

**ARSENİK VE SELENYUM İYONLARININ
ADSORPSİYONUNDA KULLANILAN FONKSİYONEL
POLİMERİK ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ**

**DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL POLYMERIC
ADSORBENT FOR THE ADSORPTION OF
ARSENIC AND SELENIUM IONS**

SERHAD TİLKİ

PROF. DR. PINAR AKKAŞ KAVAKLI

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

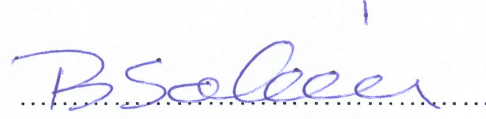
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

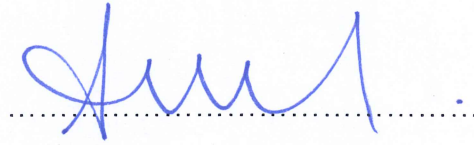
2018

Serhad TİLKİ'nin hazırladığı "Arsenik Ve Selenyum İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılan Fonksiyonel Polimerik Adsorbent Geliştirilmesi" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

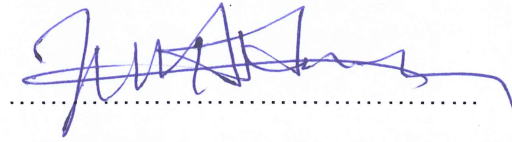
Prof. Dr. BEKİR SALİH
Başkan



Prof. Dr. PINAR AKKAŞ KAVAKLI
Danışman



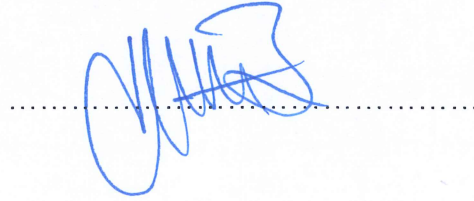
Prof. Dr. UĞUR ADNAN SEVİL
Üye



Prof. Dr. MAHMUT KUŞ
Üye



Doç. Dr. MURAT BARS BAY
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından DOKTORA TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

☐ Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

☒ Tezimin/Raporumun 11/06/2018 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

☐ Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.

☐ Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi



11/06/2018
Serhad TİLKİ

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere ve normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum tüm eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

11/06/2018

SERHAD TILKI

ÖZET

ARSENİK VE SELENYUM İYONLARININ ADSORPSİYONUNDA KULLANILAN FONKSİYONEL POLİMERİK ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ

Serhad TİLKİ

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI

Haziran 2018, 105 Sayfa

Bu tez çalışmasında, çevre suları ve endüstriyel atık sulardan arsenik ve selenyum iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılacak, amin grubu içeren aşılansmış polietilen kaplı polipropilen (PE/PP) dokumasız kumaşlar, ^{60}Co gama kaynağı ile başlatılan aşılama polimerizasyonu yöntemi kullanılarak 4-(klorometil) stiren (CMS) aşılansması ile hazırlanmıştır. Aşılama polimerizasyonunu gerçekleştirebilmek amacıyla PE/PP dokumasız kumaşlar, organik çözücü (toluen) ve emülsiyon (çözücü olarak su ve yüzey aktif madde tween20) çözeltileri kullanılarak farklı derişimlerde hazırlanmış olan CMS çözeltileri içerisinde, gama kaynağında toplam ışıma dozu 10 kGy olacak şekilde birlikte ışınlanarak hazırlanmıştır.

Aşılama çalışmaları iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler, birlikte ışınlama ile aşılama ve ön ışınlama ile aşılama. Bu çalışmalar sonucunda en yüksek ve kararlı aşılama, birlikte ışınlama ile aşılama ve çözücü olarak toluenin kullanıldığı çalışmalardan elde edilmiştir. Birlikte ışınlama ile aşılama çalışmasında emülsiyon çözeltisi kullanılarak hazırlanan örneklerde yüksek aşılama dereceleri elde edilmiş ve kumaşlar esnekliklerini kısmen kaybetmişlerdir. Ön ışınlama ile aşılama çalışmalarında ise çözücü olarak toluen kullanılan çalışmalarda aşılama

derecelerinin oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Aynı yöntem kullanılarak emülsiyon çözeltisi ile gerçekleştirilen çalışmada ise kumaşlarda kararlı bir aşılama elde edilemezken bazı örnek yüzeylerinde kısmen homopolimer kalıntıları gözlenmiştir.

Arsenik ve selenyum iyonlarına seçici adsorbent hazırlanması amacı ile, optimum şartlarda elde edilen CMS aşıllanmış PE/PP dokumasız kumaş yapısında bulunan klor grupları, 3-(dimetilamino)-1-propilamin ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon işlemi sonucu klor gruplarının ile amin gruplarına dönüşüm miktarı 2,75 mmol DMAPA /g polimer olarak hesaplanmıştır.

Amin grubu içeren modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaş adsorbentin As(V) ve Se(VI) iyonları adsorpsiyonu için pH, adsorpsiyon kinetiği ve başlangıç derişimi etkisi çalışılmıştır. Çalışmalar sonucunda, her iki element için optimum çalışma pH'ı 4,00 olarak tespit edilmiştir. As(V) iyonu adsorpsiyonunun 360 dakikada dengeye geldiğini ve 250 ppm As(V) çözeltisinden adsorplanan miktarın 110,52 mg As(V)/g polimer olduğu bulunmuştur. Arsenik iyonlarını adsorplamış PE/PP dokumasız kumaş adsorbentin desorpsiyon çalışması %3 HNO₃ ile gerçekleştirilmiş ve As(V) iyonlarının yaklaşık %100'ü desorbe edilmiştir. Tekrar kullanılabilirlik çalışmaları sonucunda As(V) iyonları adsorpsiyonunun, beş kez tekrarlanan adsorpsiyon desorpsiyon döngüsü süresince korunduğu gözlenmiştir. Se(VI) iyonu adsorpsiyonunda 360 dakikada dengeye geldiğini ve 250 ppm Se(VI) çözeltisinden adsorplanan miktarın 107,68 mg Se(VI)/g polimer olduğu bulunmuştur.

