesi ise polimer bilimine yapılmış en önemli katkılardandır. Spesifik makromoleküllerin sentezlenmesini sağlayan canlı polimerizasyon tekniği de bu tekniklerden biridir ve kavramsal açıdan canlı polimerizasyon, zincir transfer ve sonlandırma olaylarının dışında aktif ve hareketli türler arasında kurulan dinamik eşitlik olarak düşünülürse bir zincir polimerizasyonu olarak da görülebilir. Başlangıçta Szwarc tarafından 1956'da keşfedilen bu metodoloji, kesin ve önceden belirlenmiş molar kütleler, bileşimler, topolojiler ve işlevsellikler ile iyi tanımlanmış polimerlerin kapısını açmıştır [8]. Canlı anyonik ve katyonik polimerizasyonlar, başarılı kompleks makromoleküler yapıların oluşumunda yeni sentetik bir araç olan kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu (CLRP)'den önce, polimerlerde yüksek derecede yapısal ve bileşimsel homojenlik sağlayan tek polimerizasyon teknikleriydi. ATRP, Nitroksit aracılı polimerizasyon (NMP) ve Tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi (RAFT) tekniklerinden oluşan CLRP tekniği ise polimerlerin sentezi sırasında yüksek derecede kontrol sağlanmasına izin veren bir teknik olarak öne çıkmaktadır [9].

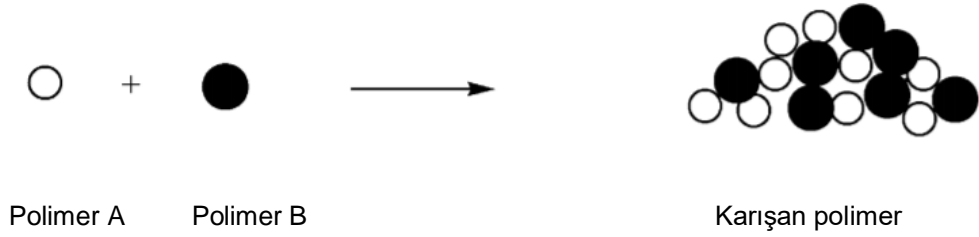
Polimerlerin kullanıldığı yerlere solunum cihazı, sonda, inert biyoprotezler veya transdermal yamalar gibi cihazların bileşenleri, ilaç dağıtım sistemleri, biyosensörler, naylon veya polietilen bazlı çeşitli polimer lifleri, plastik piller, ışık yayan diyotlar ve sensörler, naylon diş fırçası plastik kova veya polistiren şemsiye kolu gibi malzemeler örnek olarak verilebilir [10].

Önümüzdeki yıllarda polimer biliminde büyüme sadece yeni polimerlerin geliştirilmesi ile değil aynı zamanda var olan polimerlerin kimyasal ve fiziksel modifikasyon yöntemlerinin geliştirilmesi ile de olacaktır ve gelişen imalat teknikleri de düşük maliyetli ürünlerin üretilmesini sağlayacaktır [11].

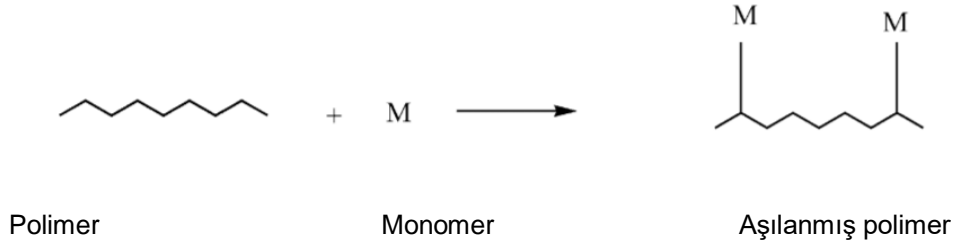
2.2. Polimer Modifikasyon Teknikleri

Polimer modifikasyonları için ana teknikler aşılama, çapraz bağlanma, karışım ve kompozit oluşum sistemleridir. Bu sistemler tek malzemedeki çeşitli fonksiyonel bileşenleri topladığı için oldukça dikkat çekmektedir [3].

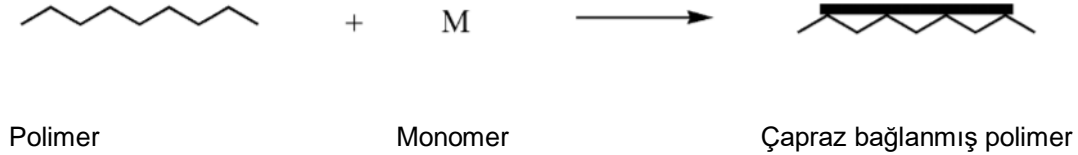
Karıştırma



Aşılama



Çapraz bağlanma



Şekil 2.1. Polimer modifikasyon metotlarının şematik gösterimi [3].

2.2.1. Çapraz Bağlanma Tekniği

Polimerlerin çok yönlü zincir uzaması çapraz bağlanma olarak tanımlanan ve stabilizasyon prosesi olarak görülen ağ yapılarının oluşumunu sağlar. Çapraz bağlanma, ya ikiden büyük işlevselliğe sahip monomerlerin polimerizasyonu yoluyla ya da ışınlama, kükürt vulkanizasyonu veya çeşitli kimyasal reaksiyonlar ile oluşturulan polimer molekülleri arasında kovalent bağlanma yoluyla oluşur. Çapraz bağlanma birbiri ardına geçen zincirleri sınırlar ve bir amorf polimerde elastikiyet üretir. Bir yandan polimeri ısıya, ışığa ve diğer fiziksel ajanlara karşı daha dirençli hale getirirken diğer yandan da yüksek derecede boyutsal stabilite, mekaniksel ve kimyasal dayanım ile solvent dayanımı sağlar. Çapraz bağlanmanın fiziksel

özellikler üzerindeki etkisi; çapraz bağlanma derecesi, oluşan ağın düzenliliği ve polimerde kristallik olup olmadığı ile doğrudan ilgilidir. Kristalin polimerlerde düşük derecede çapraz bağlanma, zincir oryantasyonunu engellediği için kristallikte bir azalma olabilir, polimer daha elastik hale gelebilir ve daha düşük bir erime noktasına sahip olabilir. Çapraz bağlanma, yerel moleküler dolguyu değiştirir ve serbest hacimde azalmaya neden olur. Bu durum ise cam geçiş sıcaklığının artmasına neden olur. Viskoz akışı kısıtladığı için çapraz bağlanma, kayma davranışında iyileşme sağlar dolayısıyla polimerlerde özellik sinerjizmi için çapraz bağlanma kaçınılmaz derecede önemli bir konudur [10].

2.2.2. Karışım Hazırlama Tekniği

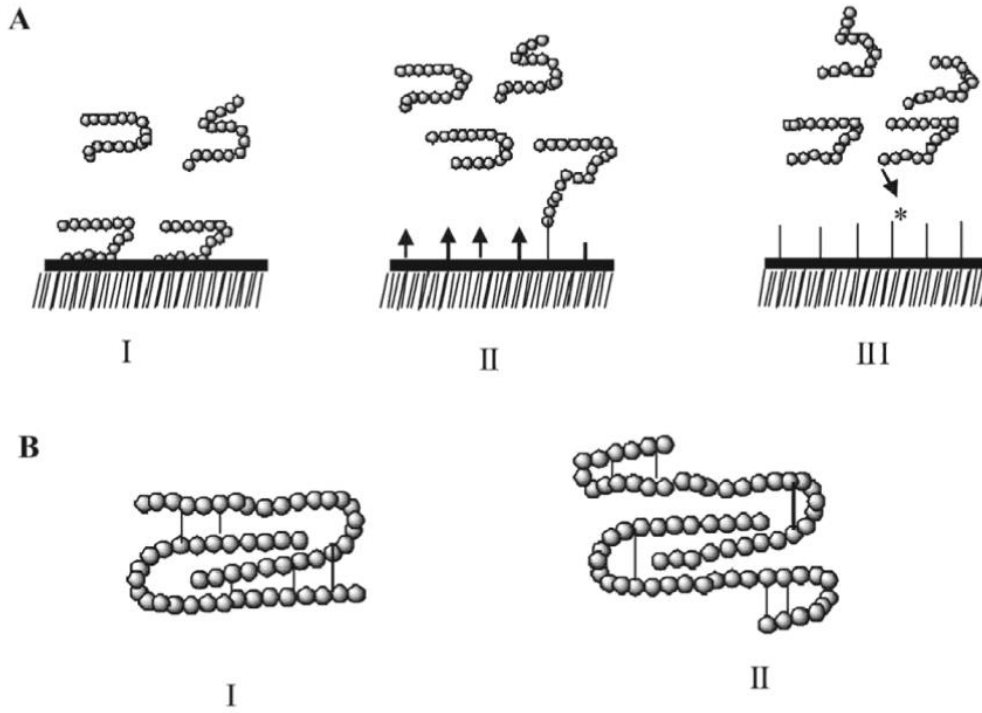
Polimer karışımı, iki veya daha fazla farklı polimerin makroskopik olarak homojen bir şekilde karışımı ile oluşmaktadır. Polimerlerin karışımı ile tüm bileşenlerin kullanışlı özelliklerinin birleştirilmesi sağlanır ve böylece yeni malzemeler üretilir fakat polimerlerin çoğunun tam karışmaması nedeniyle iki rastgele çoklu dağıtılmış polimer söz konusu olur. Oluşan bu iki fazlı model, her iki faz polimerin farklı ve sınırlı miktarda derişimini içerir ve çok fazlı bir yapı oluşmuş olur. Her iki durumda da, bitişik iki faz arasında kesin bir arayüz yoktur. Bileşenlerin farklı fazlardaki ilgili derişimleri, karıştırma ve çözünürlük parametrelerinin yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Nihai davranış modeli ise faz ayrılmasının boyutuna, baskın fazın doğasına, dağılan fazın karakterine ve bileşen polimerler arasındaki etkileşime bağlıdır. Dağılan fazın alanının büyüklüğünün ve büyüklük dağılımının karışımın gerçekleştiği koşullara göre uzun süre boyunca değişmeden kalabilmesi önemli bir avantajdır [10].

2.2.3. Kompozit Oluşumu

Kompozit oluşumu ile iki ya da daha fazla farklı malzeme birleştirilir ve bileşenlerden herhangi birinin sahip olduğu özelliklerden daha üstün özelliklere sahip olan dayanıklı malzemeler üretilir. Bileşenler, kimyasal bir reaksiyonda yer almazlar, birbirleriyle tamamen birleşmez ya da çözünmezler. Polimer kompozitlerde ana bileşen olan polimerler farklı güçlendirici materyaller olan cam lifi, karbon lifi, silika ya da mika gibi küçük bileşenler içerirler. Güçlendirme sonuçlarına göre eğilme, sıkıştırma ve darbe dayanımı, katılık, boyut kararlılığı, ateş geciktiriciliği, korozyon direnci, elektriksel özellikler ve işlenebilirlik artar [10].

2.2.4. Aşılama Tekniği

Aşılama tekniği, kovalent bağlanma işlemi olarak da adlandırılabilir ve polimer yüzey aktif maddelerinin üzerinde işlevselleştirilen son polimerler tarafından gerçekleştirilir. Aşılama "yüzeğe aşılama" ya da "yüzeyden aşılama" yaklaşımlarından biriyle gerçekleştirilebilir. "Yüzeğe aşılama" yaklaşımında, fonksiyonelleştirilen monomerler aşılama işlemi için gövde polimer ile reaksiyona girer. Öte yandan "yüzeyden aşılama" yaklaşımında ise hareketsiz başlatıcıları üretmek için substrat herhangi bir metod kullanılarak muamele edilir ve sonra polimerizasyon aşaması gerçekleştirilerek aşılama tamamlanır [10].



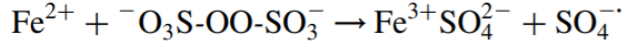
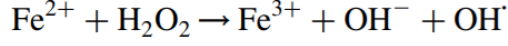
Şekil 2.2. (A)Fizyoemilim(I), yüzeğe aşılama(II), yüzeyden aşılama(III). (B) Moleküler çapraz bağlanma(I) , moleküller arası çapraz bağlanma(II) [10].

2.3. Aşılama Teknikleri

2.3.1. Kimyasal Yollarla Başlatılan Aşılama Teknikleri

2.3.1.1. Serbest Radikaller ile Aşılama Tekniği

Serbest radikaller ile aşılama tekniğinde, başlatıcıların kullanımıyla serbest radikaller üretilerek monomer ile reaksiyona girmesi için substrata aktarılır ve aşılama işlemi gerçekleştirilir. Serbest radikaller dolaylı veya doğrudan yöntemlerle üretilebilmektedir [3]



Şekil 2.3. Redoks reaksiyonu aracılığıyla dolaylı bir yöntem kullanılarak üretilen serbest radikallere bir örnek [3].

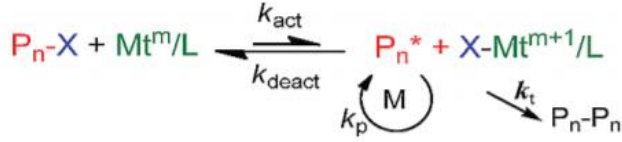
2.3.1.2 Canlı Polimerizasyon ile Aşılama Tekniği

CLRP, geleneksel serbest radikal polimerizasyonu ve iyonik polimerizasyonlarının özelliklerini birleştirir. Geleneksel serbest radikal polimerizasyonu, büyüyen zincir radikallerinin sonlanmasıyla sürekli olarak başlatma gerektirir ve bunun sonucunda da reaktif olmayan polimerlere yani ölü polimerlere, esasen değişmeyen polimerizasyon derecelerine ve geniş moleküler ağırlık dağılımına yol açar [3]. CLRP ise, iyi tanımlanmış (ko)polimerlerin hazırlanması, moleküler ağırlık dağılımının hassas şekilde yapılması, zincir ucu işlevsellikleri ve polimerin mimari tasarımı için kullanılabilecek güçlü bir yöntemdir [12].

2.3.1.2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) Tekniği

CLRP sistemleri kıyaslandığında, ATRP tekniği en güçlü sistem olarak görülmektedir. Bu yöntem yüksek kinetik özelliklere sahip olup monomerlerin farklı koşullarda kullanımına yönelik olarak geniş bir polimerizasyon imkanı sunmaktadır [13].

ATRP, ağırlıklı olarak alkil halojenürler/makromoleküler türlerin (P_nX) başlatılmasında kullanılan ve yayılan radikaller ile hareketsiz türler arasındaki denge ile kontrol edilen bir mekanizmadır. Hareketsiz türler, büyüyen radikalleri (P_n^\cdot) oluşturmak için düşük oksidasyon durumlarında aktivatör olarak Mt^m/L (Mt^m oksidasyon durumunda geçiş metali türlerini ifade eder, m ve L birer liganddır, iyonik türlerin ve karşı iyonların yükleri ihmal edilmiştir) ve yüksek oksidasyon durumlarında ise deaktivatör olarak halojenür ligandlarla $\text{X-Mt}^{m+1}/\text{L}$ koordineli olacak şekilde geçiş metali kompleksleriyle sabit aktivasyon hızında (k_{eact}) periyodik olarak reaksiyona girerler [14].



Şekil 2.4. ATRP dengesi [14].

Deaktivatör, yeniden hareketsiz türleri ve aktivatörü oluşturmak için yayılan radikalle ters reaksiyona (k_{deact}) girer. ATRP, birçok redoks aktif geçiş metal kompleksinin aracılık edebileceği katalitik bir işlemdir (en sık kullanılan geçiş metali $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$ ve $\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$ 'dir) [15]. ATRP oranı, yayılma hız sabitine ve büyüyen radikaller ile monomerin derişimine bağlıdır. Radikal derişimi ise ATRP denge sabiti ve hareketsiz türlerin, aktivatörlerin ve deaktivatörlerin derişimine bağlıdır ve Eşitlik 1'de gösterilmektedir.

$$R_p = k_p[M][P_n^*] = k_p K_{\text{ATRP}} \left(\frac{[P_n X][Cu^{\text{I}}/L][M]}{[X-Cu^{\text{II}}/L]} \right) \quad (1)$$

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

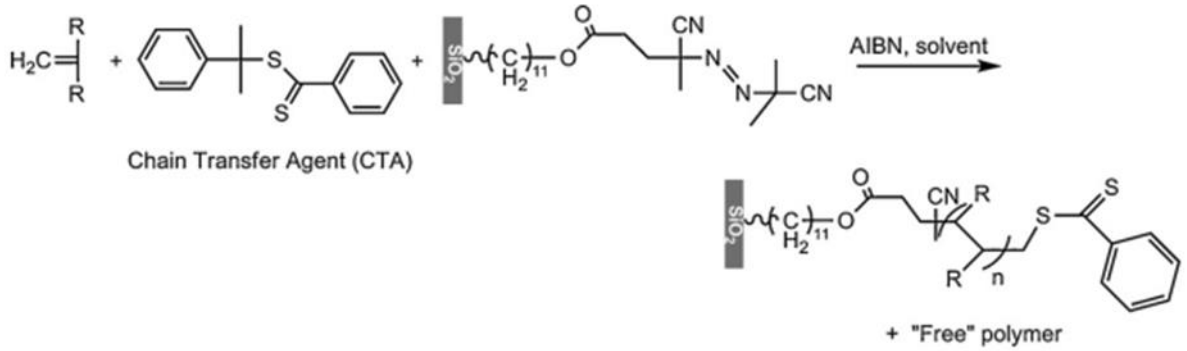
Eşitlik 2, hızlı başlatma durumunda, zincir sonlandırma veya zincir aktarımı olmayan durumlarda hareketsiz türlerin (P_nX) ve deaktivatörün (X-Cu^{II}) derişiminden, yayılmaz hız sabitinden (k_p), deaktivasyondan (k_{deact}), monomer dönüşümünden etkilenen ve ATRP ile hazırlanan polimerlerin moleküler ağırlık dağılımını (M_w) (M_w/M_n) göstermektedir [14].

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

2.3.1.2.2. Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transferi (RAFT) Tekniği

RAFT polimerizasyonu parçaların transferine dayalı tersinir eklenme-parçalanma serileri içerir ve bu dinamik denge, polimer zincirlerinin düzgün bir şekilde büyümesini sağlar. Başarılı bir RAFT polimerizasyonunun sağlanabilmesi için temel koşul RAFT ajanı veya RAFT zincir transfer ajanının uygun olarak seçilebilmesidir.

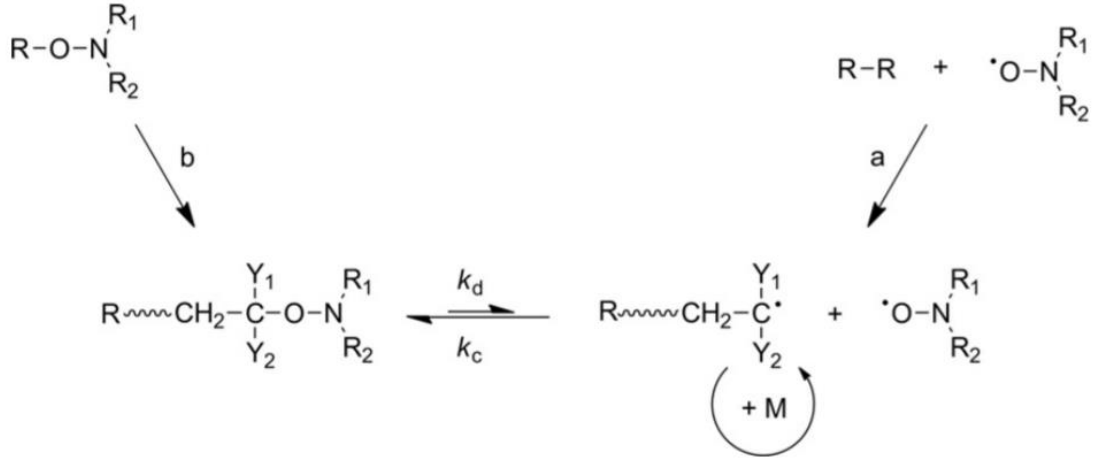
Bunlar dithioesters, ksantanlar, ditiyokarbamatlar ve tritiokarbonatlar gibi genel bileşik familyalarına ait olan tiyokarbonitliyo türleridir. Bu bileşik farklı görevlere sahip olan “Z ve R” olarak adlandırılan iki özel gruptan oluşmaktadır. Z grubu RAFT ajanının reaktivitesini kontrol eder ve iki ana görevi vardır. İlk olarak C=S bağına radikal eklemeye karşı genel reaktivitesini belirler. İkinci olarak C=S bağı boyunca radikal türlerin eklenmesi nedeniyle ara radikalın ömrünü etkiler [13]. R grubu ise genel reaktiviteyi hassas bir şekilde ayarlar ve bu sayede kontrollü ve etkili olarak polimerizasyonu ölçer. R grubu da polimerizasyonda iki önemli göreve sahiptir. İlk olarak R grubu iyi bir serbest radikal (homolitik) ayrılma grubu olmalıdır. İkinci olarak homolitik ayrılmadan üretilen radikal, radikal polimerizasyonunu başlatabilmelidir ya da makro RAFT ajanlarına basitçe (makro) monomer ekleyebilmelidir [16]. Şekil 2.5'te RAFT koşullarında azo-başlatıcılarla yüzeyi immobilize edilmiş modifiyeli silikat kullanılarak polistiren, poli (metil metakrilat) ve poli (N,N-dimetilakrilamid) (PDMA) fırçaları hazırlanmıştır [17].



Şekil 2.5. SI-tersinir ekleme-parçalanma zinciri transferi altında homo-poli (stiren) fırçaların hazırlanması [17].