PE/PP Dokumasız kumaş, CMS aşıllanmış, amin grubu modifiye edilmiş, arsenik ve selenyum iyonu adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşların kimyasal yapıları, yüzey morfolojileri ve termal özellikleri, FTIR, XPS, SEM, EDX, elemental analiz ve TGA teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dokumasız kumaş, radyasyonla başlatılan aşılama polimerizasyonu, 4-(klorometil) stiren, arsenik adsorpsiyonu, selenyum adsorpsiyonu.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL POLYMERIC ADSORBENT FOR THE ADSORPTION OF ARSENIC AND SELENIUM IONS

Serhad TİLKİ

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI

June 2018, 105 pages

In this thesis, grafted polyethylene coated polypropylene (PE/PP) nonwoven fabrics containing amine groups for the removal of arsenic and selenium ions from environmental waters and industrial waste water are prepared by graft polymerization method with grafting 4- (chloromethyl) styrene (CMS) by using the ⁶⁰Co gamma-ray source. Non-woven fabrics were prepared by irradiating with 10 kGy of total irradiation dose, using CMS solutions prepared by organic solvent (toluene) and emulsion (water and surfactant tween20) at different concentrations to accomplish graft polymerization.

Grafting studies were carried out in two methods. These methods are grafting by simultaneous irradiation and grafting by pre-irradiation. As a result of these studies, the highest and steady grafting were obtained with grafting by simultaneous irradiation and toluene as solvent. At grafting by simultaneous irradiation in which samples prepared by emulsion, excessive grafting was observed and the fabrics partially lost their elasticity. In grafting by pre-irradiation studies, when toluene is used as solvent, the percentage of grafting is very low. When working with emulsion using the same method, steady grafting could not be obtained while some homopolymer residues were observed on some sample surfaces in fabrics.

For the preparation of a selective adsorbent for arsenic and selenium ions, the chlorine groups in the CMS grafted PE/PP nonwoven fabric structure obtained under optimum conditions were modified with amine groups with 3-(dimethylamino) -1-propylamine. The amount of the resulting amine group was calculated to be 2.75 mmol / g of grafted fabric.

The effect of pH, adsorption kinetics and initial concentration on the adsorption of As (V) and Se(VI) ions on modified PE/PP nonwoven fabric adsorbent containing amine group was studied. It has been found that the optimum pH is 4,00 for both elements. Adsorption of As (V) ion reaches the balance at 360 minutes in optimum pH 4,00 and that the adsorbed amount of 250 ppm As (V) solution is 110,52 mg As (V) / g polymer. Desorption of arsenic ions adsorbed PE/PP nonwoven fabric adsorbent was performed with 3% HNO₃ and approx. 100% of As(V) ions were desorbed. As a result of reusability studies, it has been observed that the adsorption of As (V) ions is maintained throughout the five adsorption desorption cycles. Adsorption of Se(VI) ion also reaches the balance at 360 minutes in optimum pH 4,00 and that the adsorbed amount of 250 ppm Se(VI) solution is 107,68 mg Se(VI) / g polymer.

Chemical structures, surface morphology and thermal properties of PE/PP nonwoven fabric, CMS grafted, amine group modified, arsenic and selenium ions adsorbed PE/PP nonwoven fabrics were characterized using FTIR, XPS, SEM, EDX, Elemental analysis and TGA techniques.

Keywords: Nonwoven fabric, radiation-induced graft polymerization, 4-(chloromethyl) styrene, arsenic adsorption, selenium adsorption.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca araştırma ve uygulama olmak üzere her aşamada bana yol gösteren, tez danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda sağladığı yardımlara ve gösterdiği değerli ilgisi için değerli hocam Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerimin her aşamasında yardımını esirgemeyen değerli laboratuvar arkadaşlarım Fulya ÖZMEN'e, Berk ÖZDEMİR'e, Gökalp ÖZTÜRK'e, Can KARABULUT'a, Deniz ÇELİK'e, Serdar KORPAYEV'e teşekkür ederim.

Hacettepedeki Doktora eğitimim boyunca hem arkadaşlıkları hem de bilimsel bakış açılarıyla bana çok fazla katkıları bulunan saygı değer meslektaş ve sevgili arkadaşlarım Mehmet ATAKAY'a, Tahsin ÇAĞLAYAN'a, Recep ÜZEK'e, Okan İÇTEN'e, Demet ÖZER'e, Hacı Mehmet KAYILI'ya, Ülkü GÜLER TOKAT'a çok teşekkür ederim.

Her an desteğini ve sevgisini hissettiğim sevgili eşim Büşra TILKI'ye gönülden teşekkür ederim.

Maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER	xvi
KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Polimerler	4
2.2. Polimer Modifikasyon Teknikleri	5
2.2.1. Çapraz Bağlanma	6
2.2.2. Karışım Hazırlama	6
2.2.3. Kompozit Oluşumu	7
2.2.4. Aşılama	7
2.3. Aşılama Yöntemleri	8
2.3.1. Kimyasal Yollarla Aşılama Yöntemleri	8
2.3.1.1. Redoks Reaksiyonu ile Aşılama	8
2.3.1.1.1. Fenton Reaktifleri (Fe(II)/H ₂ O ₂)	9
2.3.1.1.2. Fe(II) / Persülfat	9
2.3.1.1.3. Persülfat ve İndirgeyici Ajanı	10
2.3.1.1.4. Fe(II) ve Hidroperoksit	11
2.3.1.1.5. Direkt Oksidasyon	11
2.3.1.1.6. Metal Şelatlarının Kullanılması	12
2.3.1.1.7. Direkt Olmayan Yöntem	13
2.3.1.2. Enzimatik Yöntem İle Aşılama	13
2.3.2. Radyasyonla Aşılama Yöntemleri	13
2.3.2.1. Yüksek Enerjili Radyasyon İle Aşılama	13

2.3.2.1.1. Ön Işınlama İle Aşılama Yöntemi	14
2.3.2.1.2. Birlikte Işınlama İle Aşılama Yöntemi	15
2.3.2.1.3. Peroksidasyon İle Başlatılan Aşılama Yöntemi	16
2.3.2.2. Fotoışınlama İle Aşılama	16
2.3.2.3. Plazma Işınları İle Aşılama	17
2.4. Kobalt 60 (^{60}Co) Gamma Işıması	18
2.5. 4-(Klorometil) Stiren ile İlgili Literatür Çalışmaları.....	19
2.6. Arsenik	26
2.7. Selenyum	28
2.8. Karakterizasyon Yöntemleri.....	29
2.8.1. Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi	29
2.8.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi	29
2.8.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)	30
2.8.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	31
2.8.5. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi (EDX)	32
2.8.6. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS)	33
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
3.1. Tezde Kullanılan Kimyasallar	35
3.2. PE/PP Dokumasız Kumaşlara Radyasyon İle Başlatılan Aşı Polimerizasyonu Yöntemi Kullanılarak CMS Aşılama	36
3.3. CMS Aşılama Kumaşların 3-(Dimetilamino)-1-propilamin ile Modifiye Edilmesi.....	39
3.4. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılacak Arsenik ve Selenyum Örneklerinin Hazırlanması	40
3.5. DMAPA ile Modifiye Edilen CMS Aşılama PE/PP Dokumasız Kumaşların As(V), As(III) ve Se(VI) Adsorpsiyonu	40
3.5.1. As(V), As(III) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	40
3.5.2. As (V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği	41
3.5.3. As(V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi .	42
3.5.4. As(V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Girişim Yapan Anyonların incelenmesi	43
3.5.5. As(V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisinin incelenmesi	44

3.5.6. As (V) ve Se(VI) İyonlarının Desorpsiyon Çalışmaları	44
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	45
4.1. PE/PP Dokumasız Kumaşlara Radyasyon ile Başlatılan Aşı Polimerizasyonu Tekniği Kullanılarak CMS Aşılması	45
4.2. CMS Aşıl原因mış Kumaşların 3-(Dimetilamino)-1-propilamin ile Modifikasyonu	49
4.3. DMAPA ile Modifiye Edilmiş CMS Aşıl原因mış PE/PP Dokumasız Kumaşların As(V) Adsorpsiyonu.....	50
4.3.1. As(V) ve As(III) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	50
4.3.2. As (V) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği	52
4.3.3. As (V) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi	55
4.3.4. As(V) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi	56
4.3.5. DMAPA ile Modifiye Edilmiş CMS Aşıl原因mış PE/PP Dokumasız Kumaşların As(V) Adsorpsiyonuna Girişim Etkileri.....	58
4.3.5.1 DMAPA ile Modifiye Edilmiş CMS Aşıl原因mış PE/PP Dokumasız Kumaşların As(V) Adsorpsiyonuna Anyon Etkisi	58
4.3.5.2. DMAPA ile Modifiye Edilmiş CMS Aşıl原因mış PE/PP Dokumasız Kumaşların As(V) Adsorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi.....	59
4.3.6. As(V) İyonları İçin Desorpsiyon Çalışması	60
4.3.7. DMAPA ile Modifiye edilmiş CMS aşıl原因mış dokumasız PE/PP kumaşların Tekrar Kullanılabilirliği	61
4.3.8. Çeşme Suyu Ortamında As(V) İyonlarının Adsorpsiyonu.....	62
4.3.9. DMAPA ile Modifiye Edilmiş CMS Aşıl原因mış PE/PP Dokumasız Kumaşların As(V) Adsorpsiyon Kapasitesinin Literatürle Karşılaştırılması	63
4.4. DMAPA ile Modifiye Edilen CMS Aşıl原因mış PE/PP Dokumasız Kumaşların Se(VI) Adsorpsiyonu	64
4.4.1. Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	64
4.4.2. Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği	65
4.4.3. Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi	69
4.4.4. Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi	69
4.4.5. DMAPA ile Modifiye Edilmiş CMS Aşıl原因mış PE/PP Dokumasız Kumaşların Se(VI) Adsorpsiyonuna Girişim Etkileri.....	71

4.4.5.1. DMAPA ile Modifiye Edilmiş CMS Aşılanmış PE/PP Dokumasız Kumaşların Se(VI) Adsorpsiyonuna Anyon Etkisi.....	71
4.4.5.2. DMAPA ile Modifiye Edilmiş CMS Aşılanmış PE/PP Dokumasız Kumaşların Se(VI) Adsorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi.....	72
4.4.6. Se(VI) İyonları İçin Desorpsiyon Ajanının Belirlenmesi	73
4.4.7.DMAPA ile Modifiye edilmiş CMS aşılanmış dokumasız PE/PP kumaşların Tekrar Kullanılabilirliği	74
4.4.8. Çeşme Suyu Ortamında Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonu.....	75
4.5. Karakterizasyon Çalışmaları.....	75
4.5.1. FT-IR Çalışmaları	75
4.5.2. TGA Analizleri	77
4.5.3. SEM Analizleri	81
4.5.4. EDX Analizleri	84
4.5.5. Elemental Analiz Sonuçları.....	88
4.5.6. XPS Analizleri.....	89
5.SONUÇLAR	93
KAYNAKLAR.....	96
ÖZGEÇMİŞ	104

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Moleküller arası(I) ve molekül içi(II) çapraz bağlanma.....	8
Şekil 2.2. Yüzeye (A) ve yüzeyden (B) aşılama.....	8
Şekil 2.3. Fenton reaktifleri ile aşı polimerizasyonu, (I-H) polimer ve (M) monomer [19].	9
Şekil 2.4. Persülfat ve Fe(II) ile aşı polimerizasyonu, (I-H) polimer ve (M) monomer [20].	10
Şekil 2.5. Persülfat ve indirgeyici ajanı ile aşı polimerizasyonu, (I-H) polimer ve (M) monomer [21].	10
Şekil 2.6. Fe(II) ve hidroperoksit ile aşı polimerizasyonu [22].....	11
Şekil 2.7. Şelat oluşumu ve aşı polimerizasyon şeması [23].	12
Şekil 2.8. MnO ₄ ⁻ ile aşı polimerizasyonu [24].....	12
Şekil 2.9. Metal şelatlarının kullanılması [26].....	13
Şekil 2.10. Direkt olmayan yöntem ile aşılama [27].	13
Şekil 2.11. Direkt olmayan yöntem ile aşılama II [27].	13
Şekil 2.12. Ön ışınlama ile aşılama , (I-H) polimer ve (M) monomer [33].	14
Şekil 2.13. Birlikte ışınlama ile aşılamanın şematik gösterimi, (I-H) polimer ve (M) monomer [34].	15
Şekil 2.14. Birlikte ışınlama-katyonik aşılama mekanizması [35].....	15
Şekil 2.15. Alternatif katyonik aşılama mekanizması [36].	16
Şekil 2.16. Peroksidasyon ile aşılamanın şematik gösterimi, (-OOH, -OO-I) peroksi ürünleri [38].	16
Şekil 2.17. Fotoışınlama ile aşı polimerizasyonu; foto aktif grup (Y) ve monomer (M) [43].	17
Şekil 2.18. Plazma ile aşı polimerizasyonu [46].....	18
Şekil 2.19. Politiyofen-ası-(stiren-ası-C ₆₀) yapısının sentez şeması [48].	19
Şekil 2.20. Dokumasız polietilen kumaşlar üzerine CMS aşılamaındaki aşı derecesine ön-ışınlama dozunun etkisi [54].	21
Şekil 2.21. CMS'nin elektron demeti ile poliolefin fiber yapılara aşılama [55]. .	22
Şekil 2.22. Farklı derişimlerdeki stiren çözeltisinin farklı dozlarda ışınlama [56].	22
Şekil 2.23. Anyon değiştirici fiberlerin hazırlama [56].	23
Şekil 2.24. FEP'in CMS ile aşılama ve aminaşonu [58].	24