2.3.1.2.3. Nitroksit Aracılı Polimerizasyon (NMP) Tekniği

NMP, tarihsel olarak bakıldığı zaman ilk CLRP teknolojisini sunan ve belki de uygulanması en kolay olan tekniktir. NMP tekniği, baskın türler olarak (makro) alkoksiamin elde etmek için, büyüyen yayılma (makro) radikali ile nitroksit arasında bir kontrol ajanı olarak görev yapılan tersinir bir sonlandırma mekanizmasına dayanmaktadır. Bu mekanizmada, artan sıcaklık üzerine basit bir homolitik bölünme ile yayılan radikal ve nitroksit geri üretilir eğer uygun bir seçim yapılmışsa, hareketsiz ve aktif türler arasında aktivasyon-deaktivasyon dengesi olarak adlandırılan bir denge kurulur [9].



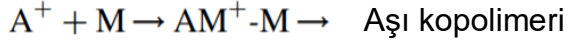
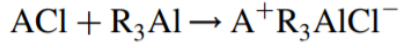
Şekil 2.6. Nitroksit aracılı polimerizasyonda aktivasyon-deaktivasyon dengesi. İki bileşenli başlatma sistemi (a) ve tek bileşenli başlatma sistemi (b) [9].

Bu denge ne katalizör ne de bimoleküler değişimin gerekmediği tamamen termal bir işlem olma avantajına sahiptir. Polimerizasyon kinetiği, hem bu aktivasyon-deaktivasyon dengesi ($K=k_d/k_c$, aktivasyon-deaktivasyon denge sabiti) hem de kalıcı radikal etki tarafından yönetilir [18].

NMP geliştirilen ilk CLRP yöntemi olmasına rağmen ATRP ve RAFT, kontrol edilebilen monomerlerin aralığı, polimerizasyon sıcaklıkları, zincir ucu işlevselliği gibi alanlarda daha hızlı gelişen avantajlar sunmakta ve daha iyi verimlilik göstermektedir. Bununla birlikte NMP, reaksiyona girmemiş monomerin çıkarılması için bir termal aktivasyon mekanizması, tek bileşenli kontrol sistemi ve basit bir çökelme haricinde saflaştırma işlemi olmadan uygulanabilecek basit bir yöntem olarak kabul edilmiştir. Bu özelliklerini ve hiçbir çevresel soruna yol açmamasını ise diğer CLRP teknikleriyle kıyasladığımızda NMP tekniğinin avantajları olarak değerlendirebiliriz [9].

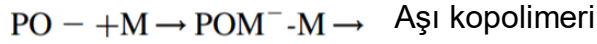
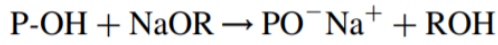
2.3.1.3. İyonik Aşılama Tekniği

İyonik modda gerçekleşen bu aşılama tekniğinde kullanılabilecek yararlı başlatıcılar olarak Lewis bazlı sıvıdaki alkali metal süspansiyonlar ve organometalik bileşikler sayılabilir. Alkil alüminyum (R_3Al) ve halojenür formundaki (ACI) omurga polimeri, kopolimerleşmeye yol açan karbon iyonları oluşturmak üzere etkileşirler [3].



Şekil 2.7. Katyonik mekanizmaya örnek [3].

Aşılama anyonik bir mekanizmayla yoluyla da gerçekleştirilebilir. Sodyum-amonyak veya alkali metallerin metoksiti, aşılınmış kopolimeri oluşturmak üzere monomer ile reaksiyona giren polimerin alkoksitini (PO^-Na^+) oluşturur, aşağıda genel gösterimi verilmiştir [3].

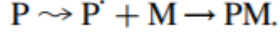


Şekil 2.8. Anyonik mekanizmaya örnek [3].

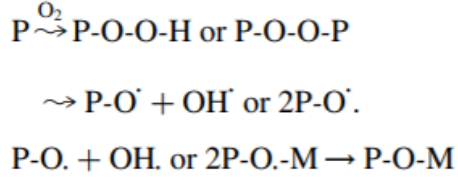
2.3.2. Radyasyonla Aşılama Teknikleri

2.3.2.1. Serbest Radikaller ile Aşılama Tekniği

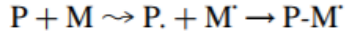
Bu teknikte bir başlatıcının varlığı gerekli değildir ve ortam önem taşımaktadır örneğin ışınlama havada olursa, polimerde peroksitler oluşabilir. Aşılama, üç farklı şekilde gerçekleşebilir: (a) ön ışınlama (b) peroksidasyon ve (c) karşılıklı ışınlama tekniği. Ön ışınlama tekniğinde, polimer omurgası, serbest radikaller oluşturmak üzere, vakumda veya inert bir gaz varlığında ışınlanır ve bu ışınlanmış polimer substrat daha sonra monomer ile sıvı veya buhar halinde veya uygun bir çözücü içinde bir çözelti halinde muamele edilir. Peroksidasyon aşılama yönteminde, gövde polimeri, polimerik omurganın yapısına ve ışınlama koşullarına göre hidroperoksitleri veya diperoksitleri oluşturmak üzere hava veya oksijen varlığında yüksek enerjili radyasyona tabi tutulur. Kararlı peroksi ürünleri sonra monomer ile daha yüksek bir sıcaklıkta muamele edilir, peroksitler radikallere ayrışır ve daha sonra aşılama başlar. Karşılıklı ışınlama tekniğinde ise polimer ve monomerler, serbest radikallerin oluşturulması ve daha sonra ekleme yapılabilmesi için aynı anda ışınlanırlar [3].



Şekil 2.9. (a) Ön ışınlama ile aşılama [3].



Şekil 2.10. (b) Peroksidasyon ile aşılama [3].

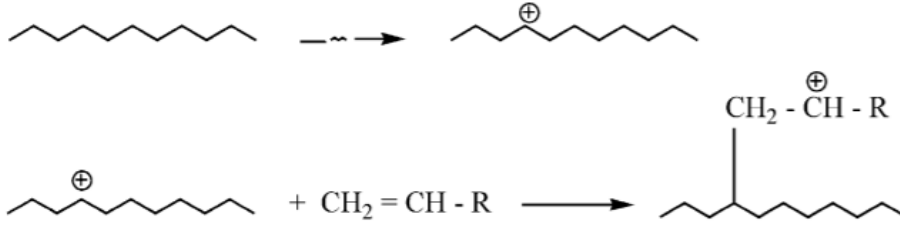


Şekil 2.11. (c) Karşılıklı ışınlama ile aşılama [3].

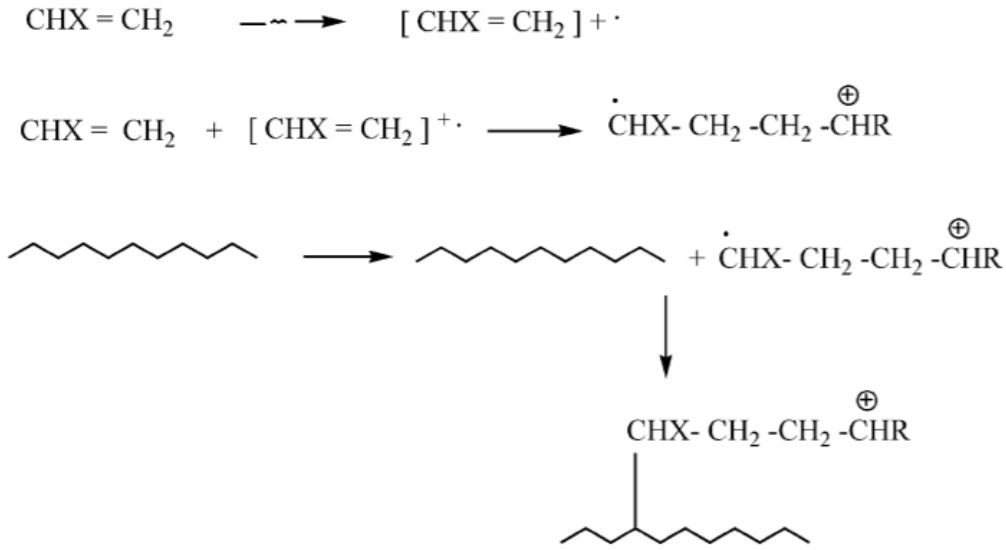
2.3.2.2. İyonik Radikaller ile Aşılama Tekniği

İyonik radikaller ile aşılama tekniği katyonik ve anyonik olarak iki farklı türde gerçekleşebilir. Bu teknikte polimerik iyonu oluşumu için polimer ışınlanır ve sonra aşılama kopolimeri oluşturmak üzere monomerle reaksiyona sokulur. İyonik aşılamanın potansiyel avantajı yüksek reaksiyon hızında olmasıdır. Bu sayede küçük radyasyon dozları kullanılarak gerekli aşılama sağlanabilir. Omurgadan başlatılan katyonik aşılama Şekil 2.12'de (Yol I) gösterilmiştir. Sonrasında bir dimer oluşturan monomer radikal katyonundan ilerleyebilen alternatif katyonik aşılama mekanizması da yine Şekil 2.12'de verilmiştir (Yol II) [3].

Yol I



Yol II

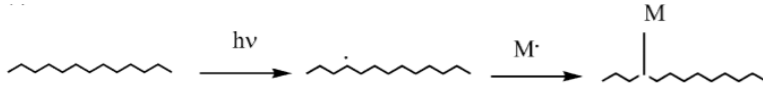


Şekil 2.12. Yol I. Omurgadan başlatılan katyonik aşılama reaksiyon mekanizması. Yol II. Monomer aracılığıyla başlatılan katyonik aşılama reaksiyon mekanizması [3].

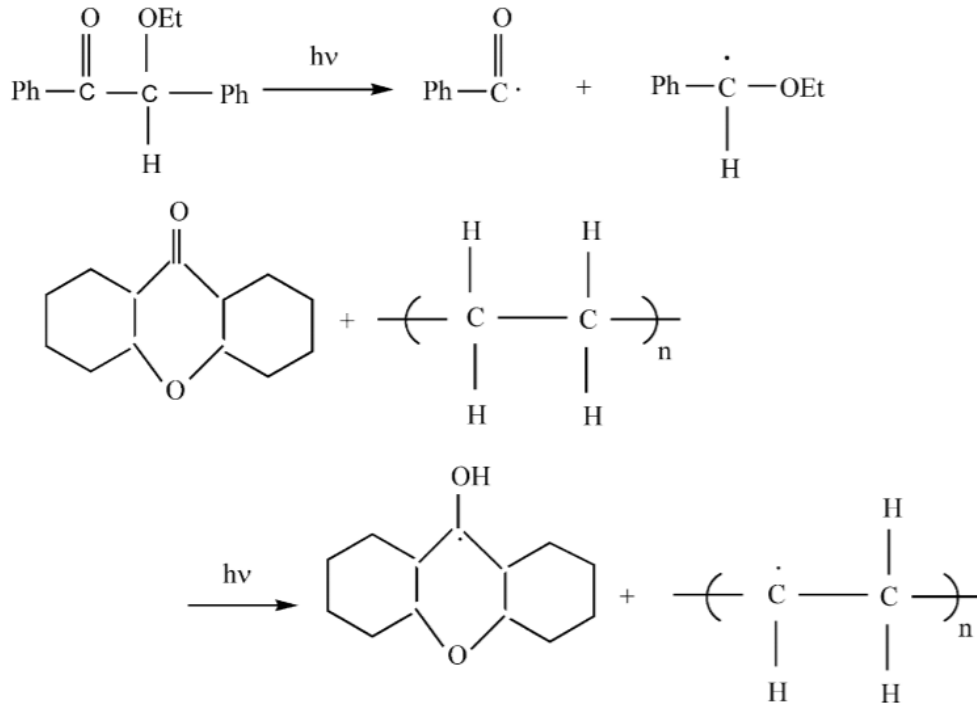
2.3.3. Fotokimyasal Aşılama Tekniği

Molekülün üstündeki bir kromoforun ışığı absorbe etmesiyle başlayan aşılama prosesinde reaktif serbest radikaller oluşmaktadır. Eğer ışığın absorpsiyonu ile bağların koparılması ve serbest radikal alanların oluşması sağlanamazsa benzoin etil eter, azo boyar, aromatik keton ya da metal iyonları gibi foto duyarlaştırıcıların eklenmesiyle reaksiyon desteklenebilir. Bu da aslında duyarlaştırıcı kullanarak ya da kullanmaksızın fotokimyasal teknikle aşılama için iki yöntemin olduğunu göstermektedir [19, 20]. Duyarlaştırıcı kullanılmayan mekanizmalarda, omurga üzerinde serbest radikal oluşumu gerçekleşir ve bu radikaller aşılansız kopolimeri oluşturmak için monomer serbest radikaliyle reaksiyona girer. Duyarlaştırıcı kullanılan mekanizmalarda ise aşılamanın sağlanabilmesi için duyarlaştırıcı, serbest radikalleri oluşturur ve böylece hidrojen atomları baz polimerden ayrılır [3].

Duyarlaştırıcı kullanılarak



Duyarlaştırıcı kullanılmadan



Şekil 2.13. Fotokimyasal aşılama yöntemi için mekanizma [3].

2.3.4. Plazma Radyasyonu ile Aşılama Tekniği

Plazma polimerizasyon tekniği son zamanlarda oldukça fazla ilgi görmektedir. Plazma koşulları, iyonlaştırıcı radyasyonla aynı olanaklara sahiptir [21, 22]. Plazma polimerizasyonu genel olarak elektron kaynaklı uyarma, iyonlaşma ve ayrılma basamaklarından oluşmaktadır. Plazmadan gelen hızlandırılmış elektronlar, polimerik yapıdaki kimyasal bağların parçalanmasını sağlayıp makromolekül radikalleri oluşturacak ve kopolimerizasyonu başlatacak enerjidedir [3].

2.3.5. Enzimatik Aşılama Tekniği

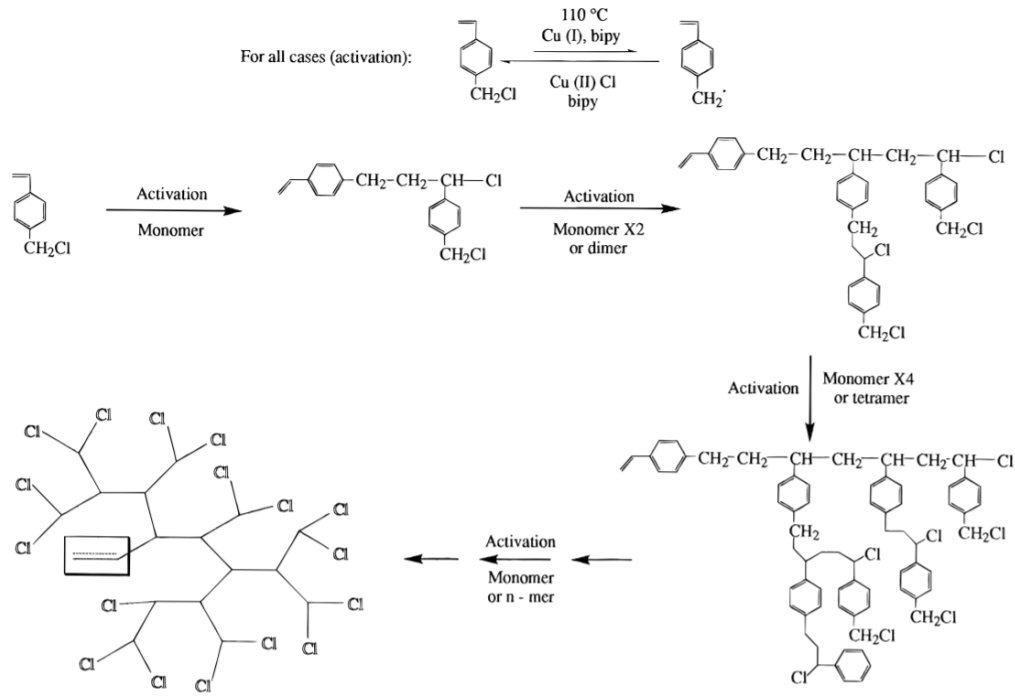
Enzimatik aşılama tekniği yeni gelişen bir tekniktir. Bu tekniğin temel prensibi kimyasal/elektrokimyasal aşılama reaksiyonunun bir enzim ile başlatılmasıdır [23]. Örnek olarak tirozinazın fenolü kitosanla enzimatik olmayan reaksiyona giren o-kinona dönüştürebilme yeteneği verilebilir [3].

2.4. Stiren ile İlgili Bilgiler

Stiren monomerinin keşfinin sinamik asit içeren sıvı amberden buharla damıtılarak izole edilmesini ve dekarboksilasyon yoluyla stirenin açığa çıkmasını sağlayan Newman tarafından yapıldığına inanılmaktadır. Bilinen ilk polimerizasyon Simon tarafından tanımlanmıştır [24]. Ticari stiren polimerizasyonu ise yaklaşık olarak 1925'te başlamıştır [25]. Monomer için ana üretim, etilbenzenin parçalanması olmuştur. İlk ticarileştirme, kutu işleme kullanılarak yapılan toplu polimerizasyona dayanmaktadır [26, 27]. En genel amaçlı polistiren ise peroksit başlatıcı yardımıyla sürekli bir proses içinde çözelti polimerizasyonu ile üretilmektedir. Küçük küresel bir form istenildiği takdirde süspansiyon polimerizasyonu kullanılmaktadır. Polistiren 100 °C'nin altında cam benzeri bir katıdır ve bu sıcaklığın altında oldukça önemli bir mekanik dayanım göstermektedir. Polistiren polar değildir, kimyasal olarak inert, suya dirençli ve işlenmesi kolaydır. Gıda paketlenme, optik, elektronik, tıbbi ve otomotiv uygulamaları gibi birçok konuda tercih edilen bir malzemedir. Çekme mukavemeti, polistirenin kontrollü oryantasyonu ile arttırılabilir [28].

2.5. Klorometil Stiren ile İlgili Literatür Çalışmaları

Yapılan bir çalışmada Cu(I) ve bpy varlığında ATRP tekniği kullanılarak elde edilen ve ticari olarak p-CMS olarak adlandırılan aşırı dallanmış polimerlerin oluşumu ile stiren ve (%2) CMS'nin kopolimerizasyonu ile dallanmış polistirenin sentezi tartışılmıştır. ATRP ile CMS'nin homopolimerizasyonunda CMS hem başlatıcı hem de monomer olarak işlev görmektedir. Benzil konumundaki klor atomu Cu(I) ile homolitik olarak soyutlanır, Cu(II)Cl oluşturur ve benzil radikali çift bağlar aracılığıyla monomer polimerizasyonunu başlatacak duruma gelir.



Şekil 2.14. ATRP ile dallanmış polimer oluşturmak için CMS' nin homopolimerizasyonunun şematik gösterimi [29].

Yayılan zincir tersine çevrilerek Cu(II)Cl tarafından etkisiz hale getirilmiştir. Bu bir zincir ucunda çift bağ ve bir diğerinde klorin atomu bulunan, p-benzil klorit içeren asılı grupların bulunduğu polimer zincirinin oluşumuna yol açar. Bu klor atomlarının her ikisi radikal formlarından soyutlanıp polimerizasyonu yeniden canlandırabilir. Çalışmalar göstermiştir ki, dallanmış polistirenin iç viskozitesi benzer molekül ağırlığındaki lineer polimerinkinden daha düşüktür [29].

Yapılan bir çalışmada N,N-dimetilformamid içinde 130°C 'de CuCl/1,2-dipiperidinoetan varlığında makro başlatıcı olarak çeşitli bileşimlerde poli(stiren-ko-p-klorometil stiren)ler kullanılarak ATRP tekniğiyle poli(stiren-aşı-etil metakrilat) aşu kopolimeri hazırlanmıştır. 1,2-Dipiperidinoetan, aşu polimerizasyonunda ATRP için CuCl'ün etkili bir ligandır. Aşu kopolimerlerinin 1,60-2,05 polidispersite ile poli(stiren-ko-p-klorometil stiren) (62:38) makro başlatıcı olma durumunda yan zincir büyümesinin kontrolü sağlanmaya çalışılmıştır. Makrobaşlatıcılar ile karşılaştırılarak poli(stiren-aşu-etil metakrilat) aşu kopolimerlerinin termal stabiliteleri termogravimetrik analizlerle araştırılmıştır. Aşılama sırasında, ağırlık ortalamalı moleküler ağırlıklar makro başlatıcıların yaklaşık üç katına yükselse de,

polidispersitelerin neredeyse sabit kaldığı görülmüştür. Tüm greft kopolimerlerinin benzer bir termal stabiliteye sahip olmasına rağmen aynı koşullar altında termal analizör içinde programlanmış ısıtma sırasında makrobaşlatıcılarınıninkinden farklı davranışlar gösterdikleri belirtilmiştir [30].

Yapılan bir çalışmada sikloheksanon ($C_6H_{10}O$) veya anisol ($PhOCH_3$) içinde, inimer olarak CMS kullanılan ve $CuCl/bpy$ ile katalizlenen, p-CMS ile N-sikloheksilmaleimid (NCMI)'nin ATRP ile kopolimerizasyonundan çok dallanmış kopolimerler elde edilmiştir. Sıcaklık, çözücü, $CuCl$ ve bpy derişimi, monomer oranı gibi çeşitli faktörlerin kopolimerizasyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. f_{NCMI} 'nin artırılmasıyla elde edilen çok dallanmış kopolimerin cam geçiş sıcaklığının arttığı gözlemlenmiştir ki bu da NCMI'nin artırılmasıyla kopolimerin ısı direncinin iyileştirilebildiğini göstermektedir [31].

Çizelge 2.1. 110 °C'de sikloheksanon içinde NCMI ve CMS için kopolimerizasyon verileri [31].

f_{NCMI}	Kopolimer içindeki N içeriği (%)	F_{NCMI}	Dönüşüm (%)	T_g (°C)
0,25	3,53	0,412	17,4	178,5
0,33	3,81	0,447	23,1	179,1
0,50	4,22	0,500	29,5	180,0
0,67	4,55	0,543	32,2	186,5
0,75	4,71	0,563	23,4	190,7
[M] ₀ : [CuCl] ₀ : [bpy] ₀ =50:1:3, [M] ₀ = [CMS] ₀ + [NCMI] ₀ =1,0M, t=8h.				