Şekil 2.25. Polietilen filmleri elektron demeti ile ön-ışınlanması [59].	24
Şekil 2.26. Poli (CMS / DVB)'nin çeşitli aminlerle modifikasyonu [60].	25
Şekil 2.27. As(III) ve As(V)'in farklı pH'larda meydana gelen türleri [72].	27
Şekil 2.29. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisinin şematik gösterimi.	30
Şekil 2.30. farklı TGA cihazı tasarımlarının şematik gösterimi.	31
Şekil 2.31. SEM çalışma prensibi.	31
Şekil 2.32. X-ışını meydana gelişi.	32
Şekil 2.33. ICP-MS şematik gösterimi.	34
Şekil 3.1. İzotop" marka, "Ob-Servo Sanguis Co-60 Research Irradiator" model gama kaynağı.	38
Şekil 3.2. Radyasyonla başlatılan aşı polimerizasyonu yöntemi kullanılarak CMS aşılantı DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların hazırlanması.	38
Şekil 4.1. Aşılama derecesinin monomer derişimi ile değışimi; 10 kGy ışınlama dozu, birlikte ışınlama, çözücü: toluen.	46
Şekil 4.2. Aşılama derecesinin monomer derişimi ile değışimi; 10 kGy ışınlama dozu, birlikte ışınlama, çözücü: su ve Tween20.	47
Şekil 4.3. Aşılama derecesinin monomer derişimi ile değışimi; 10 kGy ışınlama dozu, ön ışınlama, çözücü: toluen.	48
Şekil 4.4. Aşılama derecesinin monomer derişimi ile değışimi; 10 kGy ışınlama dozu, ön ışınlama, çözücü: su ve Tween20.	48
Şekil 4.5. CMS Aşılantı PE/PP Dokumasız Kumaşların DMAPA ile Modifikasyonu.	49
Şekil 4.6. CMS aşılantı PE/PP dokumasız kumaşın DMAPA ile modifikasyon kinetiğı.	50
Şekil 4.7. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılantı PE/PP dokumasız kumaşın As(V) ve As(III) iyonları adsorpsiyonuna pH'ın etkisi. As(V), As(III) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 30 ml, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.	51
Şekil 4.8. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılantı PE/PP dokumasız kumaşların As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi. As(V) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 ml, pH: 4,00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C, 35°C, 45°C.	52

Şekil 4.9. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşlardan As(V) iyonlarının % uzaklaştırılması. As(V) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 ml, pH: 4,00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C, 35°C, 45°C. ...	53
Şekil 4.10. As(V) için yalancı birinci derece kinetik grafiğı. As(V) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 ml, pH: 4,00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C, 35°C, 45°C.	54
Şekil 4.11. As(V) için yalancı ikinci derece kinetik grafiğı. As(V) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 ml, pH: 4,00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C, 35°C, 45°C.	55
Şekil 4.12. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların As(V) adsorpsiyona başlangıç derişiminin etkisi. Çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent miktarı: 10 mg, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C, 35°C, 45°C.	56
Şekil 4.13. As(V) adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi. Çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent miktarı: 10 mg, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C, 35°C, 45°C.	57
Şekil 4.14. As(V) adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi. Çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent miktarı: 10 mg, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C, 35°C, 45°C.	58
Şekil 4.15. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların As(V) adsorpsiyonuna anyon etkisi. (Deneyssel koşullar: 10 mg kumaş, çözelti hacmi: 30 mL, As(V) iyonları derişimi: 10 ppm ve Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ iyonları derişimi: 100 ppm, pH:4,00).....	59
Şekil 4.16. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların As(V) adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi. (Deneyssel koşullar: 10 mg kumaş, Çözelti hacmi: 30 mL, As(V) iyonları derişimi: 10 ppm ve NaCl çözeltisi derişimi: 0.1 M - 0.001 M, pH:4,00)	60
Şekil 4.17. Desorpsiyon ajanı belirlenmesi çalışması. Adsorpsiyon çözeltisi: As(V) derişimi: 10 ppm As(V), çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorpsiyon süresi: 6 saat. Desorpsiyon çözeltisi: HNO ₃ çözelti miktarı: %2, %3 ve %4, desorpsiyon süresi: 24 saat, çözelti hacmi: 30 mL, kumaş miktarı: 10 mg, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.	61

Şekil 4.18. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların tekrar kullanılabilirliği. Adsorpsiyon çözeltisi: As(V) derişimi: 10 ppm As(V), çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorpsiyon süresi: 6 saat. Desorpsiyon çözeltisi: HNO ₃ çözelti miktarı: %3 HNO ₃ desorpsiyon süresi: 24 saat, çözelti hacmi: 30 mL, kumaş miktarı: 10 mg, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C. ...	62
Şekil 4.19. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların çeşme suyu ortamında As(V) adsorpsiyonu. As(V) derişimi:100,500,1000 ppb, çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, kumaş miktarı: 10 mg, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.	63
Şekil 4.20. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşın Se(VI) iyonları adsorpsiyonuna pH'nın etkisi. Se(VI) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 30 ml, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.....	65
Şekil 4.21. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi. Se(VI) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 ml, pH: 4,00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.....	66
Şekil 4.21. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşlardan Se(VI) iyonlarının % Uzaklaştırılması. Se(VI) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 ml, pH: 4,00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.	67
Şekil 4.22. Se(VI) için yalancı birinci derece kinetik grafiği. Se(VI) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 ml, pH: 4,00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C. ...	68
Şekil 4.23. Se(VI) için yalancı ikinci derece kinetik grafiği. Se(VI) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 ml, pH: 4,00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.	68
Şekil 4.24. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların Se(VI) adsorpsiyona başlangıç derişiminin etkisi. Çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent miktarı: 10 mg, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.	69
Şekil 4.25.Se(VI) adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi. Çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent miktarı: 10 mg, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.	70
Şekil 4.26. Se(VI) adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi. Çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent miktarı: 10 mg, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.	71