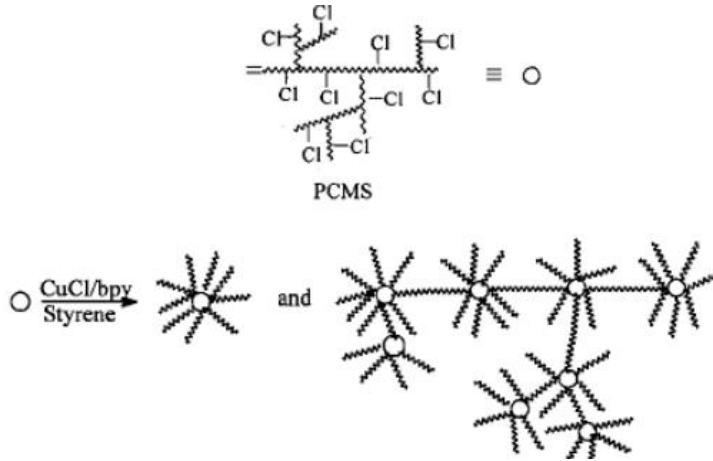
Hazırlanan çok dallanmış CMS/NCMI kopolimerleri, ATRP tekniği ile yıldız şeklinde poli(CMS-ko-NCMI)/polistiren blok kopolimerleri elde etmek için çözelti polimerizasyonunda makrobaşlatıcılar olarak kullanılmıştır. Kopolimerleşmenin başlamasıyla SEC elüsyon zaman grafiklerinde moleküler ağırlığının neredeyse doğrusal artışı, klor elementinin içeriğinin azalması, neredeyse tamamen dönüşüm, önemli ölçüde kontrollü zincir uzatma reaksiyonunun olduğunu göstermektedir [31].

Çizelge 2.2. Stiren ile çok dallanmış CMS/NCMI kopolimerlerinin zincir uzaması verileri [31].

Örnek	Süre (h)	Cl (%)	M_n	M_w	PD
1	0	8,09	2560	4170	1,63
2	3	3,04	6150	14,500	2,35
3	9	1,83	11,800	24,500	2,07
4	20	1,30	18,400	49,000	2,66

[ST]₀=3,0M, [CuCl]₀=0,1M, [bpy]=0,3M; solvent, anisole; temperature, 130°C.

Yapılan bir çalışmada ATRP tekniği ile çok merkezli başlatıcı olarak poli (p-klorometil stiren) kullanılan dendrigraft polistiren hazırlanmıştır ve bunun sonucunda bağlanmış ve serbest dendrigraft polistiren olmak üzere iki farklı yapısal dendrigraf polistiren olduğu görülmüştür. Elde edilen dendrigraft polistirenlerin iç viskoziteleri ilgili lineer ve on iki kollu polistirenlerinkinden daha küçüktür çünkü dallanmış yapıları moleküle daha küresel bir konformasyon sağlar. Termal analiz sonuçlarına göre dendrigraft polimerin termal kararlılığı lineer polimerinkinden daha yüksektir [32].



Şekil 2.15. Dendrigraft polistirenlerin gösterimi [32].

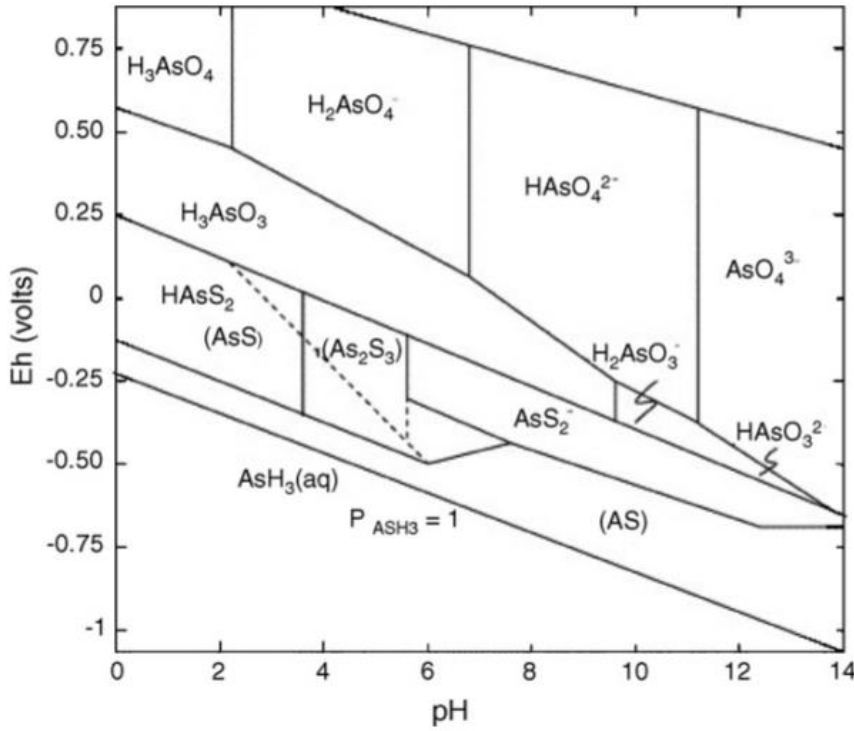
2.6. Arsenik

Arsenik deniz suyunda 14. insan vücudunda 12. sırada olmakla beraber her yerde bulunan bir elementtir, doğal bolluk içinde ise 20. sıradadır ki bu da yeryüzünün yaklaşık %0,00005'ini oluşturur [33]. Rengi gümüş grisi; atom ağırlığı 74,9; özgül ağırlığı 5,73; erime noktası 817 °C (28 atm'de); kaynama noktası 613 °C ve 1mm

Hg'da buhar basıncı 372 °C olan kırılğan kristal bir katıdır [34]. Arsenik, olası kanserojen etkiye sahip olan köklü toksik elementlerden biri olarak bilinmektedir. Yaygın olarak insan dokularında, saç, cilt ve tırnaklarda rastlanmaktadır. Çoğu insan için arseniğin ana kaynağı içme sularıdır ve alımı için izin verilen tolerans sınır günde 0,4 mg'dır. İçme suyunda inorganik arsenik baskındır ve arsenit [(As(III))] ve arsenat [(As(V))] olarak bulunur. Doğal sularda arseniğin temel kaynağı ise herbisitler, böcek ilaçları, mantar ilaçları ve tarım ilaçlarının yaygın olarak kullanımınıdır [35].

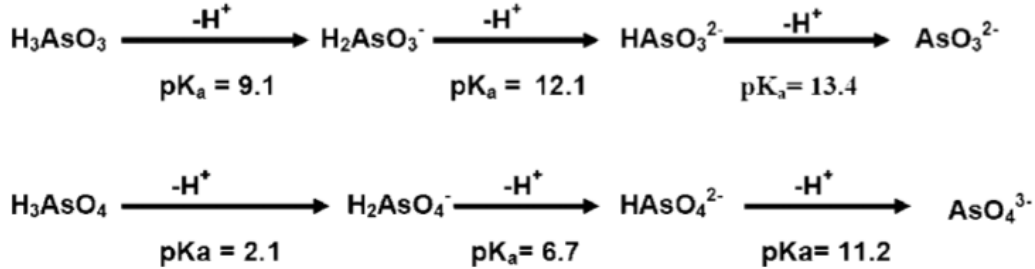
Yunanistan, Finlandiya, İtalya, Macaristan vb. Avrupa ülkeleri ile Bangladeş ve Hindistan gibi ülkeler 1 mg/L seviyelerine ulaşan ve içme suyu olarak kullanılan yeraltı sularında arsenik kirliliği problemi ile uğraşmaktadır [36]. Arseniğin içme suyundaki maksimum kirlilik seviyesi, Avrupa Komisyonu tarafından revize edilmiş ve yeni yönergeye göre Avrupa Birliği içindeki içme suyu tedarik sistemlerinin limiti 50'den 10 mg/L'ye düşürülmüştür. Son zamanlarda ise ABD Çevre Koruma Kanunu da içme suyu için aynı standardı uygulamaya karar vermiştir. Bu standart Dünya Sağlık Örgütü tarafından tavsiye edilmiştir [37].

Arsenik -3, 0, +3 ve +5 oksidasyon durumlarında bulunur [4]. Çevresel formlar arsenious asitler (H_3AsO_3 , $H_3AsO_3^-$, $H_3AsO_3^{2-}$), arsenik asitler (H_3AsO_4 , $H_3AsO_4^-$, $H_3AsO_4^{2-}$), arsenitler, arsenatlar, metilarsenik asit, dimetilarsinik asit, arsin, vb. şeklindedir ve farklı özelliklere sahiptir örneğin arsenik (III) sert bir asit olup tercihen oksitler ve azot ile kompleksleşirken arsenik (V) yumuşak bir asit gibi davranır ve sülfidler ile kompleksleşir. Redoks potansiyeli (Eh) ve pH ise arsenik özelliklerini kontrol eder. $H_2AsO_4^-$ düşük pH'da (yaklaşık 6,9'dan az) oksitleyici koşullarda baskındır. Daha yüksek pH'da, $HAsO_4^{2-}$ baskındır ($H_3AsO_4^0$ ve AsO_4^{3-} güçlü asitte bulunabilir). Azaltıcı koşullar altında pH \sim 9.2'de, yüksüz $H_3AsO_4^0$ baskındır [34].



Şekil 2.16. 25 °C ve 101.3 kPa'daki arsenik için Eh–pH diyagramı [34].

H₃AsO₃ ve H₃AsO₄ asitlerinin Deprotations'ları farklı koşullar altında ilgili pK_a değerleri ile birlikte Şekil 2.17'de gösterilmiştir.



Şekil 2.17. As(V)'in ayrılması [34] .

2.7. Karakterizasyon Yöntemleri

2.7.1. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi

FT-IR, belirli bir dalga boyu aralığında IR radyasyonu ile uyarılan molekülün titreşiminin ölçülmesine dayanan fiziko-kimyasal bir yöntemdir. Elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesi (10-14000 cm⁻¹) yakın, orta ve uzak kızılötesi olarak üç bölgeye ayrılır. Tüm moleküller karakteristik absorbanans frekansları ve bu aralıktaki birincil moleküller titreşimlere sahip olduğundan yaygın olarak kullanım orta IR (400-4000 cm⁻¹) bölgesidir. Orta kızılötesi spektroskopisi yöntemleri,

kızılötesi radyasyonun örneklerle etkileşiminin çalışılmasına dayanır. IR radyasyonu örnek aracılığıyla geçerken belirli dalga boyları emilir ve malzemenin kimyasal bağlarında gerilme, daralma ve bükülme gibi titreşimlere neden olur. Bir moleküldeki fonksiyonel gruplar IR bölgesinde bağ titreşimsel enerji değişikliklerinin absorpsiyonundan elde edilen spektral tepe noktaları ve moleküldeki yapılarına bakılmaksızın aynı dalga boyu aralığında IR radyasyonunu absorblama eğilimindedir. Bu nedenle, IR bandının pozisyonları ve molekülün kimyasal yapısı arasında bir ilişki vardır. Bir IR spektrumu, IR radyasyonunun yoğunluğunu numune geçmeden önce ve geçtikten sonra hesaplayarak ölçer ve spektrum genelde Y eksenini absorpsiyon ya da geçirgenlik birimlerini X eksenine ise dalga boyu birimlerini içerecek şekilde çizilir. Kantitatif amaçlar için spektrumun absorpsiyon birimleriyle çizilmesi gerekir [21]. FT-IR absorpsiyon spektrumları, derişim ve absorpsiyonla ilgili olan Beer yasasını takip eder.

$$A_{\lambda} = I \epsilon_{\lambda} c \quad (1)$$

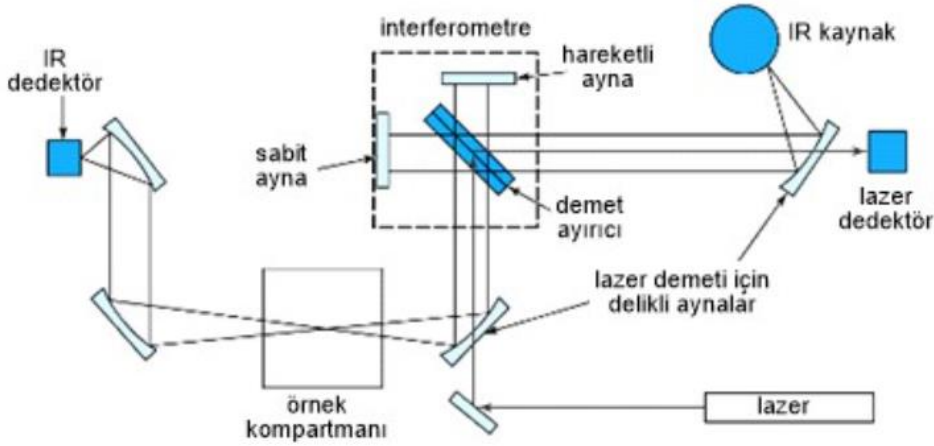
A_{λ} = Absorpsiyon, I = Yol uzunluğu, ϵ_{λ} = Absorptivite, c = Derişim

Geçirgenlik, derişimle doğrudan orantılı değildir.

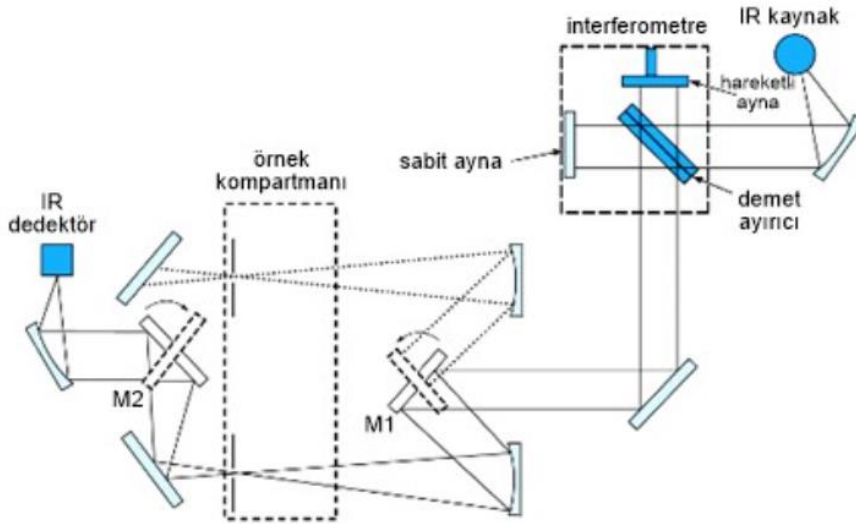
$$\%T = \frac{I_S}{I_R} \quad (2)$$

I_S = Numune içinden geçtikten sonra I_R ışın yoğunluğu, I_R = Numuneden geçmeden önce I_R ışın yoğunluğu, T = Geçirgenlik

IR kaynağı bir ışın ayırıcı, sabit ayna, hareketli ayna ve bir interferometre yardımıyla radyasyonu yayar. İnterferometre ışığın dalga boyunun ölçümlerini doğru yapmak için girişim modellerini kullanır. IR radyasyonu bir numuneden geçirildiğinde radyasyonun birazı emilir ve kalanı dedektöre iletilir. Dedektör, toplam interferogramı tüm farklı IR dalga boylarından ölçer. Fourier dönüşümü adı verilen matematiksel bir işlev interferogramı, bir IR spektrumuna çevirir. Çoğu orta IR analizi, kullanım kolaylığı ve yüksek hassasiyeti nedeniyle bir DTGS (ayrıştırılmış triglisin sülfat) dedektör ile gerçekleştirilir. Numune ölçümlerinin yüksek hızda yapılması istenildiğinde ise yaklaşık 4-10 kat daha hassas olan cıva kadmiyum tellürit (MCT) dedektörü kullanılır [38].



Şekil 2.18.a. Tek-ışın demetli Fourier Transform IR Spektrometreler [39].

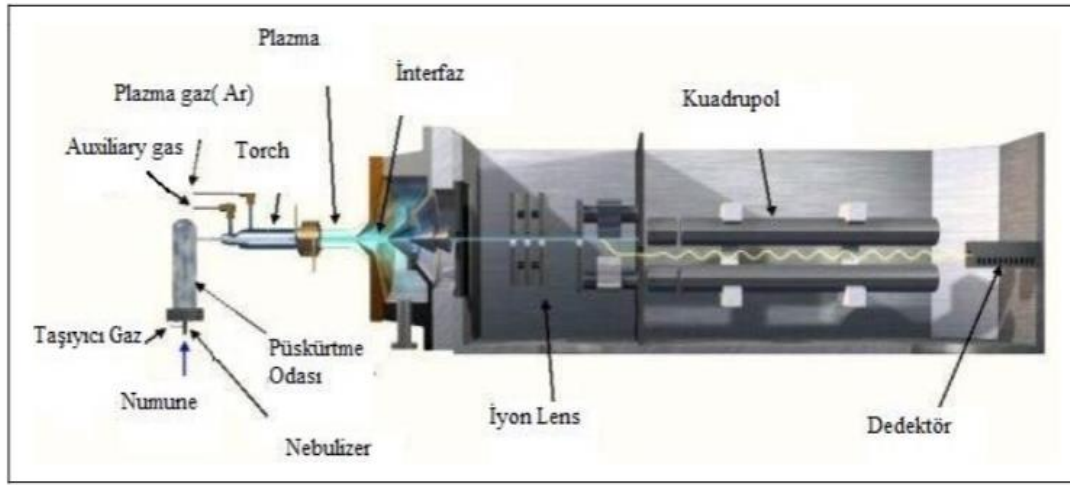


Şekil 2.18.b. Çift-ışın demetli Fourier Transform IR Spektrometreler [39].

2.7.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri

ICP-MS; toprak, çevre, yaşam ve adli bilimler ile gıda, malzeme, kimyasal ve nükleer endüstrileri gibi birçok farklı araştırma alanında kullanılmaktadır. Plazmadaki yüksek iyon yoğunluğu ve yüksek sıcaklık çeşitli numuneler ve matrisler için ideal bir atomizer ve element iyonlaştırıcısı sağlar. Eser elementlerin etkili bir şekilde tespit edilmesinde, tanımlanmasında ve güvenilir bir şekilde ölçülmesinde yüksek hassasiyet (ppt-ppq), göreceli tuz toleransı, bileşikten bağımsız element yanıtı ve yüksek nicelik doğruluğu gibi özellikler ICP-MS'in rakipsiz performansını sağlamaktadır. İlgili referans bileşiklerinin ve yüksek ayırma seçiciliğinin moleküler

tanımlamasını genişletmesi ICP-MS'in türe özgü ayırma teknikleri kabiliyetinden kaynaklanmaktadır. ICP-MS ilgili ve bilinmeyen bileşiklerin hedef element odaklı tespitleri için verimli ve oldukça hassas bir araçtır. ICP-MS ayrıca geniş kovalent bağlı elemanlar, koordineli metallere, metaloidler ve organometalik metabolitler alanını kapsayan temel özelliklerde tercih edilen yöntem haline gelmiştir. ICP, genellikle yüksek sıcaklıkta iyon kaynağı kullanan bir standarttır. Malzemelerin dayanamayacağı yaklaşık 5500 °C sıcaklık sağlar. Bu sayede hem çok yönlü atomizer hem de element iyonlaştırıcı olarak kullanımı uygundur [40].

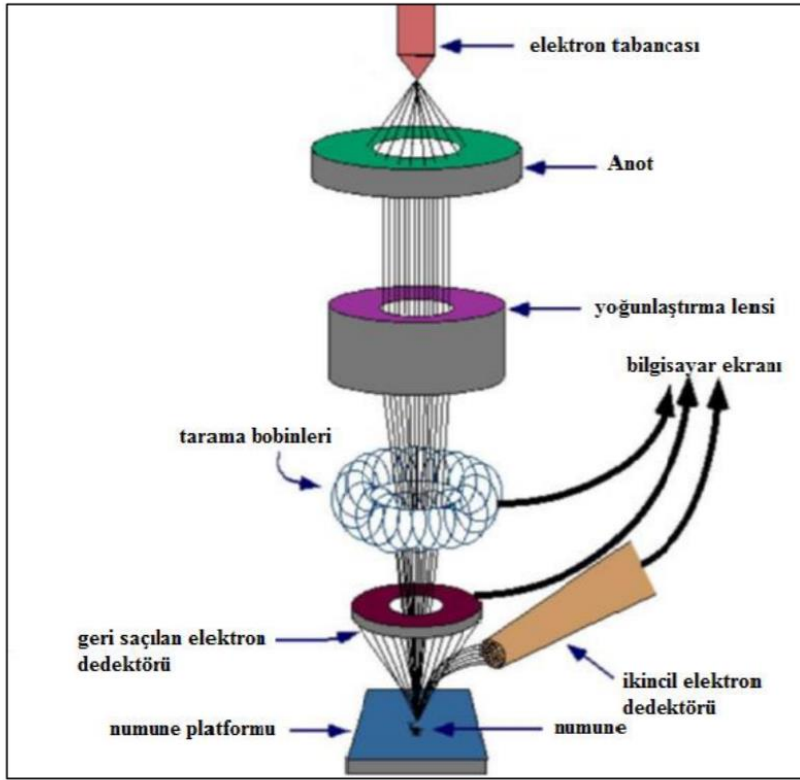


Şekil 2.19. ICP-MS şematik gösterimi [41].

2.7.3. Taramalı Elektron Mikroskobu

SEM, dünyada en yaygın ve çok yönlü olarak kullanılan elektron ışın cihazıdır. Popülerliğini bilgi türü çeşitliliği sağlaması ile görüntü ve analitik bilginin kolayca birleştirilmesi yönüyle ürettiği mikrografların doğasının kolayca yorumlanabilmesine borçludur. SEM'in malzeme karakterizasyonu sadece görüntü alma alanında değil ilgili malzemenin mikroyapı, kimya, kristalografi ve elektrik özellikleri hakkında nicel bilgi hatta üç boyut bilgisi sağlama konusunda da artan bir gelişme göstermektedir. Bununla birlikte SEM'in temel kullanım şekli genellikle yüzey topografyasının görüntülenmesidir ve literatürün %90'ı hala bu uygulamaya ayrılmıştır. SEM'in artan yüksek performans seviyesi, özellikle tarama tüneli için yüksek çözünürlüklü iletim elektron mikroskobu görüntüleme ya da atom kuvveti mikroskobu için karşılaştırma görüntüleri sağlayan mükemmel bir tamamlayıcı olarak görev yapar. SEM'in yerinde ve dinamik deneyler için kullanımı da giderek artmaktadır çünkü değerli

veriler sağlayan ısıtma, soğutma, gerilme gibi deneyler için geniş bir numune haznesi vardır [42]. Şekil 2.20 'de SEM'in şematik diyagramı verilmiştir [43].



Şekil 2.20. SEM'in şematik diyagramı [44].

2.7.4. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi

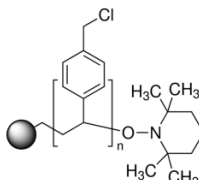
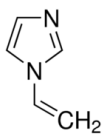
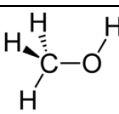
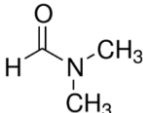
EDX spektroskopisinde enerjik ışın elektronları, her atom türüne özgü keskin tanımlanmış enerjilere sahip karakteristik X-ışını fotonları yaymak için numunenin atomlarını uyarır. Karakteristik X-ışınları üretmenin kritik koşulu, ışın elektron enerjisinin elektron bağlanma enerjisinden fazla olmasıdır, belirli atom türleri ve K-, L-, M- ve/veya N- atomik kabukları için kritik iyonizasyon enerjisi E_c 'dir. Etkili bir uyarım için, gelen ışının enerjisi, $E_0 > 2E_c$ şeklinde olmak üzere, kritik uyarım enerjisinin en az iki katı olmalıdır. Karakteristik X-ışınları, etkileşim hacmi içinde mevcut elementleri tanımlamak ve ölçmek için kullanılabilir. Eşzamanlı olarak, ışın elektronları, enerjileri 50 eV pratik ölçüm eşiğinden gelen ışın enerjisi E_0 'a kadar olan ve sürekli bir X-ışını spektrumu sağlayan kırılma radyasyonu üretir. Bu sürekli X-ışını spektrumu, karakteristik X-ışınlarının altında, karakteristik X-ışınlarının doğru ölçümünü etkileyen ve sınırlı bir derişim tespit limiti belirleyen spektral bir arka plan oluşturur [45]

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Tez Çalışmaları İçin Kullanılan Kimyasalların Bilgileri

Çevre sulardan ve endüstriyel atık sulardan adsorplanan arsenik miktarını artırmak için yapılan aşılama çalışmasında polimer gövdesi olarak kullanılan ve partikül boyutu 16-50 mesh olan klorometil polistiren polimerik partiküller (CMPS), katalizör Cu(I)Br, ligand 2,2'-Bipiridil (bpy) ve monomer olarak kullanılan 1-vinilimidazol (VIM) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından alınmıştır. Polimerizasyon sırasında çözücü olarak, polimerizasyon işlemi sonrasında ise yıkama işlemi için kullanılan N,N-dimetilformamid (DMF) ile yıkama işleminde kullanılan metanol (MeOH) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından satın alınmıştır. As(V) çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan sodyum arsenat dibazik heptahidrat ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) tuzu Sigma-Aldrich (Almanya) şirketinden temin edilmiştir. İyonik şiddet çalışmalarında kullanılan sodyum nitrat (NaNO_3) ve sodyum fosfat dodekahidrat ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) Merck (Almanya), sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve sodyum klorür (NaCl) Sigma-Aldrich (Almanya), ICP-MS analizlerinde kullanılan nitrik asit (HNO_3) (%69) Honeywell firmasından sağlanmıştır.

Çizelge 3.1. Kimyasal isimleri ve yapıları.

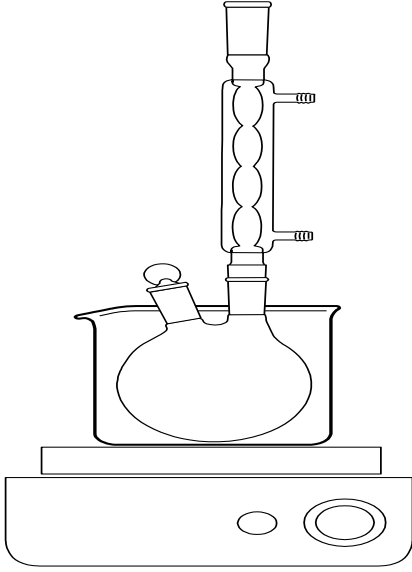
İsim	Kimyasal yapı
(Klorometil)polistiren	
1-Vinilimidazol	
Methanol	
DMF	

3.2. ATRP Tekniği ile PS-VIM Polimerik Partiküllerin Hazırlanması

Yapılan alışma kapsamında ATRP yöntemi kullanılarak CMPS polimerik partiküllere VIM aşılanmış ve adsorplanan As(V) miktarını tayin etmek için karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Aşılama işlemine geçmeden önce CMPS polimerik partiküller 3 kez saf su ve 3 kez de MeOH ile yıkanmış ve sıcaklığı 50 °C olan etüve koyularak kurutulmuştur. Aşılama işlemi için sıcaklığı 65 °C olan yağ banyosu, geri soğutucunun takılı olduğu bir sentez düzeneği ve azot gazı kullanılmıştır. Kurutulan ve 1,00 g olarak tartılan CMPS polimerik partiküller iki boyunlu balona alınarak üzerine 10 mL ultra saf su, 40 mL DMF ve 11 mL VIM monomeri ilave edilmiş ve oda sıcaklığında yaklaşık olarak 30 dk boyunca azot gazı geçirilerek ortam inert hale getirilmiştir. Azot gazı geçirmeye başlandıktan 30 dk sonra 46 mg Cu(I)Br ve 95 mg bpy ilave edilmiştir. Cu(I)Br ve bpy ilavesi yapılırken sisteme oksijen girmiş olma olasılığına karşı tekrar azot gazı geçirilmiş ve ardından iki boyunlu balon sıcaklığı 65 °C olan yağ banyosuna daldırılırken eř zamanlı olarak sistemin suyu da açılmış ve 24 saat olarak seçilen reaksiyon süresi başlatılmıştır. 24 saat sonunda PS-VIM polimerik partiküller sırasıyla DMF, MeOH, %10'luk EDTA ve saf su ile yıkanarak sıcaklığı 50 °C olan etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan PS-VIM polimerik partiküller tartılmıştır ve Eşitlik 3.1 kullanılarak aşılama derecesi yaklaşık %83,65 olarak hesaplanmıştır.

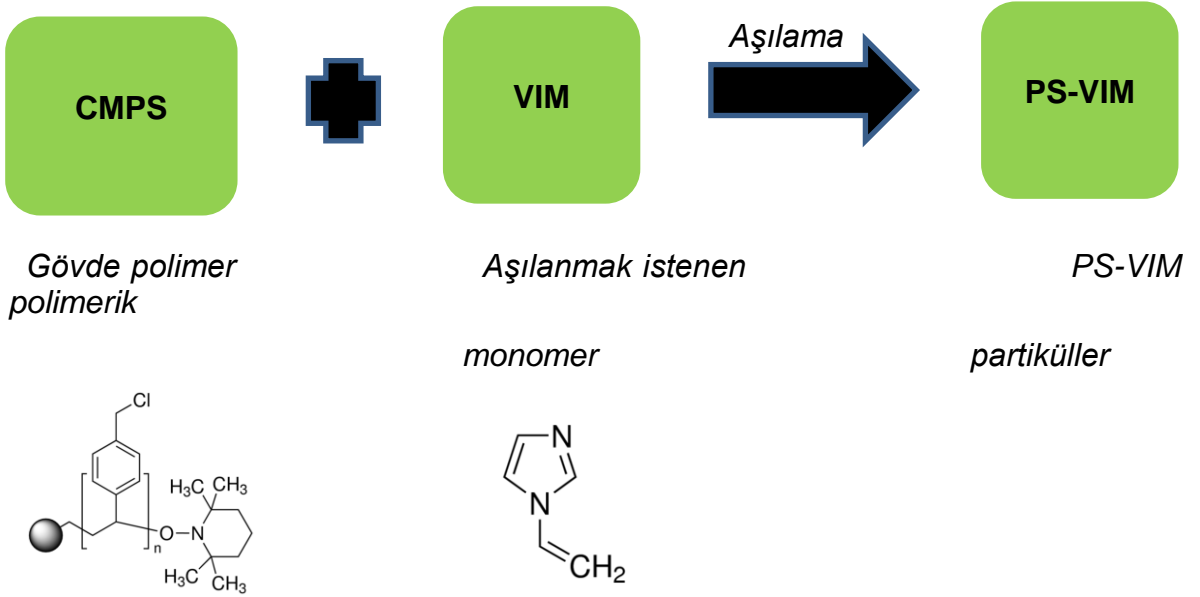
$$\%Aşılama Derecesi = \frac{m_1 - m_0}{m_0} * 100 \quad (3.1)$$

Eşitlikte m_0 ; aşılama yapılmamış CMPS polimerik partiküllerin ve m_1 ; PS-VIM polimerik partiküllerin kuru kütlelerini göstermektedir.



Şekil 3.1. Aşılama çalışmalarının yapıldığı deney düzeneği.

Yapılan aşılama çalışmasının şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. ATRP tekniği kullanılarak CMPS polimerik partiküllere VIM aşılınması.

3.3. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Arsenik Numunelerinin Hazırlanması

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere hazırlanan 1000 ppm As(V) stok çözeltisinde Puris Marka Expe RO model saf su cihazı kullanılmıştır. Derişim değerleri değiştirilerek hazırlanan çözeltilerin pH'ları, pH değerleri seyreltik HCl ve NaOH kullanılarak ayarlanmış ve Mettler Toledo marka FE20/EL20 model pH metre kullanılarak ölçülmüştür.

3.4. PS-VIM Polimerik Partiküllerin As(V) Adsorpsiyonu

3.4.1. pH Etkisi

ATRP tekniği kullanılarak hazırlanan PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) iyonu adsorpsiyonunda pH etkisi araştırılmıştır. Yapılan araştırmada 10 mg ağırlığında CMPS polimerik partikül ve 30 mL hacminde 10 ppm As(V) çözeltisi kullanılmıştır. Çalışılan pH aralığı ise 2,00-8,00 olarak belirlenmiştir. PS-VIM polimerik partiküllerin üzerine As(V) çözeltisi ilave edilmiş ve 25°C sıcaklıkta, orbital çalkalayıcı içinde 200 rpm çalkalama hızında 24 saat tutulmuştur. Çalkalayıcıdan alınan çözeltiler ICP-MS cihazı kullanılarak analiz edilmiş ve adsorplanan (As) miktarı Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

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

q_e = Adsorplanan miktar (mg/g)

C_0 = Başlangıç derişimi (mg/L)

C_e = Denge derişimi (mg/L)

V = Hacim (L)

m = Kütle (g)

3.4.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Çalışmalarda, 50 mg PS-VIM polimerik partikül ile 100 mL 10 ppm As (V) çözeltisi kullanılmış ve çalışmalar pH 5,00'te 25 °C sıcaklıkta, orbital çalkalayıcı içinde 200 rpm çalkalama hızında ve 24 saatte gerçekleştirilmiştir. 0 ile 480 dakikaları arasında belirlenen aralıklarla çözeltilerden numuneler alınmış ve ICP-MS cihazı ile çözeltide geriye kalan As(V) iyonları miktarı ölçülmüştür. PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) iyonu için yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiği denklemini Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır;

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

q_e = Dengedeki adsorplanan miktar (mg/g)

q_t = t anındaki adsorplanan miktar (mg/g)

k_1 = Hız sabiti

t = Süre (dk).

PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) iyonu için yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği denklemini Eşitlik 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır;

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

q_e = Dengedeki adsorplanan miktar (mg/g)

q_t = t anındaki adsorplanan miktar (mg/g)

k_2 = Hız sabiti

t = Süre (dk).

3.4.3. Başlangıç Derişiminin Etkisi

As(V) iyonlarının PS-VIM polimerik partiküllerine adsorpsiyonu, adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek için kesikli sistemde farklı As(V) başlangıç derişimlerinde incelenmiştir. Başlangıç derişim etkisi çalışmaları, polietilen şişeler içerisinde, 30 mL'lik çözelti hacmi ve 10 mg PS-VIM polimerik partikülleri ile pH 5,00'te, başlangıç derişimleri farklı (50, 100, 150, 200, 250 ppm) As(V) çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, 25 °C sıcaklıkta sabit tutulan orbital çalkalayıcı içinde 200 rpm çalkalama hızında 24 saatte gerçekleştirilmiştir. Çalkalamalı karıştırıcıdan alınan örnekler ICP-MS cihazı kullanılarak analiz edilmiş ve adsorplanan As(V) miktarı hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon prosesi bir denge durumuna ulaştığında adsorbat iyonlarının çözelti fazı ve katı faz arasındaki dağılım durumu ile ilgili modelleri gösterir. Adsorpsiyon izotermi, adsorbent malzemenin yüzey özelliklerini ve afinitesini açıklayabilen ve ayrıca As(V) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesini karşılaştırmak için kullanılabilen belirli sabitler ile karakterize edilir. En önemli adsorpsiyon modelleri, katı/sıvı sistemde yaygın olarak uygulanan doğrusal Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleridir.

Langmuir izoterm modeli, sınırlı sayıda özdeş fonksiyonel gruplardan oluşan homojen bir yüzey üzerinde tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiğini ve adsorbe edilmiş moleküller arasında hiçbir etkileşimin meydana gelmediğini varsaymaktadır [46]. As(V) iyonlarının adsorpsiyon deneysel verileri, Langmuir izoterm model denkleminin doğrusal formu Eşitlik 3.5 ile analiz edilmiştir:

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

C_e = Denge derişimi (mg/L)

q_e = Denge de adsorplanan miktar (mg/g)

q_m = Maksimum adsorplanan miktar (mg/g)

K_L = Langmuir Sabiti

Freundlich izoterm modeli, homojen olmayan fonksiyonel gruplardan oluşan heterojen adsorbent yüzey üzerinde çok katmanlı adsorpsiyonu tarif eder [46]. As(V) iyonlarının adsorpsiyon deneysel verileri, Freundlich izoterm model denkleminin doğrusal formu Eşitlik 3.6 ile analiz edilmiştir:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.6)$$

C_e = Denge derişimi (mg/L)

q_e = Denge de adsorplanan miktar (mg/g)

n = Sabit

K_f = Freundlich sabiti.

3.4.4. Girişim Yapan Anyonların İncelenmesi

Girişim yapan anyonların incelenmesi amacıyla NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} anyon iyonları kullanılmıştır.

Sodyum nitrat tuzu kullanılarak 1000 ppm NO_3^- çözeltisi hazırlanmıştır ve hazırlanan bu çözelti ile stok As(V) çözeltisi kullanılarak 100 ppm NO_3^- -10 ppm As(V) derişiminde çözeltiler hazırlanmıştır. 10 mg PS-VIM polimerik partiküller, 30 mL hacimli NO_3^- -As(V) içeren çözelti içinde pH 5,00'te ve 200 rpm hızında karıştırıcı içinde muamale edilmiştir.

Sodyum klorür tuzu kullanılarak 1000 ppm Cl^- çözeltisi hazırlanmıştır ve hazırlanan bu çözelti ile stok As(V) çözeltisi kullanılarak 100 ppm Cl^- -10 ppm As(V) derişiminde çözeltiler hazırlanmıştır. 10 mg PS-VIM polimerik partiküller, 30 mL hacimli Cl^- -As(V) içeren çözelti içinde pH 5,00'te ve 200 rpm hızında karıştırıcı içinde muamale edilmiştir.

Sodyum sülfat tuzu kullanılarak 1000 ppm SO_4^{2-} çözeltisi hazırlanmıştır ve hazırlanan bu çözelti ile stok As(V) çözeltisi kullanılarak 100 ppm SO_4^{2-} -10 ppm As(V) derişiminde çözeltiler hazırlanmıştır. 10 mg PS-VIM polimerik partiküller, 30 mL hacimli SO_4^{2-} -As(V) içeren çözelti içinde pH 5,00'te ve 200 rpm hızında karıştırıcı içinde muamale edilmiştir.

Sodyum fosfat dodekahidrat tuzu kullanılarak 1000 ppm PO_4^{3-} çözeltisi hazırlanmıştır ve hazırlanan bu çözelti ile stok As(V) çözeltisi kullanılarak 100 ppm PO_4^{3-} -10 ppm As(V) derişiminde çözeltiler hazırlanmıştır. 10 mg PS-VIM polimerik partiküller, 30 mL hacimli PO_4^{3-} -As(V) içeren çözelti içinde pH 5,00'te ve 200 rpm hızında karıştırıcı içinde muamale edilmiştir. Karıştırıcıdan alınan çözeltiler ICP-MS cihazı kullanılarak analiz edilmiş ve adsorplanan As(V) miktarı hesaplanmıştır.

3.4.5. İyonik Şiddetin Etkisinin İncelenmesi

PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonunda iyonik şiddet etkisinin araştırılması amacıyla NaCl kullanılmıştır. 1M NaCl stok çözeltisi kullanılarak içerisinde 10ppm As(V) olacak şekilde 0,1 M; 0,01 M ve 0,001 M NaCl çözeltileri hazırlanmıştır. PS-VIM polimerik partiküllerden 10 mg alınarak hazırlanan çözeltiyle 30 mL hacimde pH 5,00'te ve 200 rpm hızında karıştırıcıda 24 saat muamele edilmiştir. 24 saat sonunda çözeltiler ICP-MS cihazı kullanılarak analiz edilmiş ve adsorplanan As(V) miktarı hesaplanmıştır.

3.4.6 Çeşme Suyu Ortamının Etkisinin İncelenmesi

PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonunda çeşme suyu ortamının etkisinin araştırılması amacıyla 100, 500 ve 1000 ppb olmak üzere 3 farklı derişimde As(V) iyonları içeren çeşme suyu numuneleri hazırlanmıştır. PS-VIM polimerik partiküllerden 10 mg alınmış ve hazırlanan çözeltiyle 30 mL hacimde pH 5,00'te ve 200 rpm hızında çalkalamalı karıştırıcıda 24 saat muamele edilmiştir. 24 saat sonunda çözeltiler ICP-MS cihazı kullanılarak analiz edilmiş ve adsorplanan As(V) miktarı hesaplanmıştır.

3.4.7. As (V) İyonlarının Desorpsiyon Çalışmaları

PS-VIM polimerik partiküller öncelikle 10 ppm As(V) çözeltisiyle muamele edilip ICP-MS cihazıyla adsorplanan As(V) miktarları hesaplanmış ardından ise 30 mL %3 HNO₃ çözeltisi ile muamele edilip yine ICP-MS cihazıyla desorpsiyon miktarları hesaplanmıştır ve bu işlem döngü şeklinde 10 kez tekrarlanmıştır.

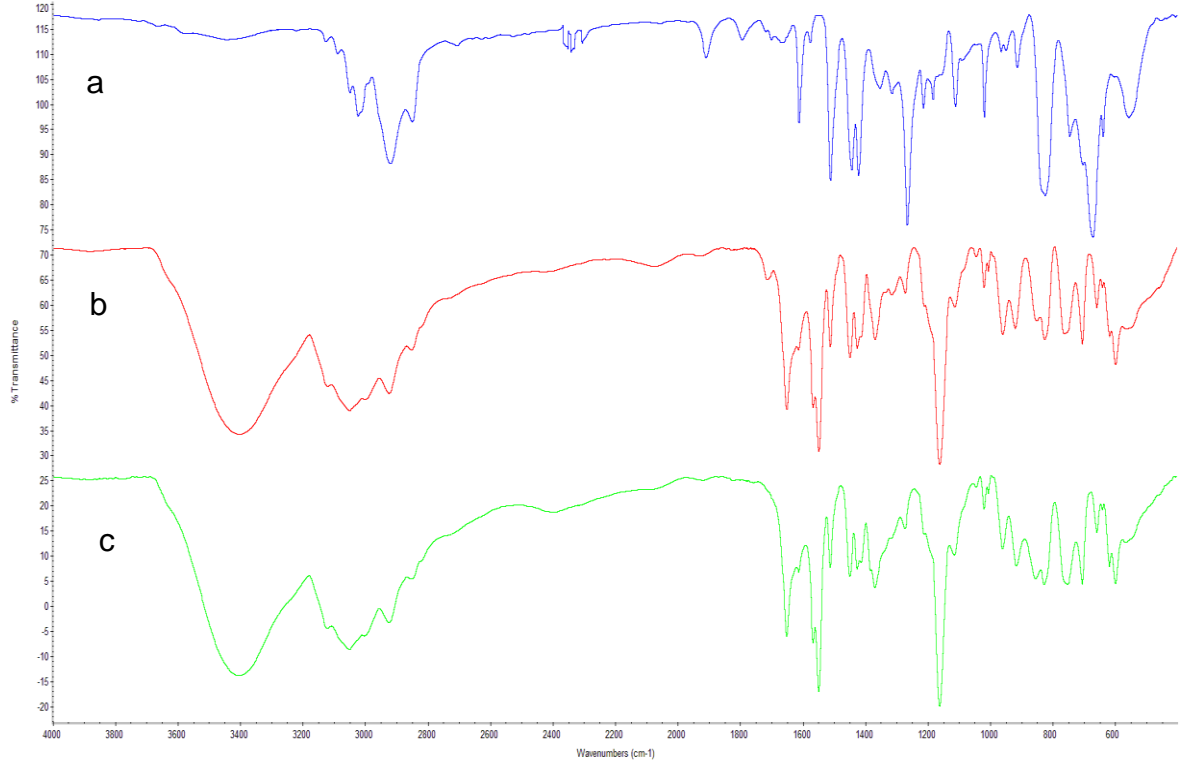
4. DENEYSEL SONUÇLAR

Yapılan çalışma kapsamında çevre sulardan ve endüstriyel atık sulardan adsorplanmanın artırılarak arsenik iyonlarının daha fazla uzaklaştırılabilmesi amacıyla ATRP tekniği kullanılarak polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için klorometil polistiren polimerik partiküllere (CMPS), Cu(I)Br ve 2,2'-Bipiridil (bpy) varlığında 1-vinilimidazol (VIM) aşılansmıştır. Polistirenin yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, yüksek mekaniksel ve termal karalılığı ile ekonomik olarak elde edilebilmesi gibi özellikleri seçiminde öne çıkan faktörler olmuştur.