Şekil 4.27. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların Se(VI) adsorpsiyonuna anyon etkisi. (Deneysel koşullar: 10 mg kumaş, Çözelti hacmi: 30 mL, As(V) iyonları derişimi: 10 ppm ve Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ iyonları derişimi: 100 ppm, pH:4.00).....	72
Şekil 4.28. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların Se(VI) adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi. (Deneysel koşullar: 10 mg kumaş, Çözelti hacmi: 30 mL, Se(VI) iyonları derişimi: 10 ppm ve NaCl çözeltisi derişimi: 0.1 M - 0.001 M, pH:4.00)	73
Şekil 4.29. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların tekrar kullanılabilirliği. Adsorpsiyon çözeltisi: Se(VI) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorpsiyon süresi: 6 saat. Desorpsiyon çözeltisi: HNO ₃ çözelti miktarı: %3 HNO ₃ desorpsiyon süresi: 24 saat, çözelti hacmi: 30 mL, kumaş miktarı: 10 mg, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.....	74
Şekil 4.30. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların çeşme suyu ortamında Se(VI) adsorpsiyonu. Se(VI) derişimi:50,100,200 ppb, çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, kumaş miktarı: 10 mg, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.	75
Şekil 4.31. a) Gövde polimer PE/PP b) CMS aşılınmış c)DMAPA modifiye edilmiş d) As(V)-adsorplamış e) Se(VI) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşlara ait FT-IR spektrumları.	76
Şekil 4.32.a. PE/PP dokumasız kumaşa ait termogramı ve türevi.	79
Şekil 4.32.b. CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşa ait termogramı ve türevi.	79
Şekil 4.32.c. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşa ait termogramı ve türevi.	80
Şekil 4.32.d. As(V) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşa ait termogramı ve türevi.	80
Şekil 4.32.e. Se(VI) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşa ait termogramı ve türevi.	81
Şekil 4.33.a. PE/PP dokumasız kumaşın 500x ve 1000x'deki SEM görüntüleri. ...	82
Şekil 4.33.b. CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşın 500x ve 1000x'deki SEM görüntüleri. Aşılama derecesi:%130.	82

Şekil 4.33.c. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşın 500x ve 1000x'deki SEM görüntüleri. Modifikasyon miktarı:%90.	83
Şekil 4.33.d. As(V) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşın 500x ve 1000x'deki SEM görüntüleri.....	83
Şekil 4.33.e. Se(VI) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşın 500x ve 1000x'deki SEM görüntüleri.....	83
Şekil 4.34.a. As(V) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşın haritalama görüntüsü.	84
Şekil 4.34.b. Se(VI) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşın haritalama görüntüsü	84
Şekil 4.35.a. PE/PP dokumasız kumaşın EDX spektrumu.	85
Şekil 4.35.b. CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşın EDX spektrumu.	86
Şekil 4.35.c. DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşın EDX spektrumu.....	86
Şekil 4.35.d. As(V) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşın EDX spektrumu.	87
Şekil 4.35.e. Se(VI) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşın EDX spektrumu....	87
Şekil 4.36. a) PE/PP, b) CMS-PE/PP, c) DMAPA-CMS-PE/PP, d) As(V)-DMAPA-CMS-PE/PP, e) Se(VI)- DMAPA-CMS-PE/PP' nin XPS spektrumları. Aşılama derecesi:%130, Modifikasyon miktarı:%90.	92

ÇİZELGELER

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve moleküler yapıları.....	36
Çizelge 4.1. As(V) adsorpsiyonu için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerden elde edilen sabitler.....	55
Çizelge 4.2. As(V) adsorpsiyonu için 25°C, 35°C ve 45°C’de Langmuir ve Freundlich izotermi sabitleri ve korelasyon katsayıları	58
Çizelge 4.3. Literatürdeki bazı adsorbent malzemelerin As(V) adsorpsiyon kapasiteleri.....	64
Çizelge 4.4. Se(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerden elde edilen sabitler.....	68
Çizelge 4.5. Se(VI) adsorpsiyonu için 25°C’de Langmuir ve Freundlich izotermi sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	71
Çizelge 4.6. EDX analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi.	88
Çizelge 4.7. Elemental analiz sonuçları.....	89
Çizelge 4.8. XPS analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi.	90
Çizelge 4.9. XPS analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bağlanma enerjileri.....	91

KISALTMALAR

CMS	:	4-(Klorometil) stiren
PCMS	:	Poli(Klorometil) stiren
DMAPA	:	3-(Dimetilamino)-1- propilamin
PE	:	Polietilen
PP	:	Polipropilen
PE/PP	:	Polietilen kaplı polipropilen
P3HT	:	Poli (3-heksiltiyofen)
TEMPO	:	2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oksil
NMRP	:	Nitroksit aracılı radikal polimerizasyonu
ATRP	:	Atom transfer radikal polimerizasyonu
AIBN	:	α - α -azobis (izobutironitril)
DVB	:	1,4-divinilbenzen
4-(HBA)	:	4-hidroksibenzoik asit
MMA	:	Metil metakrilat
MA	:	Metil akrilat
DMF	:	Dimetilformamit
FTIR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
ICP-MS	:	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	:	Enerji Dağılımlı X Işınları
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
XPS	:	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
w/w	:	Kütle / Kütle

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile beraber hayatın birçok alanında doğal malzemeler insanların ihtiyaçlarını yeteri kadar karşılayamaz hale gelmişlerdir. Bu nedenle sentetik malzemelerin önemi giderek artmaktadır. Sentetik malzeme üretimi/geliştirilmesi denince akla gelen ilk alanlardan biri kimya sektörü ve polimer bilimidir. Günlük hayattaki ihtiyaçların birçok doğal malzeme ile tam anlamıyla karşılanamadığı durumlarda polimerik malzemeler, birçok avantajlarından dolayı yaygın olarak tercih edilmektedirler. Sentetik polimerik malzemeler doğal malzemelere kıyasla sahip oldukları daha iyi mekanik, termal, elektriksel özelliklerden dolayı birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bununla beraber, kullanılmak istenen alana uygun olarak modifiye edilebilmeleri polimerik malzemelere büyük avantajlar sağlamaktadır. Polimerik malzemelerin aşı polimerizasyonu uygulanarak yüzeylerinin modifiye edilmesi ile geliştirilen fonksiyonel gruplu malzemeler son yıllarda büyük ilgi çekmektedir.