4.1. Karakterizasyon Çalışmaları

4.1.1. FT-IR Analizleri

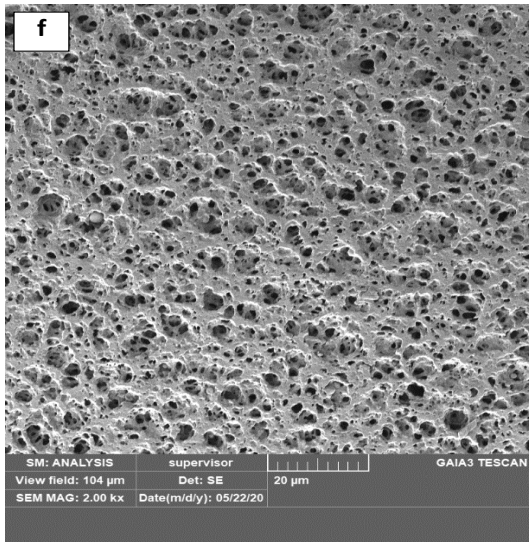
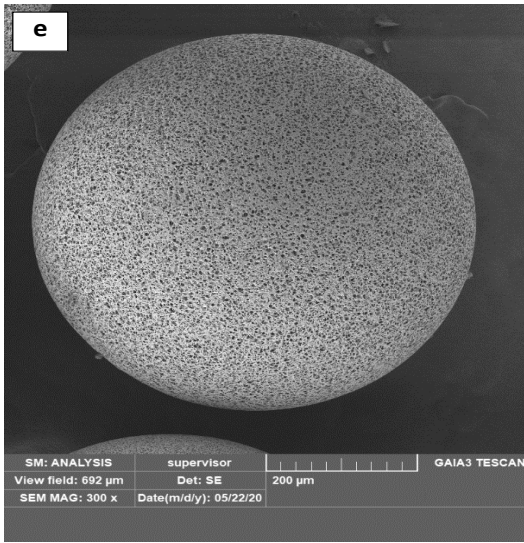
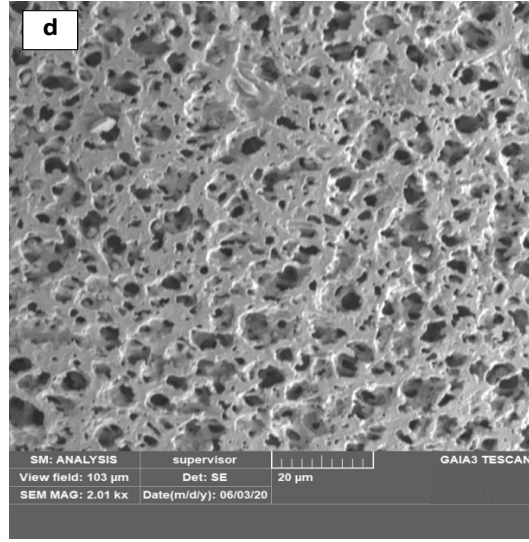
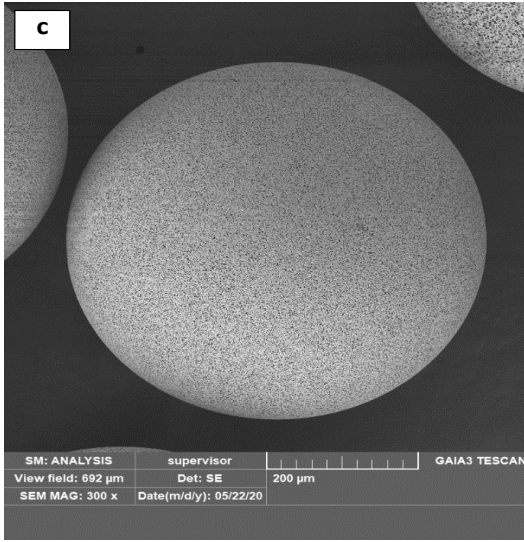
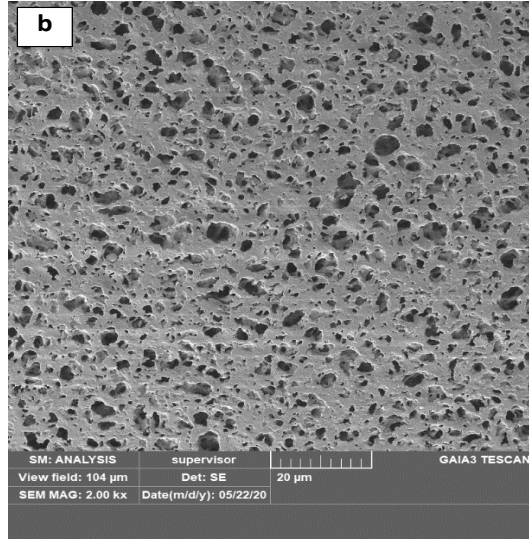
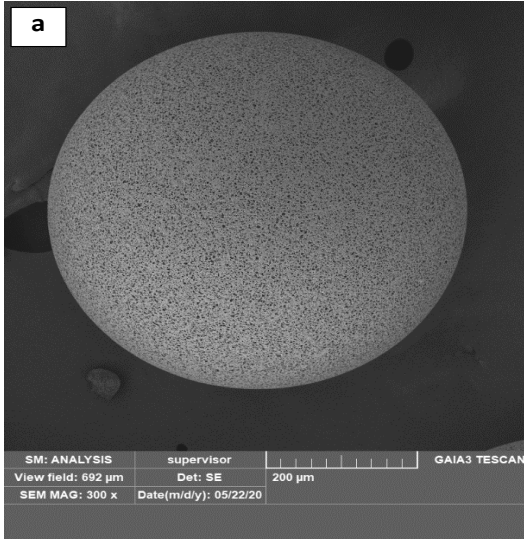
CMPS, PS-VIM ve PS-VIM-As(V) polimerik partiküllerinin FTIR spektrumları Şekil 4.1'de sunulmuştur. Şekil 4.1.a'da verilen CMPS polimerik partiküllerin FTIR spektrumunda CH₂-Cl grubunun C-Cl bağına ait pikler 1264 ve 672 cm⁻¹'de, alifatik C-H bağına ait pikler 2921 ve 2850 cm⁻¹'de, aromatik C-H bağına ait pik 3023 cm⁻¹'de, aromatik C=C bağına ait pikler 1611, 1510 ve 1443 cm⁻¹'de ve aromatik stiren halkasına ait düzlem içi eğilme titreşimleri 1111 ve 1019 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir [47-49]. Şekil 4.1.b'de verilen PS-VIM polimerik partiküllerin spektrumunda, aromatik stiren halkasına ait piklerin (1611, 1510 ve 1443 cm⁻¹) gözlemlenmesinin yanında, polivinil imidazolün karakteristik pikleri de gözlenmiştir. Bununla birlikte, polivinil imidazol aşlandıktan sonra, PS'nin C-Cl bağının 1264 ve 672 cm⁻¹'deki piklerinin PS-VIM spektrumunda olmadığı tespit edilmiştir. FTIR spektrumunda, imidazol halkasının C=C ve C=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanan iki yeni pik, sırasıyla 1650 ve 1549 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir [50-52]. Ayrıca C-N bağının gerilme titreşimi ile ilgili olarak 1161 cm⁻¹ ve 665⁻¹'de de iki yeni pik gözlemlenmiştir [53-55]. Bunlara ek olarak, imidazol halkasının C-H bağ titreşimi yaklaşık 826 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir [50]. FTIR spektrumlarından elde edilen sonuçlar, VIM molekülünün CMPS polimerik partikülleri yüzeyine aşılmasının, klor atomu üzerinden gerçekleştiğini göstermiştir. Şekil 4.1.c'de verilen PS-VIM-As(V) polimerik partiküllerin spektrumunda, PS ve VIM karakteristik piklerine ek olarak, AsO₄³⁻ iyonunun As-O bağının piki de 854 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir [56, 57]. Bu sonuç, As(V) iyonlarının VIM aşılansmış CMPS polimerik partiküllerinin yüzeyine adsorplandığını göstermektedir.



Şekil 4.1. a) CMPS polimerik partiküller b) PS-VIM polimerik partiküller c) PS-VIM-As(V) polimerik partiküllere ait FT-IR spektrumları.

4.1.2. SEM Analizleri

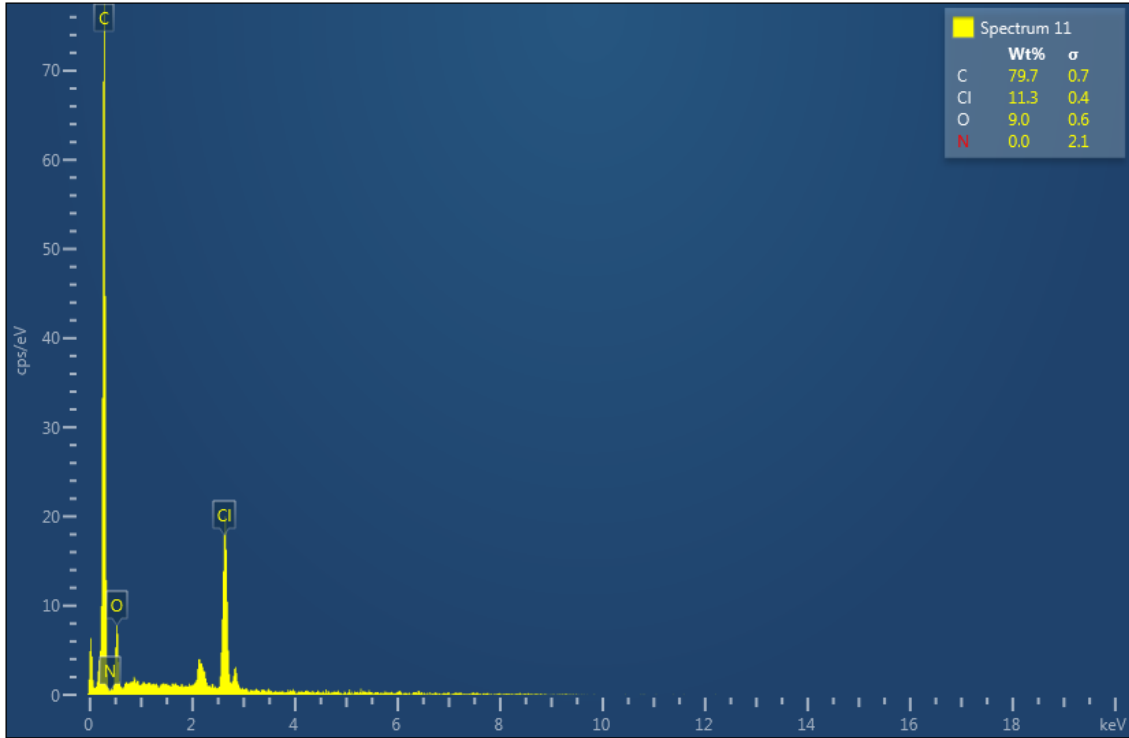
VIM molekülünün CMPS polimerik partiküllerinin yüzeyine ATRP yöntemiyle aşılması ve daha sonra As(V) iyonlarının adsorplanması sonucu polimerik partiküllerin yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişiklikler, SEM kullanılarak incelenmiştir. SEM ile incelenen CMPS, PS-VIM ve PS-VIM-As(V) polimerik partiküllerinin fiziksel formları ve yüzey morfolojisi Şekil 4.2'de sunulmuştur. Şekil 4.2'deki SEM görüntüleri incelendiğinde; CMPS, PS-VIM ve PS-VIM-As(V) polimerik partikül yapılarının makro gözenekli partikül formunda ve partikül çaplarının 500-800 µm aralığında olduğu ve yapılan aşılama ile As(V) iyonlarının CMPS polimerik partiküllerinin yüzeyine adsorpsiyonunun, partiküllerin fiziksel formlarını ve yüzeylerindeki makro gözenek yapılarını önemli ölçüde değiştirmediği gözlemlenmiştir. PS-VIM polimerik partiküllerinin değişmemiş makro gözenek yapısı As(V) iyonlarının adsorpsiyonu için uygun difüzyon kanalları sağlayacağını göstermektedir.



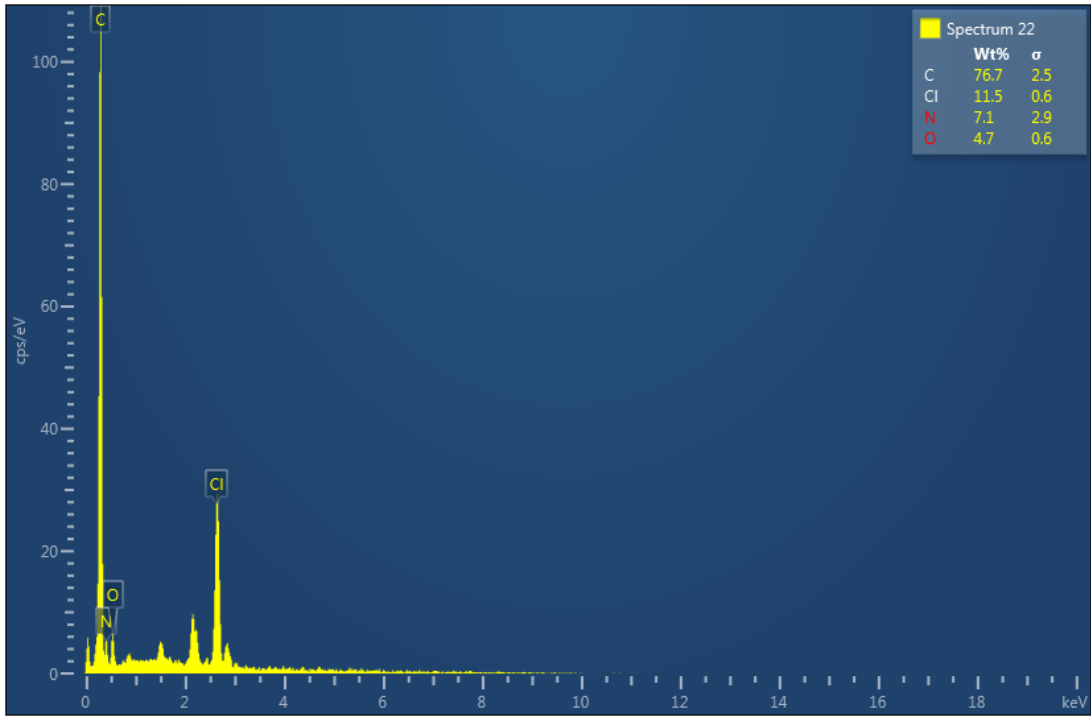
Şekil 4.2. CMPS (a,b), PS-VIM (c,d) ve PS-VIM-As(V) (e,f) polimerlerinin SEM görüntüleri (300x ve 2000x).

4.1.3. EDX Analizleri

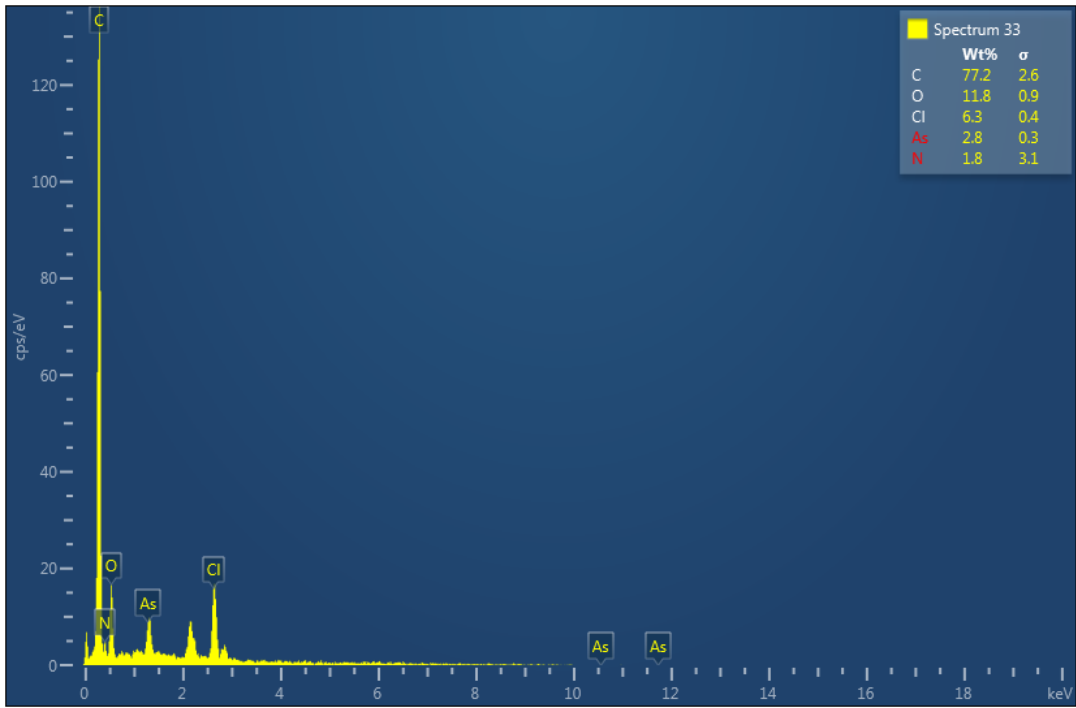
Polimerik partiküllerin yüzey element bileşimi EDX sistemi ile incelenmiştir. CMPS, PS-VIM ve PS-VIM-As(V)'in EDX spektrumları Şekil 4.3 a-c' de verilmiştir. CMPS polimerik partiküllerinin yüzeyindeki element bileşiminin %79,7 C, %11,3 Cl ve % 9,0 O olduğu Şekil 4.3.a'da verilen spektrumdan tespit edilmiştir. ATRP ile aşılama işleminden sonra PS-VIM polimerik partiküllerinin yüzeyindeki element bileşiminin %76,7 C, %11,5 Cl, %4,7 O ve %7,1 N olduğu Şekil 4.3.b'deki spektrumda gözlemlenmiştir. EDX spektrumunda azot elementinin gözlemlenmesi, VIM molekülünün, aşılama yoluyla partiküllerin yüzeyine bağlandığını göstermektedir. As(V) iyonlarının PS-VIM polimerik partiküllerine adsorplanmasından sonra elde edilen EDX spektrumu ise Şekil 4.3.c'de verilmiştir ve bu spektruma göre PS-VIM-As(V) polimerik partiküllerinin yüzeyindeki element bileşiminin %77,2 C, %6,3 Cl, % 11,8 O, %1,8 N ve %2,8 As olduğu gözlemlenmiştir, spektrumda As pikinin gözlemlenmesi ise As(V) iyonlarının VIM fonksiyonel grupları ile adsorplandığını göstermektedir.



Şekil 4.3. a. CMPS polimerik partiküllerinin EDX spektrumları.



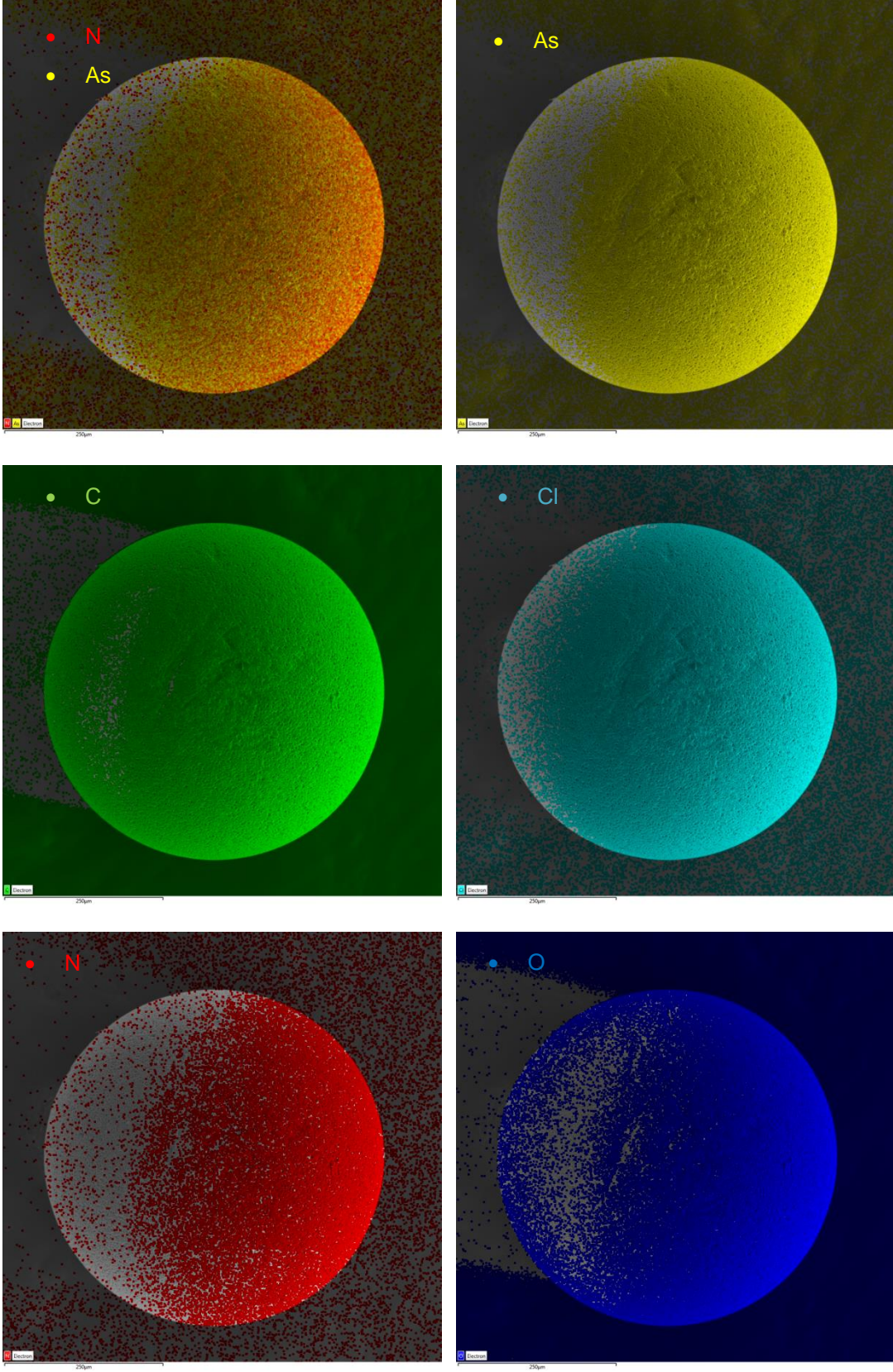
Şekil 4.3. b. PS-VIM polimerik partiküllerinin EDX spektrumları.



Şekil 4.3. c. PS-VIM-As(V) polimerik partiküllerinin EDX spektrumları.

4.1.4 SEM-EDX Haritalaması

As(V) iyonlarının adsorpsiyon işleminde kullanılan PS-VIM-As(V) polimerik partiküllerin yüzey element dağılım haritalaması SEM-EDX sistemi ile yapılmıştır. Tek partikül yüzeyinde gerçekleştirilen element haritalaması Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.4'te, PS-VIM-As(V) adsorbent polimerik partikülün yüzey morfolojisinin adsorpsiyon işleminden sonra korunduğu açıkça görülmektedir. PS-VIM polimerik partikülünden elde edilen element haritalaması, PS-VIM polimerik partikülü yüzeyinde sarı renk ile gözlenen noktalarda As(V) iyonların varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca, polimerik partikül yüzeyindeki azot (kırmızı renkli noktalar) ve arsenik (sarı renkli noktalar) element haritalarının birbirleri ile örtüşmesi de As(V) iyonlarının partikül yüzeyindeki polivinil imidazol ile etkileştiğini göstermektedir.



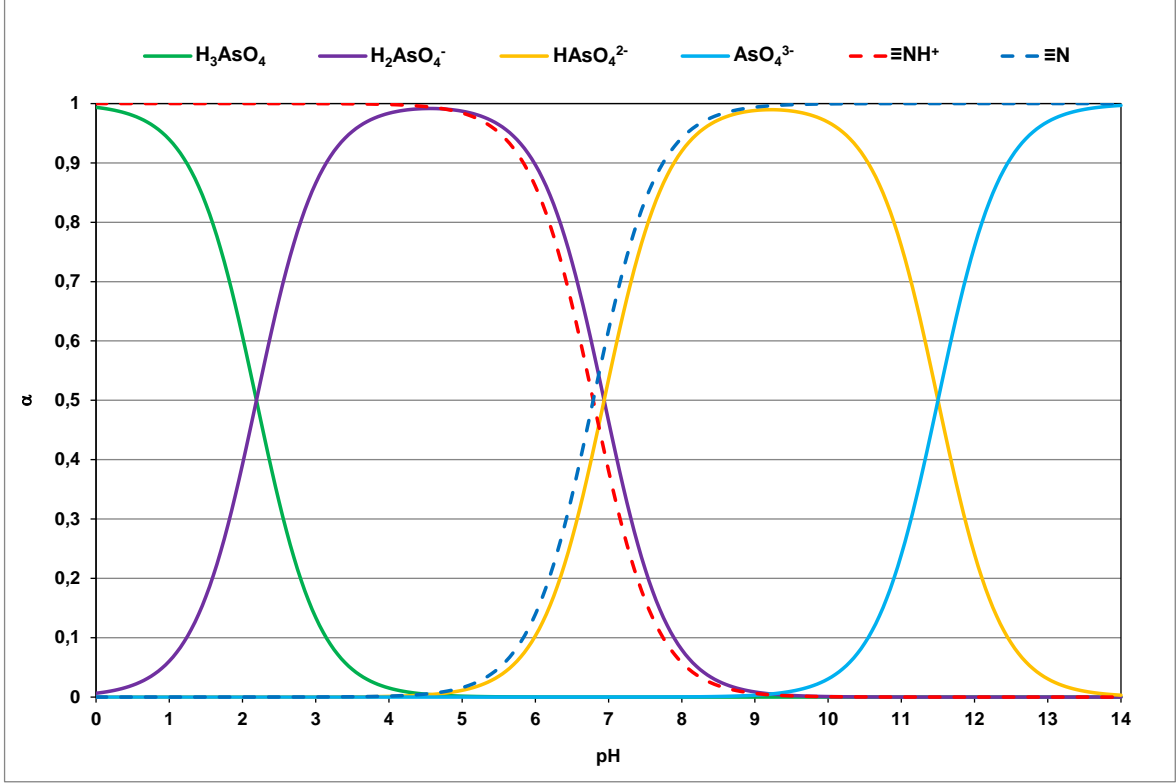
Şekil 4.4. Bir PS-VIM-As(V) polimerik partikül üzerinde element haritalaması [C (yeşil), O (mavi), N (kırmızı), As (sarı) ve Cl(turkuaz)].

4.2. PS-VIM Polimerik Partiküllerinin As(V) İyonlarını Adsorpsiyonu

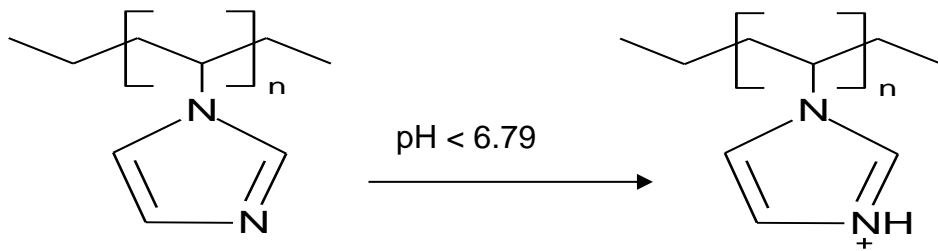
4.2.1. pH Etkisi

PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek amacıyla pH 2,00-8,00 aralığında çalışmalar yapılmıştır. As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda önemli bir faktör, adsorbent yüzey yükünü ve arsenik türünü etkileyebilen sulu çözeltinin pH değeridir. Zayıf baz polivinil imidazolün ($pK_a = 6,79$) ve zayıf asit arsenik asitin ($pK_{a1} = 2,19$; $pK_{a2} = 6,94$; $pK_{a3} = 11,50$) pH'ın bir fonksiyonu olarak çözelti içerisindeki türlerinin dağılımını veren grafik Şekil 4.5'te verilmiştir [58]. Şekil 4.6'da imidazol grubunun protofilik olduğu ve asidik çözeltilerde (düşük pH değerlerinde) $\equiv NH^+$ formunda olduğu gösterilmiştir. Şekil 4.5'te gösterildiği gibi, pH arttıkça protonlanmış vinil imidazol fonksiyonel gruplar ($\equiv NH^+$) üzerindeki pozitif yük azalır ve vinil imidazol pK_a değerinde ($pK_a = 6,79$) çözelti içerisindeki pozitif yüklü ($\equiv NH^+$) ve moleküler formdaki ($\equiv N$) türlerin derişimi birbirine eşit olur. Bu değerden daha büyük pH değerlerinde, adsorbent üzerindeki net yüzey yükü daha az pozitif olur ve baskın olan tür sadece moleküler formdaki vinil imidazoldür. Pozitif yüklü vinil imidazol fonksiyonel grupları, anyonları adsorbe etme eğilimi gösterir. Polivinil imidazolün, anyonik türleri sulu çözeltiler için de bir iyon değiştirme mekanizması ile adsorbe ettiği bildirilmiştir [59]. Buradaki pozitif yüklü polivinil imidazol fonksiyonel grupları ile anyonik türleri arasındaki etkileşimin esas olarak elektrostatik etkileşim olduğu belirtilmiştir. Arsenat, sulu çözeltilerde H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ ve AsO_4^{3-} türleri olarak bulunur. Çözelti pH değeri arttıkça, çözeltilerdeki baskın arsenat türü H_3AsO_4 ($pH < 2,00$), $H_2AsO_4^-$ ($pH = 2,00-6,1$), $HAsO_4^{2-}$ ($pH = 6,1-11,5$) ve AsO_4^{3-} ($pH > 11,50$) şeklinde olmaktadır [60]. Şekil 4.5'te gösterilen arsenat türleri ile ilgili grafikten, H_3AsO_4 türünün 2,5'in altındaki pH'ta baskın olduğu ve $H_2AsO_4^-$ 'ün 3 ila 6 arasındaki pH'ta çözelti içindeki ana tür olduğu görülmektedir. $HAsO_4^{2-}$ ve AsO_4^{3-} türleri, 8'in üzerindeki pH'da ana tür haline gelmektedir. Arsenat türleri esas olarak incelenen pH aralığında anyonik formda bulunurlar ve elektrostatik etkileşim, adsorpsiyon işleminde önemli bir rol oynamaktadır [61]. Şekil 4.7, As(V) iyonları adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisini göstermektedir. Şekil 4.7'de gösterildiği gibi, optimum adsorpsiyon 4,00-6,00 pH aralığında meydana gelmektedir. Asidik bölgede (pH 2,00-4,00) pH değerinin artması ile As(V) adsorpsiyonunun arttığı gözlemlenmiştir. Maksimum As(V) adsorpsiyonunun pH 5,00'te gerçekleştiği gözlemlenmiştir. As(V) iyonlarının adsorpsiyonu, pH değerinin (pH 5,00-8,00) daha fazla artması ile azalmaktadır. Daha büyük pH değerlerinde,

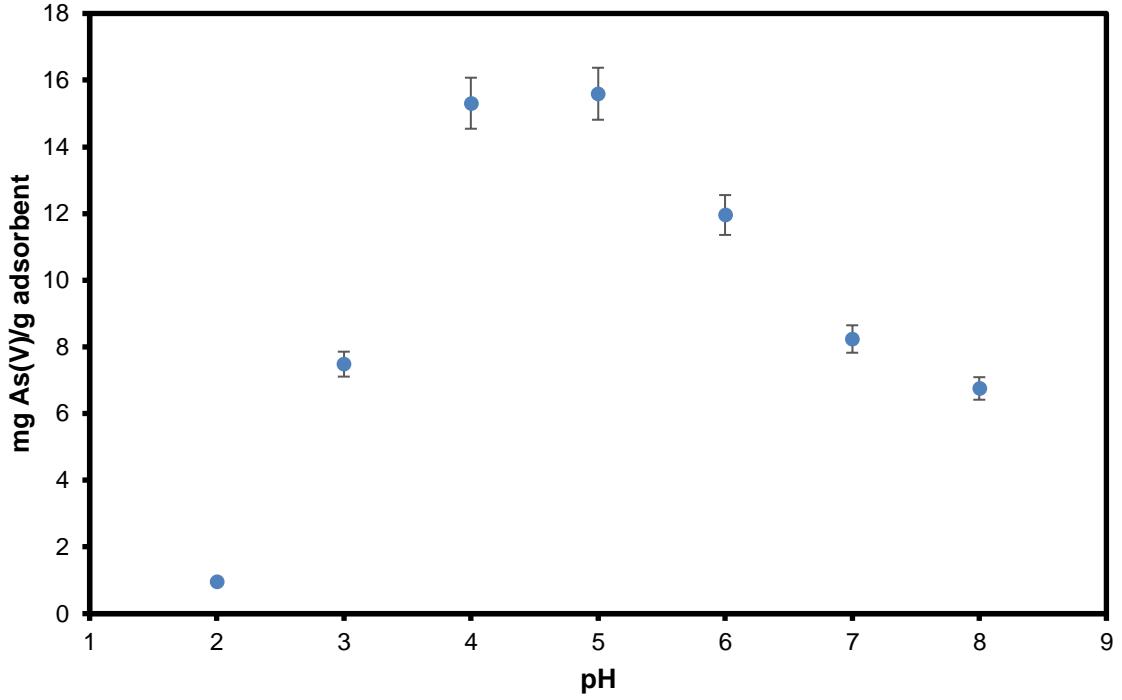
deprotonize olan polvinil imidazol yüzeyi yüksüz olmakta ve As(V) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca pH değerinin bazik bölgeye doğru kayması ile birlikte ortamdaki OH⁻ iyonu miktarı artmakta ve bu da çözeltideki As(V) iyonlarının adsorpsiyonunun azalmasına sebep olmaktadır.



Şekil 4.5. Vinil imidazol ve arsenik asitin pH'ın bir fonksiyonu olarak çözelti içerisindeki türlerinin dağılımı [55].



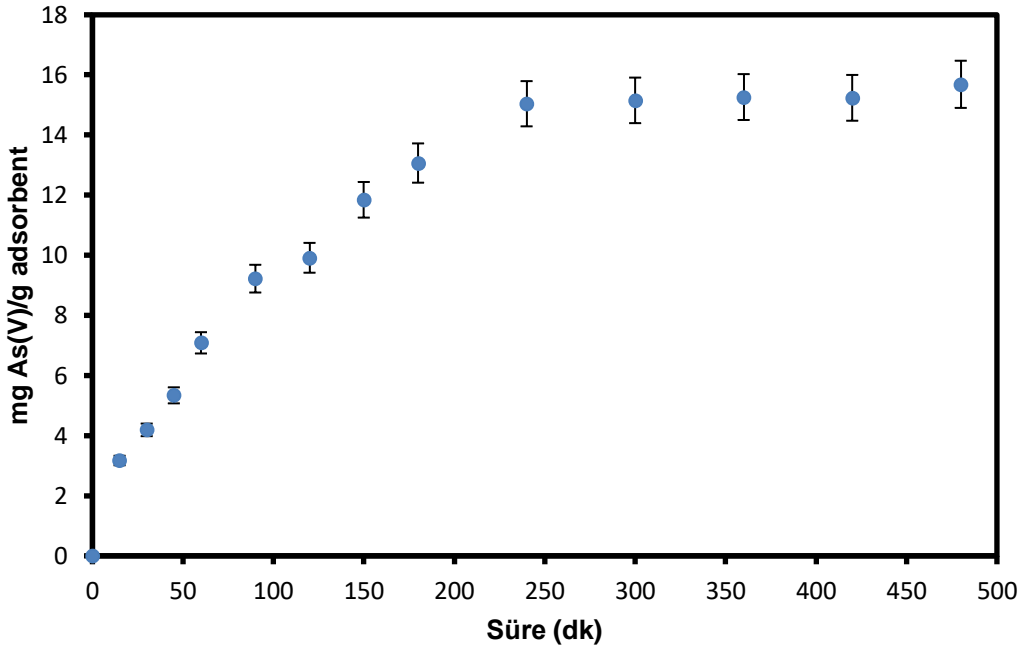
Şekil 4.6. Polivinil imidazolün asidik çözeltide protonlanması [56].



Şekil 4.7. PS-VIM polimerik partiküllerinin As(V) iyonlarını adsorpsiyonuna pH'ın etkisi. As(V): 10 ppm, Hacim: 30 mL, Çalkalama hızı: 200 rpm.

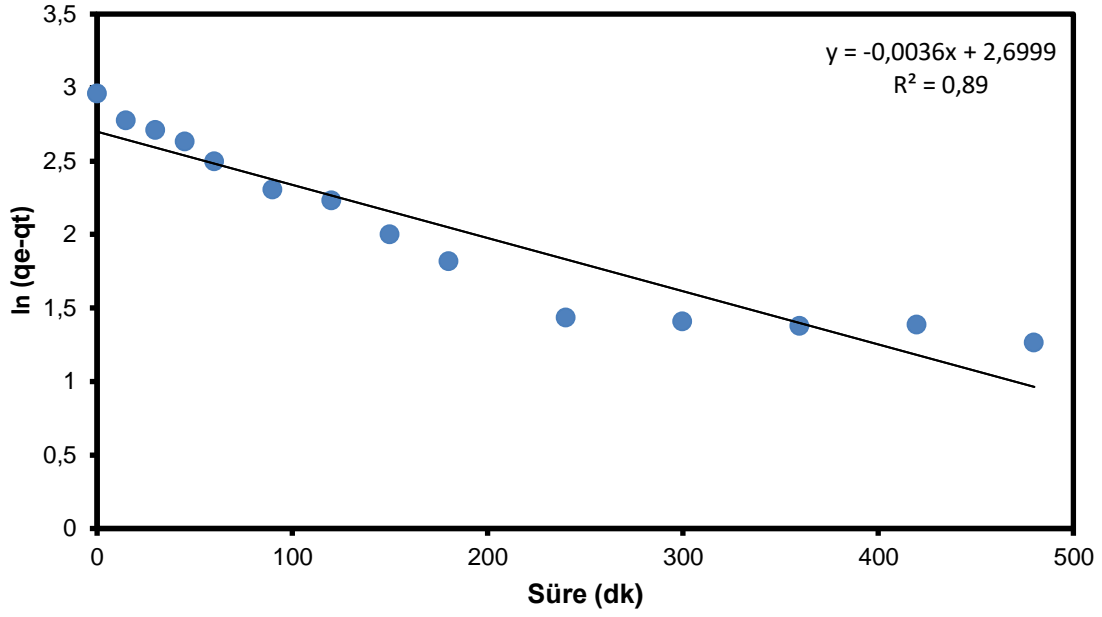
4.2.2. Adsorpsiyon Kinetiği

PS-VIM polimerik partiküllerinin adsorpsiyon kinetiği çalışmaları için 25°C sıcaklıkta, 0 ile 480 dakikaları arasında belirlenen aralıklarla örnekler alınmış ve bu örnekler ICP-MS cihazı kullanılarak analiz edilip adsorplanan As(V) miktarı hesaplanmıştır. Şekil 4.8 süre ile değişen mg As(V)/g polimer değerlerini göstermektedir. Grafik verilerine göre 240. dakikadan itibaren adsorpsiyonun denge değere geldiği görülmektedir. Adsorplanan As(V)'in 240. dakikadaki denge adsorpsiyon değeri 15,04 mg As (V)/g polimer olarak hesaplanmıştır.

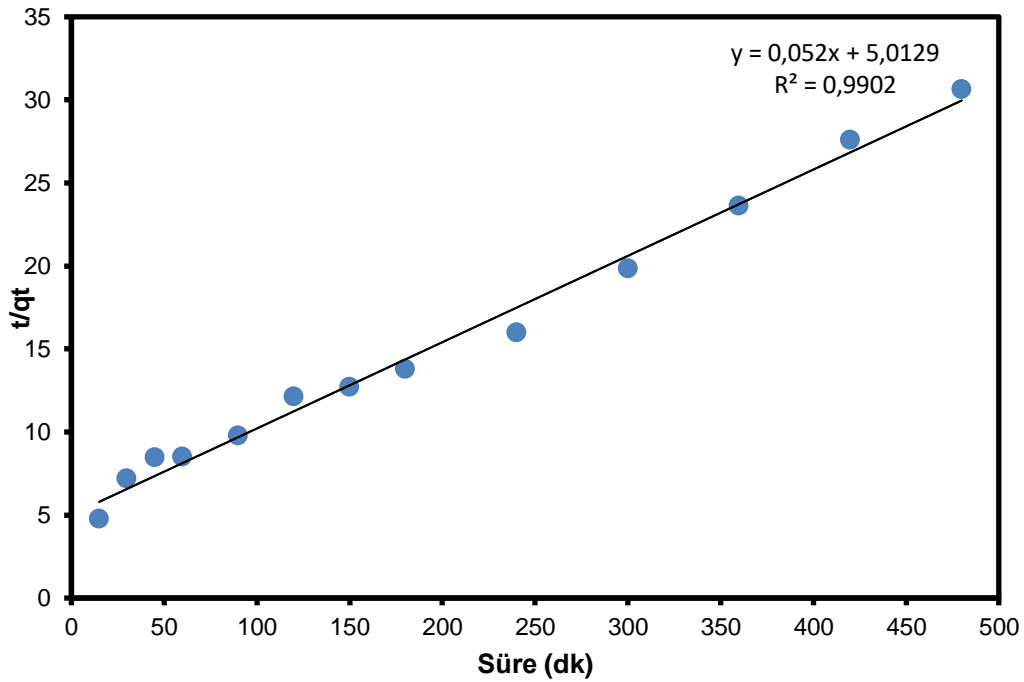


Şekil 4.8. PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) iyonlarını adsorpsiyonuna sürenin etkisi. As(V): 10 ppm, Hacim: 100 mL, pH: 5,00, Adsorbent kütlesi: 50 mg, Çalkalama hızı: 200 rpm.

PS-VIM polimerik partiküller üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, 10 ppm As (V) çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel veriler, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik model denklemlerine uygulanmıştır. Yalancı birinci derece için t değerine karşı $\ln(q_e - q_t)$ ve yalancı ikinci derece için t değerine karşı t/q_t arasındaki doğrusal grafikten elde edilen adsorpsiyon kinetik parametreleri Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 ile Çizelge 4.10'da özetlenmiştir. Çizelge 4.10'daki yalancı birinci dereceden model ($R^2 = 0,8900$) ile yalancı ikinci derecede modelin ($R^2 = 0,9902$) parametreleri (R^2 değerleri) karşılaştırıldığında, yalancı ikinci dereceden modelin, adsorpsiyonun tanımlanması için daha uygun olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.9. PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) için yalancı birinci derece kinetik grafiği.