Teknolojik ve endüstriyel gelişmelerin olumlu yanlarının yanı sıra olumsuz yanları da mevcuttur. Bunların en başında çevre kirliliği gelmektedir. Çevre kirliliği toprak, hava ve su kirliliği olarak üç ana başlıkta toplanabilir. Su kirliliği bu kirlilik çeşitleri arasında ilk sırayı almaktadır. İnsan, hayvan ve bitki yaşamını direkt olarak etkileyen su kirliliğinin, önlem alınması gereken en önemli konulardan biri olduğu konusunda tüm dünya kamuoyu hemfikir olmuştur. Su kirliliğinin sebepleri arasında doğal sebeplerin yanı sıra madencilik çalışmaları, petrol arıtılması, tarım alanlarında kullanılan kimyasallar gibi insan kaynaklı sebepler de vardır. Bu sebepler dolayısıyla hem yüzey hem de yeraltı sularında insan sağlığı için zararlı olan ağır metal konsantrasyonları artmaktadır [1].

Polietilen (PE), polipropilen (PP) ve polietilen kaplı polipropilen (PE/PP) fiberler, piyasada bulunan ayırma ve su arıtımı gibi pek çok uygulamada gövde polimer olarak kullanılan önemli sentetik fiberlerdir [2-6]. Polietilen/polipropilen (PE/PP) dokumasız kumaş fiberler gövde polimer olarak kullanımında çok sayıda avantaja sahiptirler. Bu avantajların başında ekonomik açıdan uygun olmaları ve çeşitli esnek formlarda kullanılmaları (fiberler, dokumasız kumaşlar, iplikler ve bezler gibi) gelmektedir. Bununla birlikte, PE/PP dokumasız fiberlerde fonksiyonel grup bulunmadığından dolayı, hedef iyonların veya moleküllerin (kirletici maddeler veya ağır metal iyonlarının) adsorpsiyonu için fonksiyonel hale dönüştürülerek

kullanılmaları gerektiğinden ön bir işlem, fonksiyonelleştirme basamağına ihtiyaç duyarlar [7-9].

Sentetik polimerik adsorbentler, partikül, içi boş elyaf, lif gibi çeşitli fiziksel formlarda kolaylıkla hazırlanabilmektedir. Elde edilen bu yapılar karboksil, hidroksil ve amin gibi belirli fonksiyonel grupları içeren adsorbent formuna dönüştürülmek amacıyla, gövde polimer yapısı çeşitli fonksiyonel grupların bağlanması ile kolayca modifiye edilebilirler. Adsorbent olarak kullanılan malzemelerin ekonomik olarak daha uygun üretilmesi, adsorbe edilen iyonların kolay bir şekilde desorbe edilebilmesi ve malzemenin birden fazla sayıda kullanıma imkân vermesi bu yöntemin en dikkat çeken avantajlarından. Modifikasyon teknikleri kimyasal reaksiyon, plazma polimerizasyonu, plazma sprey kaplama, alev, korona muamelesi, elektron demetleri, X-ışınları ve γ -ışınlarını (^{60}Co gama kaynağı) içermektedir.

4-(klorometil) stiren (CMS), literatürde yaygın olarak kullanılan bir monomerdur. Bu çalışmalarda CMS farklı gövde polimerler ile farklı aşılama yöntemleri kullanılarak yapıya aşılanmıştır. Elde edilen CMS aşıllı polimerik yapılar birçok farklı reaktif ile modifiye edilerek fonksiyonel hale getirilmiştir.

4-(klorometil) stiren (CMS), en önemli fonksiyonel monomerlerden biridir. Benzil klor nedeniyle çok sayıda nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu yapılabilir, bu sırada çift bağ bozulmadan kalır, deneysel koşullar iyi seçildiğinde polimerleşebilen veya kopolimerleşebilen yeni monomerler elde edilebilir. CMS, radikalik polimerizasyon yöntemi ile birçok farklı komonomer ile kopolimerleştirilebilir ve elde edilen kopolimerlerden, klor atomunun nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile yeni ürünler temin edilebilir. 4-(klorometil) stiren monomerler ve elde edilen çeşitli işlevsel gruplara sahip olan polimerler, iyon değiştirici reçineler, katalizörler için polimer destek malzemeleri ve mikrolitografi için reçineler gibi geniş bir potansiyel uygulamaya sahiptir [10-12]. Fonksiyonel hale getirilmiş poli(klorometil stiren) (PCMS) veya ilgili kopolimerler bakterisit polimerleri [10], foto-duyarlılaştırıcılar [11], güneş enerjisi depoları [12], foto-dirençler [13], doğrusal olmayan optikler [14], insan serumundaki kolesterol tuzakları [15] ve biyomedikal uygulamalardaki ön ilaçlar [16] gibi farklı proseslerde yaygın olarak kullanılmaktadır [17].

Bu çalışmada, evre suları ve endüstriyel atık sulardan arsenik ve selenyum iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılacak, amin grubu içeren aşılanmış polietilen kaplı polipropilen (PE/PP) dokumasız kumaşlar, ^{60}Co gama kaynağı ile başlatılan aşı polimerizasyonu yöntemi kullanılarak 4-(klorometil) stiren (CMS) aşılanması ile hazırlanmıştır. Gövde polimer olarak kullanılan polietilen kaplı polipropilen (PE/PP) dokumasız kumaşlar her türlü fiziksel şekilde rahatça uygulanabilmeleri, geniş yüzey alanına sahip olmaları gibi avantajlara sahiptir. Bu özellikler bu çalışmayı literatürdeki benzer konulu çalışmalardan ayırmaktadır. Aşı polimerizasyonunu gerçekleştirebilmek amacıyla dokumasız kumaşlar, organik çözücü (toluen) ile ve emülsiyon çözeltisi (özücü olarak su ve yüzey aktif madde tween20) olarak farklı derişimlerde hazırlanmış CMS çözeltileri kullanılarak gama kaynağında toplam işınlama dozu 10 kGy olacak şekilde işınlanarak hazırlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerler

Polimerler, modern dünyanın ortaya çıkışında önemli bir rol oynamaktadır. Geçen yüzyılın ortasında başlamış olmasına rağmen, bugün polimer sistemlerinin kullanımı oldukça yaygındır. Hammaddelerden roketlere kadar gelişen teknoloji, polimerler üzerinde üretken araştırmalara dayanmaktadır. Nüfus artışına bağlı olarak geliştirilen polimer endüstrisi, sınırlı kaynakları nedeniyle kolayca karşılanamayan doğal ürünlere yönelik artan talepleri karıştıran önemli bir sektör haline gelmiştir.