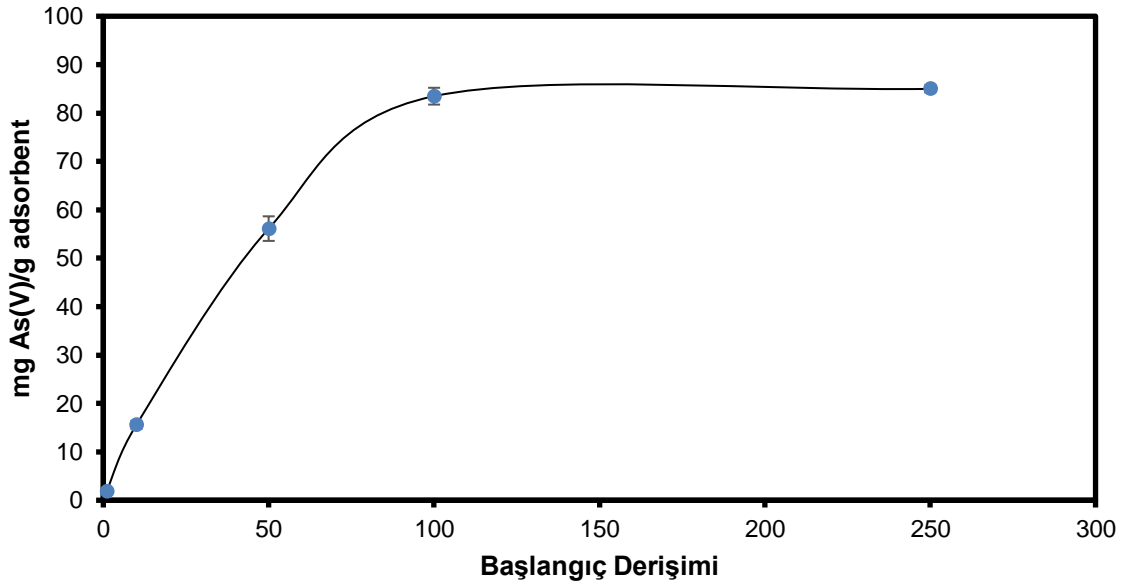
Şekil 4.10. PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) için yalancı ikinci derece kinetik grafiği.

Çizelge 4.1. Kinetik denklemlerden elde edilen değerler.

q _e ,deneysel (mg/g)	Yalancı birinci derece kinetik denklemi			Yalancı ikinci derece kinetik denklemi		
	q _e ,teorik (mg/g)	k ₁ (dk ⁻¹)	R ₁ ²	q _e , teorik (mg/g)	k ₂ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	R ₂ ²
15,52	14,88	0,0036	0,8900	19,23	0,000539	0,9902

4.2.3. Başlangıç Derişiminin Etkisi

PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) iyonlarını adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisini incelemek amacıyla 1, 10, 50, 100 ve 250 ppm derişimlerinde çözeltiler hazırlanmış ve 25°C'de çalışılmıştır. 1; 10; 50; 100 ve 250 ppm derişimler için As(V) adsorpsiyon miktarları sırasıyla 1,90; 15,59; 56,12; 83,48 ve 84,99 mg As(V)/g polimer olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmaların sonuçlarına bakılarak derişim miktarının artışıyla adsorpsiyon miktarının da arttığı görülmüştür.

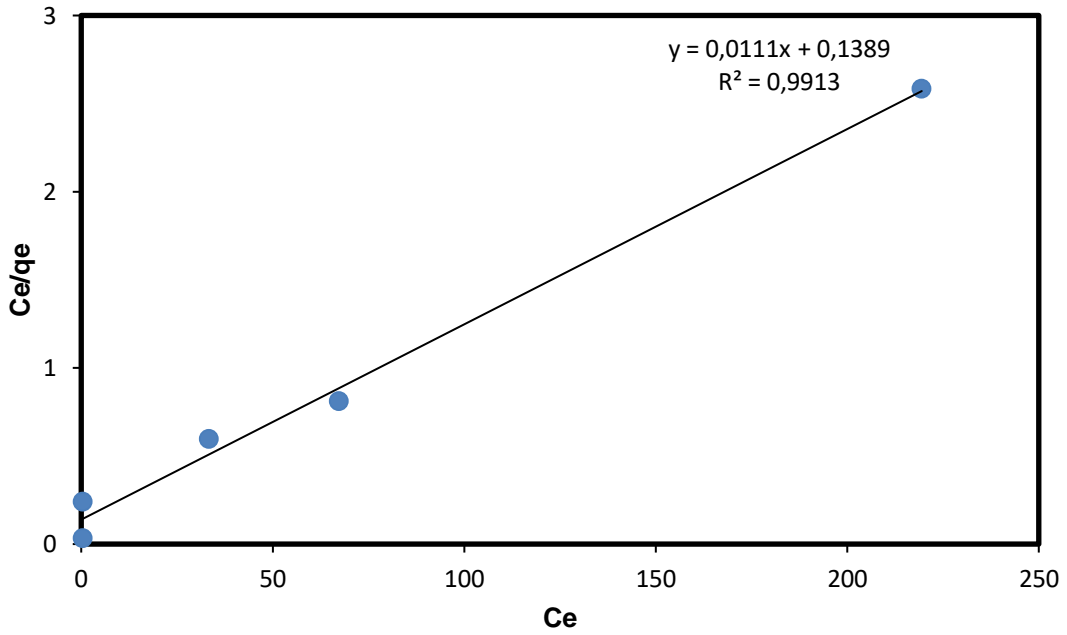


Şekil 4.11. PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) iyonlarını adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi. Hacim: 30 mL, pH: 5,00, Adsorbent kütlesi: 10 mg, Adsorpsiyon süresi: 6 saat, Çalkalama hızı: 200 rpm.

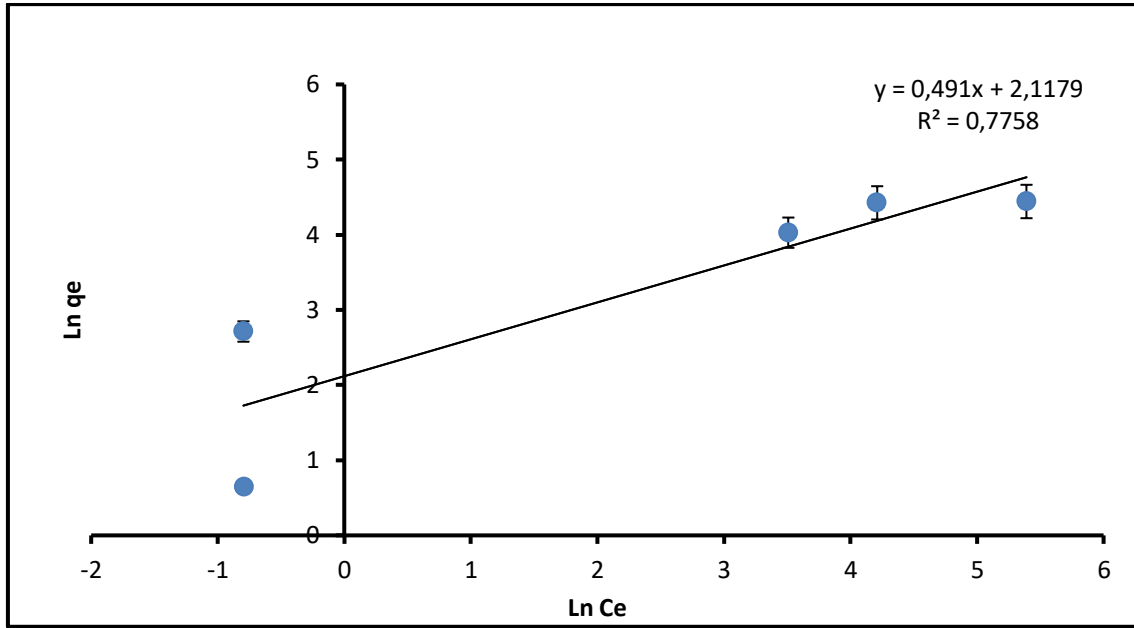
4.2.4. Adsorpsiyon İzotermi

PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) iyonlarını adsorpsiyonunun incelenmesi amacıyla 1, 10, 50, 100 ve 250 ppm derişimlerinde çözeltiler hazırlanarak çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalar sonucunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmıştır. Şekil 4.12 Langmuir adsorpsiyon denklemi ile elde edilen C_e'ye karşı

C_e/q_e doğrusal grafiğini ve Şekil 4.13 ise Freundlich adsorpsiyon denklemi ile elde edilen $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ doğrusal grafiğini göstermektedir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin sabitleri ve korelasyon katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 4.2 'de sunulmuştur. R^2 değerleri karşılaştırıldığında, PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine ($R^2 = 0,9913$) uygun olduğu görülmektedir. Bu sonuç, As(V) iyonlarının tek tabakalı adsorpsiyonunun PS-VIM polimeri üzerinde gerçekleştiğini göstermektedir. Langmuir modeline göre, As(V) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 90,10 mg As(V)/g adsorbenttir.



Şekil 4.12. PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.



Şekil 4.13. PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.

Çizelge 4.2. Langmuir ve Freundlich izotermi sabitleri ve korelasyon katsayıları.

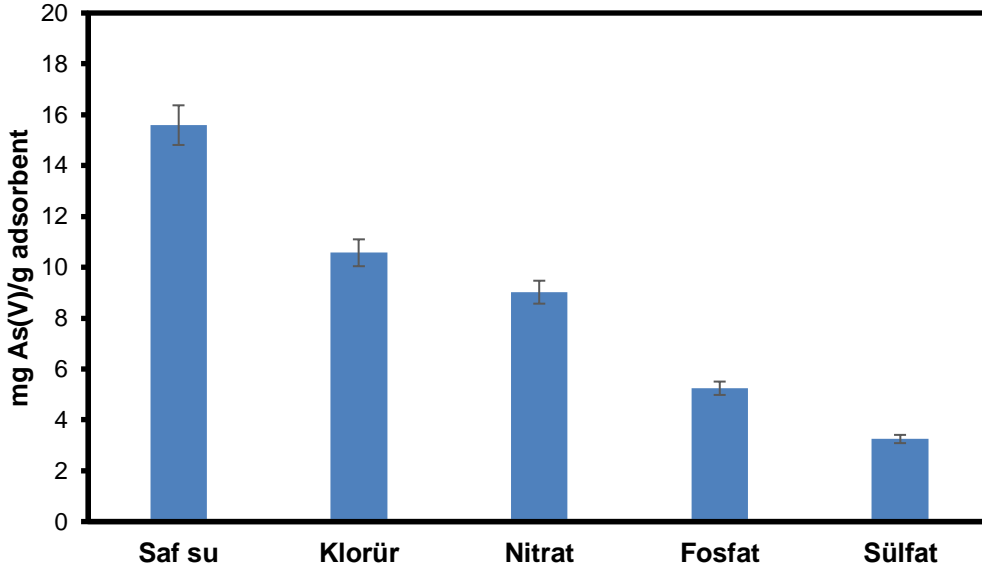
q _{deneyisel} (mg/g)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _f (mg/g)	n	R ²
84,99	90,10	0,0799	0,9913	8,3136	2,0367	0,7758

4.2.5. As(V) Adsorpsiyonuna Girişim Etkileri

4.2.5.1. Anyon Etkisi

Doğal sularda bulunan bazı anyonların girişim etkisi, As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda PS-VIM polimerik partiküllerinin uygulanabilirliğini değerlendirmede önemli bir faktördür. Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ ve PO₄³⁻ gibi çoğu anyon, genellikle adsorbentlerin yüzeyindeki adsorplayıcı bölgeler için arsenik ile rekabet edebilen iyonlardır. PS-VIM polimerik partiküllerinin girişim yapan anyonlar varlığında, As(V) iyonlarının adsorpsiyon performansına etkisini değerlendirmek için, As(V) çözeltilerine Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ ve PO₄³⁻ iyonları eklenmiştir. Bu anyonların As(V) iyonları adsorpsiyonu üzerindeki girişim etkileri Şekil 4.14'te verilmiştir. Tüm anyonların, özellikle sülfat ve fosfat anyonlarının, As(V) iyonlarının PS-VIM polimerik partikülleri üzerine adsorpsiyonunda önemli miktarda girişim etkisi olduğu bulunmuştur. Sülfat, anyonlar arasında As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda en büyük azalmaya neden olurken, klorür iyonlarının As(V) adsorpsiyonu üzerinde daha az

etkisi olmuştur. Genel olarak, iki veya üç değerlikli anyonların As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna etkilerinin tek değerlikli anyonlardan çok daha fazla olduğu bilinmektedir. Girişim yapan anyonların As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi; $SO_4^{2-} > PO_4^{3-} > NO_3^- > Cl^-$ sırasına göre bulunmuştur. Sülfat iyonlarının, As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda en büyük etkiye neden olduğu zayıf baz anyon değiştirici adsorbentlerle yapılan benzer çalışmalarda literatürde bildirilmiştir [62-64].

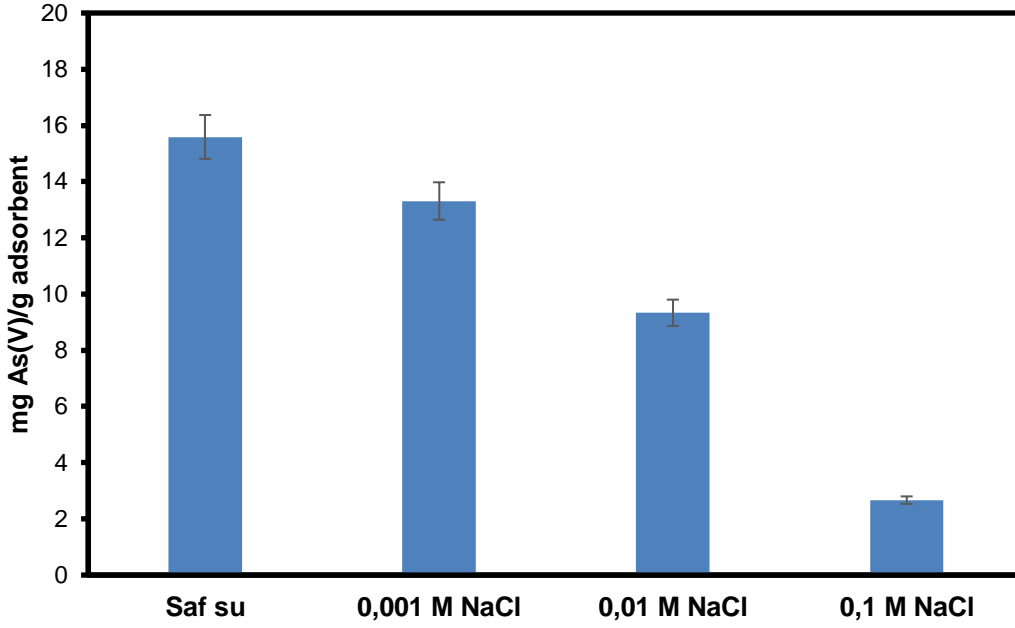


Şekil 4.14. PS-VIM polimerik partiküllerinin As(V) adsorpsiyonunda anyon etkisi. Hacim: 30 mL, pH: 5,00, Adsorbent kütlesi: 10 mg, As(V): 10 ppm, Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ve NO_3^- : 100 ppm, Adsorpsiyon süresi: 6 saat, Çalkalama hızı: 200 rpm.

4.2.5.2. İyonik Şiddet Etkisi

Su kaynaklarındaki iyonların varlığı, adsorpsiyon işleminin performansını önemli ölçüde etkileyebilecek yüksek iyonik şiddete sebep olmaktadır. İyonik şiddetin As(V) adsorpsiyonu üzerindeki etkisi bir dizi değişen derişimlerde NaCl çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. 10 ppm As(V) iyonu çözeltilerinde iyonik şiddetin bir fonksiyonu olarak adsorplanan As(V) iyonlarının miktarı, Şekil 4.15'te verilmiştir. İyonik şiddette 0,001'den 0,1 M NaCl'ye As(V) adsorpsiyonunun 13,31 mg'dan 2,67 mg'a azaldığı bulunmuştur. Sulu çözeltilerde elektrolit derişimindeki değişiklik, elektrostatik etkileşim içeren adsorbent-adsorbat etkileşimini önemli ölçüde etkilemektedir. İyonik şiddetteki bir artış sadece As(V) iyonlarının çözelti içindeki aktivitesini azaltmaz, aynı zamanda pozitif yüklü protonlanmış fonksiyonel gruplar

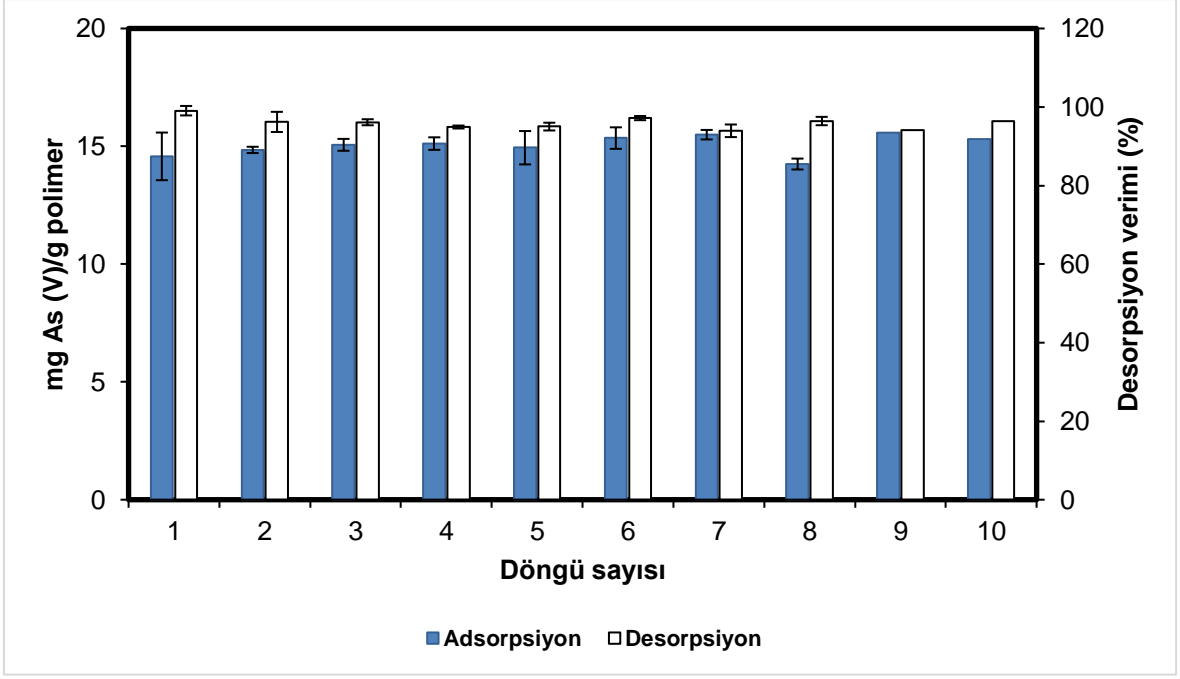
($\equiv\text{NH}^+$) için H_2AsO_4^- anyonu ile rekabet eden klorür anyonlarının derişimini de artırır. Artan NaCl derişimi ile As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda gözlenen azalma, PS-VIM polimerik partiküller üzerindeki pozitif yüklü protonlanmış fonksiyonel gruplar ($\equiv\text{NH}^+$) ve negatif yüklü As(V) iyonları arasındaki adsorpsiyonun elektrostatik etkileşim yoluyla gerçekleştiğini göstermektedir. Elektrostatik etkileşim ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinde, adsorpsiyon miktarının iyonik şiddete bağlı olduğu literatür çalışmalarında belirtilmiştir [56, 65].



Şekil 4.15. PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonunda iyonik şiddetin etkisi. Hacim: 30 mL, pH: 5,00, Adsorbent kütlesi: 10 mg, Adsorpsiyon süresi: 6 saat, As(V): 10 ppm, NaCl çözeltisi: 0,1 M; 0,01 M; 0,001 M, Çalkalama hızı: 200 rpm.

4.2.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

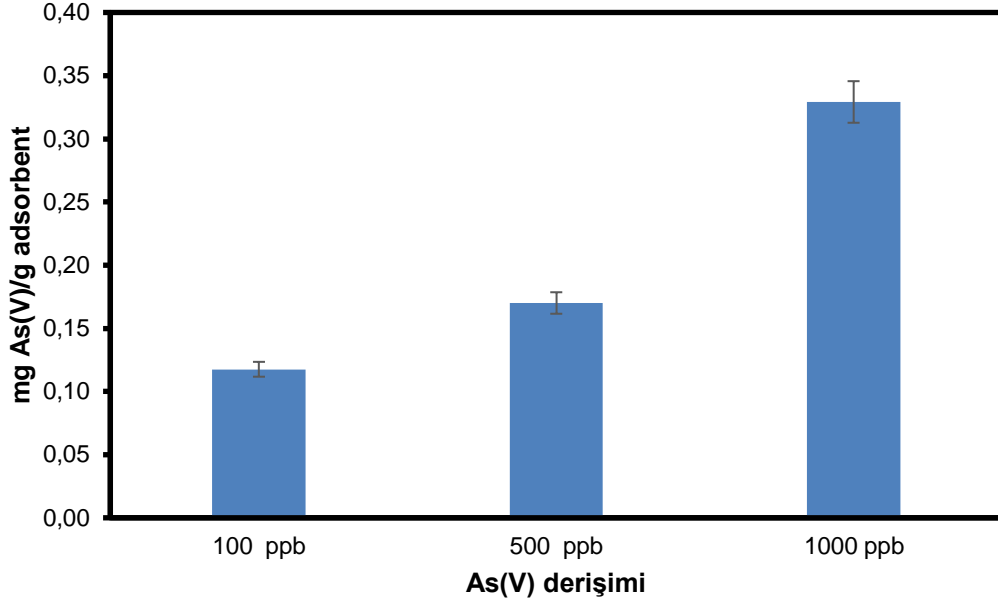
As(V) adsorpsiyonunda kullanılan PS-VIM polimerik partiküllerin desorpsiyon çalışmaları için %3 (V/V) HNO_3 kullanılmıştır. Tekrar kullanılabilirlik çalışması için aşılama yapılan CMPS polimerik partiküllere önce adsorpsiyon sonra desorpsiyon olmak üzere toplamda 10 defa döngü uygulanmıştır. Şekil 4.16'da PS-VIM polimerik partiküllerin 10 döngü boyunca adsorpsiyon miktarı ve desorpsiyon verimi gösterilmektedir. Çalışma sonuçlarına göre en düşük desorpsiyon verimi %93,95 olarak en yüksek desorpsiyon verimi ise %99,06 olarak bulunduğu için PS-VIM polimerik partiküller As(V) adsorpsiyonunda verimli şekilde kullanılabilir.



Şekil 4.16. PS-VIM polimerik partiküllerin tekrar kullanılabilirliği. Hacim: 30 mL, pH: 5,00, Adsorbent kütlesi: 10 mg, As(V): 10 ppm, HNO₃ çözeltisi: %3, Adsorpsiyon – Desorpsiyon süresi: 6 saat, Çalkalama hızı: 200 rpm.

4.2.7. Çeşme Suyu Ortamının Etkisi

PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) iyonlarını adsorpsiyon çalışmaları için üç farklı derişimde As(V) iyonları içeren çeşme suyu numuneleri hazırlanmış ve arsenik iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında etkili olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.17, 100-1000 ppb aralığında çeşme sularına eklenen As(V) derişiminin bir fonksiyonu olarak As(V) iyonlarının çeşme suyundan adsorpsiyonunu göstermektedir. As(V) iyonları derişiminin artmasıyla adsorplanan As(V) miktarının da arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.17'den elde edilen veriler, yeni PS-VIM adsorbent malzemenin sudan arsenik giderimi için iyi bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir [66].



şekil 4.17. PS-VIM polimerik partiküllerin eşme suyu ortamında As(V) adsorpsiyonu. As(V):100, 500, 1000 ppb, Hacim: 30 mL, pH: 5,00, Adsorbent kütlesi: 10 mg, çalkalama hızı: 200 rpm.

4.2.8. PS-VIM Polimerik Partiküllerin As(V) Adsorpsiyonu Kapasitesinin Literatür Çalışmalarıyla Karşılaştırılması

Tez çalışmasında elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi, literatürde bildirilen farklı adsorbentlerin As(V) adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırılmıştır. Literatürdeki farklı adsorbentlerin Langmuir izoterminden elde edilen maksimum As(V) adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.3'te sunulmuştur. PS-VIM polimerik partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesinin, amin foksiyonel gruplar taşıyan diğer adsorbentler ile karşılaştırılabilir olduğu bulunmuştur.

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

Adsorbent malzeme	Adsorpsiyon kapasitesi (mg As(V)/g)	pH	Kaynak
QDMAEMA-g-PE/PP	83,33	7,00	[67]
PGMA-g-PS polimer	393,33	4,00	[46]
3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino] propil-trimetoksisilan ile modifiye edilmiş silika jel	13,9	7,5	[68]
Tetraetilenpentamin (TEPA) fonksiyonel grup içeren selüloz	75,13	5,00	[60]
Dimetilamino hidroksipropil zayıf baz ile modifiye edilmiş hindistan cevizi lifi	7,7	7,00	[69]
ATRP polimerizasyonu ile hazırlanan aminlenmiş polimerik partiküler	165	3,70	[49]
Poliamin tipi şelatlaştırıcı polimerik partiküler	431,25	4,00	[47]
Kitosan esaslı elektrospun nanofiber membran	30,82	4,40	[63]
Aşırı dallanmış polietilenimin modifiye edilmiş selüloz elyaf	99,35	4,00	[70]
Cellulose-g-PDMAEMA adsorbent	27,93	3,00	[71]
Silika jel adsorbent	17,1	6,00	[72]
PAEA nanofiber membranlar	76,92	3,0	[73]
PS-VIM-As(V)	90,10	5,00	Bu çalışma

5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

- Yapılan çalışma kapsamında çevre sulardan ve endüstriyel atık sulardan As(V) iyonlarının uzaklaştırılmasını artırabilmek amacıyla CMPS polimerik partiküllere ATRP tekniği kullanılarak CuBr ve 2,2' Bipiridil katalizörleri varlığında 1-vinilimidazol aşılantısı ve ICP-MS cihazı kullanılarak adsorplanan As(V) iyonlarına pH, temas süresi, As(V) başlangıç derişimi, iyonik şiddet ve girişim yapan anyonların etkileri kesikli adsorpsiyon deneyleri ile 25 °C'da incelenmiştir. Tekrar kullanılabilirlik için ise desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.
- 1,00 g CMPS polimerik partiküllerle yapılan aşılama çalışmaları sonucunda PS-VIM polimerik partiküllerin aşılama derecesi %83,65 olarak hesaplanmıştır.
- PS-VIM polimerik partiküllerinin As(V) adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek amacıyla pH 2,00-8,00 aralığında çalışmalar yapılmıştır ve maksimum As(V) adsorpsiyonunun pH 5,00'te 15,59 mg/g olarak gerçekleştiği gözlemlenmiştir.
- PS-VIM polimerik partiküllerinin adsorpsiyon kinetiği çalışmaları için 0 ile 480 dakikaları arasında belirlenen aralıklarla çalışmalar yapılmıştır ve 240. dakikadan itibaren adsorpsiyonun denge değere geldiği görülmüştür. Adsorplanan As(V)'in 240. dakikadaki denge adsorpsiyon değeri 15,04 mg A (V)/g polimer olarak hesaplanmış ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir.
- Başlangıç derişiminin As(V) iyonları adsorpsiyonuna etkisi araştırılırken 1; 10; 50; 100 ve 250 ppm derişimler için As(V) adsorsiyon miktarları sırasıyla 1,90; 15,59; 56,12; 83,48 ve 84,99 mg As(V)/g polimer olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmaların sonuçlarına bakılarak başlangıç derişim miktarının artışıyla adsorpsiyon miktarının da arttığı görülmüştür.
- PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) iyonları adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir ve maksimum As(V) adsorplama kapasitesinin 90,10 mg As(V)/g adsorbent olduğu hesaplanmıştır.

- PS-VIM polimerik partiküllerin As(V) adsorpsiyonuna Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ve NO_3^- iyonlarının etkisi araştırılmıştır. As(V) adsorpsiyonunda girişimin en fazla SO_4^{2-} iyonlarında, en az Cl^- iyonlarında olduğu ve genel sıralamanın $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{SO}_4^{2-}$ şeklinde olduğu görülmüştür.
- As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna iyonik şiddetin incelendiği çalışmalarda NaCl derişimi 0,1 M iken As(V) adsorpsiyonunun en az miktarda gerçekleştiği, NaCl derişimi 0,001 M iken ise adsorpsiyonun en fazla miktarda gerçekleştiği ve iyon derişiminin artmasıyla As(V) adsorpsiyonunun azaldığı görülmüştür.
- Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü 10 kez tekrarlanmış ve bu çalışmaların sonucunda geri kazanımın %93,95 - %99,06 arasında olduğu ve dolayısıyla tekrar kullanılabilirlik açısından verimli olduğu görülmüştür.
- Çeşme suyu kullanılarak yapılan çalışmalarda 100, 500 ve 1000 ppb olmak üzere üç farklı derişimde As(V) iyonları içeren çeşme suyu numuneleri hazırlanmıştır. Analiz sonuçlarına göre hazırlanan çeşme suyu numunelerine eklenen As(V) iyonları derişiminin artmasıyla adsorplanan As(V) miktarının da arttığı gözlemlenmiştir.
- CMPS polimerik partiküller, PS-VIM polimerik partiküller ve PS-VIM-As(V) polimerik partiküllerin FT-IR, SEM ve EDX yöntemleri kullanılarak karakterizasyonu yapılmış ve hem aşılamanın hem de adsorplamanın başarıyla gerçekleştirildiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] D. Saad, Development and Application of Functionalized Polymeric Materials for Heavy Metal Ions Recovery From Industrial and Mining Wastewaters, Doktora Tezi, Witwatersrand Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Johannesburg, **2013**.
- [2] I. A. Katsoyiannis, A. I. Zouboulis, Removal of Arsenic From Contaminated Water Sources by Sorption Onto Iron-Oxide-Coated Polymeric Materials, 5141 (**2002**) 5155.
- [3] A. Bhattacharya, B. N. Misra, Grafting: A Versatile Means to Modify Polymers: Techniques, Factors and Applications, 767 (**2004**) 814.
- [4] P. Krol, P. Chmielarz, Recent Advances in Atrp Methods in Relation to the Synthesis of Copolymer Coating Materials, 913 (**2014**) 948.
- [5] S. S. Hosseiny, P. Van Rijn, Surface Initiated Polymerizations via E-Atrp in Pure Water, 1229 (**2013**) 1240.
- [6] H. Ma, J. He, X. Liu, J. Gan, G. Jin, J. Zhou, Surface Initiated Polymerization From Substrates of Low Initiator Density and Its Applications in Biosensors, 3223 (**2010**) 3230.
- [7] R. J Young, P. A. Lovell, Introduction to Polymers, Third Edition, Crc Press, London, 2011.
- [8] M. Szwarc, Living Polymers, 1168 (**1956**) 1169.
- [9] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D Gigmès, B. Charleux, Nitroxide-Mediated Polymerization, 63 (**2013**) 235.
- [10] A. Bhattacharya, J. W. Rawlins, P. Ray, Polymer Grafting and Crosslinking, Wiley J. and Sons (Eds.), Canada, 2009.
- [11] R. O. Ebewele, Polymer Science and Technology, CRC Press, New York, 2000.
- [12] J. Glasing, P. Champagne, M. F. Cunningham, Graft Modification of Chitosan, Cellulose and Alginate Using Reversible Deactivation Radical Polymerization (RDRP), 15 (**2016**) 21.
- [13] A. Olivier, F. Meyer, J.-M. Raquez, P. Damman, P. Dubois, Surface-Initiated Controlled Polymerization as a Convenient Method for Designing Functional Polymer Brushes: From Self-Assembled Monolayers to Patterned Surfaces, 157 (**2012**) 181.
- [14] K. Matyjaszewski, Atom Transfer Radical Polymerization (Atrp): Current Status and Future Perspectives, 4015 (**2012**) 4039.

- [15] F. Di Lena, K. Matyjaszewski, Transition Metal Catalysts for Controlled Radical Polymerization, 959 (2010) 1021.
- [16] A. B. Lowe, C. L. McCormick, Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Radical Polymerization and the Synthesis of Water-Soluble (co) Polymers Under Homogeneous Conditions in Organic and Aqueous Media, 283 (2007) 351.
- [17] M. Baum, W. J. Brittain, Synthesis of Polymer Brushes on Silicate Substrates via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Technique, 610 (2002) 615.
- [18] H. Fischer, The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations, 3581 (2001) 3610.
- [19] H. Kubota, I. G. Suka, S. Kuroda, T. Kondo, Introduction of Stimuli-Responsive Polymers into Regenerated Cellulose Film by means of Photografting, 1367 (2001) 1372.
- [20] T. Peng, Y.-L. Cheng, Pnīpaam and Pmaa Co-Grafted Porous PE Membranes: Living Radical Co-grafting Mechanism and Multi-Stimuli Responsive Permeability, 2091 (2001) 2100.
- [21] A. Wenzel, H. Yanagishita, D. Kitamoto, A. Endo, K. Haraya, T. Nakane, N. Hanai, H. Matsuda, N. Koura, Paul D. Kamusewitz, Effects of Preparation Condition of Photoinduced Graft Filling-Polymerized Membranes on Pervaporation Performance, 69 (2000) 77.
- [22] T. Yamaguchi, S. Yamahara, S.-i. Nakao, S. Kimura, Preparation of Pervaporation Membranes for Removal of Dissolved Organics from Water by Plasma-Graft Filling Polymerization, 39 (1994) 49.
- [23] T. Chen, G. Kumar, M. T. Harris, P. J. Smith, G. F. Payne, Enzymatic Grafting of Hexyloxyphenol Onto Chitosan to Alter Surface and Rheological Properties, 564 (2000) 573.
- [24] R. H. Boundy, R. F. Boyer, Styrene: Its Polymers, Copolymers, and Derivatives, New York, 1952.
- [25] M. Mandel, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, HF Mark, N. Bikales, CG Overberger, G. Menges, and JI Kroschwitz, Wiley, New York 11, 1988.
- [26] J. L. Amos, The Spe International Award Address-1973 The Development of Impact Polystyrene-A Review, 1 (1974) 11.
- [27] D. James, W. Castor, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A25, (W. Gerhartz and B. Elvers, Eds.) Verlag Chemie, Weinheim, 1994.
- [28] O. Nuyken, Polystyrenes and Other Aromatic Poly (Vinyl Compound)s, Handbook of Polymer Synthesis, Crc Press, 85-162, 2004.

- [29] S. G. Gaynor, S. Edelman, K. Matyjaszewski, Synthesis of Branched and Hyperbranched Polystyrenes, 1079 (1996) 1081.
- [30] M. Coşkun, M. Mürşit Temüz, Grafting of Poly (styrene-co-p-chloromethyl styrene) with Ethyl Methacrylate via Atom Transfer Radical Polymerization Catalyzed by CuCl/1, 2-Dipiperidinoethane, 668 (2003) 673.
- [31] X. Jiang, Y. Zhong, D. Yan, H. Yu, D. Zhang, Hyperbranched Copolymers of p-(chloromethyl) Styrene and N-Cyclohexylmaleimide Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization, 992 (2000) 1997.
- [32] X. Zhang, Y. Chen, A. Gong, C. Chen, F. Xi, Dendrigraft Polystyrene Initiated by Poly(p-chloromethyl styrene): Synthesis and Properties, 896 (1999) 900.
- [33] B. K. Mandal, K. T. Suzuki, Arsenic Round the World: A Review, 201 (2002) 235.
- [34] D. Mohan, Jr C. U. Pittman, Arsenic Removal from Water/Wastewater Using Adsorbents-A Critical Review, 1 (2007) 53.
- [35] R. Ansari, J. Feizy, A. F. Delavar, Removal of Arsenic Ions from Aqueous Solutions Using Conducting Polymers, 853 (2008) 863.
- [36] D. K. Nordstrom, Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground Water, 2143 (2002) 2145.
- [37] I. A. Katsoyiannis, A. I. Zouboulis, Application of Biological Processes for the Removal of Arsenic from Groundwaters, 17 (2004) 26.
- [38] R. Davis, L. J. Mauer, Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy: A Rapid Tool for Detection and Analysis of Foodborne Pathogenic Bacteria, 1582 (2010) 1594.
- [39] Anonim, FTIR Absorbsiyon Spektroskopisi, http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/8_44.html (Erişim tarihi: 13 Haziran 2020).
- [40] A. A. Ammann, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP MS): A Versatile Tool, 419 (2007) 427.
- [41] T. Deveci, Gaziantep'te Atık Sulardan Etkilenen Toprak ve Bitkilerde Eser Element (Cu, Co, Mn Ve Zn) ve Fe Konsantrasyonlarının Icp-Ms ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2012.
- [42] D. C. Joy, Scanning Electron Microscopy for Materials Characterization, 465 (1997) 468.
- [43] R. F. Egerton, Physical Principles of Electron Microscopy, Second Edition, Springer, 125-153, 2005.
- [44] O. Aripzhanova, Biyomimetik Nanofilmlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2018.

- [45] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Fourth Edition, Springer, **2017**.
- [46] J. Zhang, Y. Chen, W. Zhao, Y. Li, Y., Arsenic Removal from Aqueous Solutions by Diethylenetriamine-Functionalized Resin: Isotherm, Kinetics, Selectivity and Mechanism, P.181013, **2018**.
- [47] Y. Chen, W. Zhao, H. Wang, Y. Li, C. Li, Preparation of Novel Polyamine-Type Chelating Resin with Hyperbranched Structures and Its Adsorption Performance, p.171665, **2018**.
- [48] Y. Chen, W. Zhao, J. Zhang, Preparation of 4-Vinylpyridine (4VP) Resin and Its Adsorption Performance for Heavy Metal Ions, 4226 (**2017**) 4236.
- [49] L. Niu, S. Deng, G. Yu, J. Huang, J., Efficient Removal of Cu (II), Pb (II), Cr (VI) and As(V) from Aqueous Solution Using an Aminated Resin Prepared by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, 751 (**2010**) 757.
- [50] H. Caner, E. Yilmaz, O. Yilmaz, Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Poly (N-vinylimidazole) Grafted Chitosan, 318 (**2007**) 325.
- [51] M. M. Fares, A. M. Al-Shboul, Stimuli pH-Responsive (N-vinyl imidazole-co-acryloylmorpholine) Hydrogels; Mesoporous and Nanoporous Scaffolds, 863 (**2012**) 871.
- [52] C. Fodor, J. Bozi, M. Blazsó, B. Ivan, Thermal Behavior, Stability, and Decomposition Mechanism of Poly (N-vinylimidazole), 8953 (**2012**) 8960.
- [53] R. R. Mohamed, M. H. A. Elalla, M. W. Sabaa, G. R. Saad, Synthesis of an Efficient Adsorbent Hydrogel Based on Biodegradable Polymers for Removing Crystal Violet Dye from Aqueous Solution, 6513 (**2018**) 6529.
- [54] A. Dani, E. Groppo, C. Barolo, J. G. Vitillo, S. Bordiga, Design of High Surface Area Poly (ionic liquid)s to Convert Carbon Dioxide into Ethylene Carbonate, 8508 (**2015**) 8518.
- [55] M. Andersson, Ö. Hansson, L. Öhrström, A. Idström, M. Nydén, Vinylimidazole Copolymers: Coordination Chemistry, Solubility, and Cross-linking as Function of Cu 2+ and Zn 2+ Complexation, 1361 (**2011**) 1372.
- [56] L.-L. Min, L.-B. Zhong, Y.-M. Zheng, Q. Liu, Z.-H. Yuan, L.-M. Yang, Functionalized Chitosan Electrospun Nanofiber for Effective Removal of Trace Arsenate from Water, P.32480, **2016**.
- [57] X.-H. Guan, J. Wang, C. C. Chusuei, Removal of Arsenic from Water Using Granular Ferric Hydroxide: Macroscopic and Microscopic Studies, 178 (**2008**) 185.
- [58] N. Kim, M. Park, Y.-S. Yun, D. Park, Removal of Anionic Arsenate by a PEI-Coated Bacterial Biosorbent Prepared from Fermentation Biowaste, 67 (**2019**) 74.

- [59] M. N. Islam, M. N. Khan, A. K. Mallik, M. M. Rahman, Preparation of Bio-Inspired Trimethoxysilyl Group Terminated Poly (1-vinylimidazole)-Modified-Chitosan Composite for Adsorption of Chromium (VI) Ions, 379, P.120792, **2019**.
- [60] X. Yu, S. Tong, M. Ge, L. Wu, J. Zuo, C. Cao, W. Song, Synthesis and Characterization of Multi-Amino-Functionalized Cellulose for Arsenic Adsorption, 380 (**2013**) 387.
- [61] C.-G. Lee, P. J. Alvarez, A. Nam, S.-J. Park, T. Do, U.-S. Choi, S.-H. Lee, Arsenic (V) Removal Using an Amine-Doped Acrylic Ion Exchange Fiber: Kinetic, Equilibrium, and Regeneration Studies, 223 (**2017**) 229.
- [62] Y.-T. Wei, Y.-M. Zheng, J. P. Chen, Enhanced Adsorption of Arsenate onto a Natural Polymer-Based Sorbent by Surface Atom Transfer Radical Polymerization, 234 (**2011**) 239.
- [63] L.-L. Min, Z.-H. Yuan, L.-B. Zhong, Q. Liu, R.-X. Wu, Y.-M. Zheng, Preparation of Chitosan Based Electrospun Nanofiber Membrane and Its Adsorptive Removal of Arsenate from Aqueous Solution, 132 (**2015**) 141.
- [64] S. Deng, G. Yu, S. Xie, Q. Yu, J. Huang, Y. Kuwaki, M. Iseki, Enhanced Adsorption of Arsenate on the Aminated Fibers: Sorption Behavior and Uptake Mechanism, 10961 (**2008**) 10967.
- [65] T. Anirudhan, S. Jalajamony, Cellulose-Based Anion Exchanger with Tertiary Amine Functionality for the Extraction of Arsenic (V) from Aqueous Media, 2201 (**2010**) 2207.
- [66] R. Brion-Roby, J. Gagnon, J.-S. Deschênes, B. Chabot, A. Chemistry, Development and Treatment Procedure of Arsenic-Contaminated Water Using a New and Green Chitosan Sorbent: Kinetic, Isotherm, Thermodynamic and Dynamic Studies, 63 (**2018**) 77.
- [67] C. Kavaklı, P. A. Kavaklı, B. D. Turan, A. Hamurcu, O. Güven, Chemistry, Quaternized Dimethylaminoethyl Methacrylate Strong Base Anion Exchange Fibers for As(V) Adsorption, 84 (**2014**) 95.
- [68] H.-T. Fan, T. Sun, H.-B. Xu, Y.-J. Yang, Q. Tang, Y. Sun, Removal of Arsenic (V) from Aqueous Solutions Using 3-[2-(2-aminoethylamino) ethylamino] Propyl-Trimethoxysilane Functionalized Silica Gel Adsorbent, 238 (**2011**) 243.
- [69] T. Anirudhan, M. R. Unnithan, Arsenic(V) Removal from Aqueous Solutions Using an Anion Exchanger Derived from Coconut Coir Pith and Its Recovery, 60 (**2007**) 66.
- [70] S. Deng, S. Chen, Y. Xue, Z. Du, P. Wang, Rapid and Effective Preparation of a HPEI Modified Biosorbent Based on Cellulose Fiber with a Microwave

- Irradiation Method for Enhanced Arsenic Removal in Water, 15851 (**2016**) 15860.
- [71] Y. Tian, M. Wu, R. Liu, D. Wang, X. Lin, W. Liu, L. Ma, Y. Li, Y. Huang, Modified Native Cellulose Fibers-A Novel Efficient Adsorbent for Both Fluoride and Arsenic, 93 (**2011**) 100.
- [72] H.-T. Fan, X. Fan, J. Li, M. Guo, D. Zhang, F. Yan, T. Sun, Selective Removal of Arsenic(V) from Aqueous Solution Using a Surface-Ion-Imprinted Amine-Functionalized Silica Gel Sorbent, 5216 (**2012**) 5223.
- [73] D. Vu, X. Li, C. Wang, Efficient Adsorption of As(V) on Poly (acrylo-amidino ethylene amine) Nanofiber Membranes, 1702 (**2013**) 1707.