Geleneksel olarak, tıp alanındaki insanlar, solunum cihazı, sonda, inert biyoprotezler veya transdermal yamalar gibi cihazların bileşenleri olarak polimerleri göstermektedir. Polimerler ayrıca proaktif bir role sahiptirler yani tedavi biliminin ayrılmaz parçaları olarak kullanılmaktadırlar. Yeni ilaçların yanı sıra polimerlere dayalı ilaç dağıtım sistemleri de birçok hastalığa karşı koyma potansiyeline sahiptir. Gen terapisi için sentetik polimerlerin uygulanması da araştırılmıştır. Polimerik malzemeler biyosensörler vb gibi birçok sağlık alanında yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Polimerlerden üretilen tekstil ürünleri her zaman estetik gereksinimleri karşılamıştır. Sentetik polimerler, artan nüfusun giyim ihtiyaçlarını karşılamak üzere doğal polimerlerin (örneğin; Yün ve pamuk) yerini almaktadırlar. Aramid (aromatik poliamid) liflerinin başarısı, örneğin naylon, tereftalatlar ve polietilen bazı çeşitli başka polimer lifleri de ortaya çıkarmıştır.

Polimerler ayrıca yalıtım malzemesi olarak da kullanılmaktadırlar. Bu özellik, yalıtılmış koruyucu plastiklerin başarısına katkıda bulunmaktadır. Polimerler, plastik piller, ışık yayan diyotlar ve sensörler gibi uygulamalarda iletken veya yarı iletken alanlarda da kullanılır.

Polimerler hayatımızın her alanında yer almaktadırlar. Naylon diş fırçası, plastik kova veya polistiren şemsiye kolu polimerik malzemelere örnek olarak verilebilir. Bilerek veya bilmeden, her bir birey bugün kendi ihtiyaçlarını karşılamak için polimerleri kullanmaktadır.

Polimerler özelliklerine bağlı olarak çok değişik amaçlarla kullanılabilirler. Polimerlerin özelliklerini geliştirme amacıyla yapılan çalışmalar, uygulama

alanlarını genişleteceğinden son derece önemlidir. Polimerlerin geliştirilmesi açısından İki ana yaklaşım vardır: bu yaklaşımlar; ihtiyaçları karşılamak üzere yeni polimerlerin sentezlenmesi ve mevcut polimerlerin özelliklerinin modifiye edilmesidir.

Polimerlerin modifikasyonu, daha iyi özelliklere sahip polimerik malzemelerin elde edilmesi için, yeni monomer sentezine kıyasla daha çok dikkat çeken yöntem olmuştur. Başka bir deyişle, yeni polimerler elde etmek çok zor olduğundan, çeşitli ihtiyaçları karşılamak için modifikasyon yönteminin kullanılması daha avantajlıdır. Geniş bir malzeme seçeneği sunduğu için önümüzdeki yıllarda polimer modifikasyonun giderek daha fazla ilgi göreceği düşünülmektedir. Yüzey ve yığın özellikleri, geleneksel polimerleri modifiye ederek kolaylıkla geliştirilebilir.

Polimer modifikasyonu ile malzemeye geliştirilmiş termal kararlılık, uyumluluk, darbe tepkisi, esneklik ve sertlik gibi spesifik özellikler kazandırılabilir. Polimer modifikasyonu ile çözünmeyen bir polimerden çözünür polimer ya da tam tersi özellikler elde edilebilir. Böylece polimer modifikasyonu, polimerlerin işlenebilirliğini artırılmış olmaktadır. Polimer modifikasyonu ile ilgili son çalışmalardan biri de, biyo-bozunur olmayan özelliklerin değiştirilmesiyle ilgilidir. Bu çalışmalar ile biyo-bozunur olmayan malzemeler biyo-bozunur hale getirilebilmektedir.

Farklı türde monomerler birleştirildiğinde, ürün bir “kopolimer” olarak bilinir ve farklı monomerlerin birleştirilmesi işlemi kopolimerizasyondur. Bir polimer zincirindeki farklı monomerlerin sıralama dizisine bağlı olarak, kopolimerlerin özellikleri çeşitlilik gösterebilir. Blok kopolimerizasyon, istenen özelliklere polimerik ürünler elde etmek için temel yollardan biridir [18].

2.2. Polimer Modifikasyon Teknikleri

Polimer modifikasyonları için başlıca teknikler, çok bileşenli polimer sistemleri olan aşılama, çapraz bağlama, karışım hazırlama ve kompozit oluşumudur. Bu tür malzemeler, endüstriyel alanda, çeşitli fonksiyonel bileşenleri tek bir malzeme içinde birleştirdiklerinden dolayı büyük ilgi görmüştür. Aşı kopolimerleri, dallarının gövdeden farklı türde olduğu dallanmış makro moleküllerdir. Farklı polimer zincirlerinin hibrit dallı makro molekül oluşturmak için bağlandıkları zaman mevcut geniş özellik yelpazesinden kaynaklanan çeşitli potansiyel uygulamalara sahiptirler [18].

2.2.1. Çapraz Bağlanma

Çapraz bağlanma, polimer zincirlerinin kendi aralarında (moleküller arası) ya da kendi içinde (molekül içi), kovalent bağlarla bağlanması ile yapıların oluşturulmasına denir. Çapraz bağlanma ile yapıda oluşturulan polimer ağı yapıyı daha kararlı hale getirmektedir. Çapraz bağlanma, kükürtlü vulkanizasyon, çeşitli kimyasal reaksiyonlar, ışınlama ile elde edilebilir. Çapraz bağlanma ile zincirlerin birbirini geçmesini engellenir ve amorf bir polimere elastiklik özelliği kazandırılır. Bunun yanı sıra çapraz bağlanma kullanılarak polimerik yapılara ısıya, ışığa ve diğer fiziksel etmenlere karşı daha fazla dayanıklılık gibi özellikler verilebilir [18].

Çapraz bağlanma işleminin polimerlerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri esas olarak çapraz bağlanma derecesi, oluşan ağın düzenliliği ve polimerlerde kristalinitenin varlığı ve yokluğundan etkilenebilir. Kristalin polimerler için, zincir yönelimini engelleyen düşük bir çapraz bağlanma derecesi ile kristalinitede bir azalma olabilir ve polimer daha yumuşak, daha elastik olabilir ve daha düşük bir erime noktasına sahip olabilir. Çapraz bağlama, yerel moleküler istiflenmeyi değiştirerek serbest hacimde bir azalmaya yol açmaktadır. Bu camsı geçiş sıcaklığının artmasına yansımaktadır. Kayma davranışındaki iyileşme, aynı zamanda, viskoz akışı kısıtladığı için çapraz bağlamadan da kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, polimerlerin çapraz bağlanması önemli bir konudur [18].

2.2.2. Karışım Hazırlama

İki veya daha fazla farklı polimerin makroskobik olarak homojen bir karışımı, bir polimer karışımı olarak tanımlanabilir. Polimer karışımlarının hazırlanması, tüm bileşenlerin yararlı özelliklerini birleştiren yeni materyallerin üretilmesini sağlamaktadır. Polimerlerin çoğu karışamaz. Bu nedenle, iki rastgele polidispers edilmiş polimerin (yarı - ikili karışım) kombinasyonu, ne gerçek iki fazlı ne de tek fazlı bir yapı sergilememektedir. Her iki fazın her bir polimerin farklı ve belirli bir konsantrasyonunu içerdiği veya çok fazlı yapıya sahip olabildiği iki-fazlı morfolojik bir bileşime sahip olduğu görünebilir. Her iki durumda da, iki bitişik faz arasında kesin bir ara yüz yoktur. Bileşenlerin farklı fazlardaki göreceli konsantrasyonu, karıştırma ve çözünürlük parametrelerinin yoğunluğuna bağlıdır. Çoklu karışımların son davranış modeli, faz ayrışmasının derecesine, baskın fazın doğasına, dağılmış fazın karakterine ve bileşen polimerler arasındaki etkileşime bağlıdır. En kullanışlı karışımlar, eşit dağılımlı dispersiyon özelliklerine sahiptir,

yani, bir bileşenin, diğer bileşenin matrisi boyunca homojen olarak dağılmış ince ayrıık partikülleridir [18].

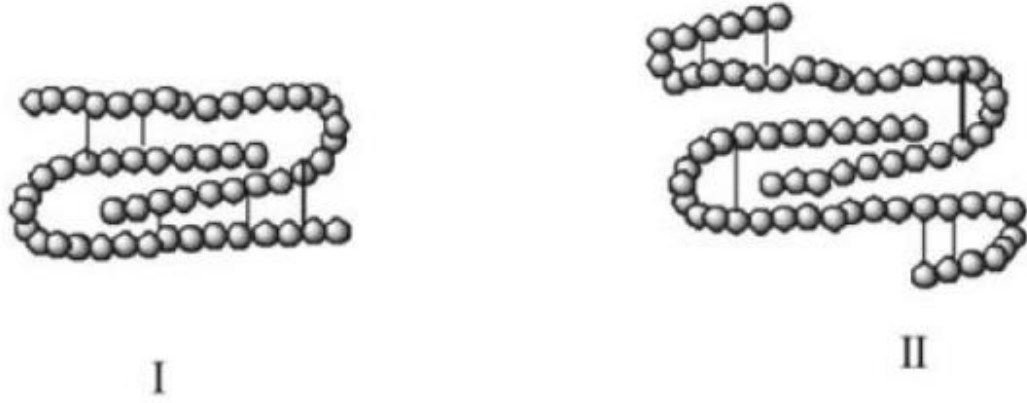
Polimer karışımlarının hazırlanmasının iki temel amacı, uygun bir maliyet performans oranı olması ve özelliklerin güçlendirilmesi yani, bir polimerin eksiklerinin, bu eksik yönler açısından zengin olan diğer bir polimerle karıştırılarak telafi edilmesidir. Karıştırma teknolojisi hızla ilerlemektedir. Yeni karışımlar sürekli olarak geliştirilmekte ve karakterize edilmektedir. Sıvı kristal polimerler ve biyo-bozunabilir reçineler ile karışımlar artık mevcuttur. Karıştırma teknolojisi, plastik geri dönüşümünde kullanımının kanıtıdır [18].

2.2.3. Kompozit Oluşumu

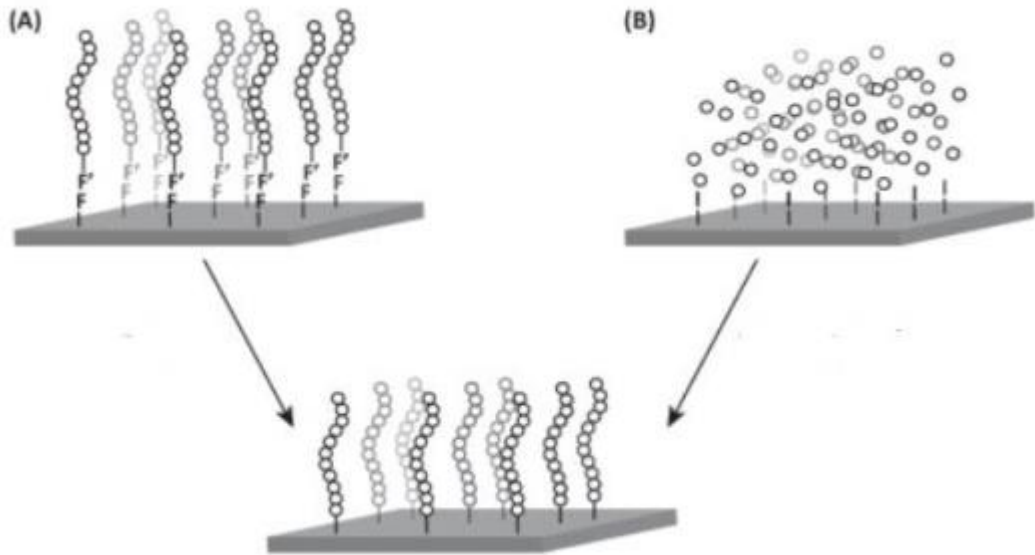
İsminden de anlaşılacağı gibi, bir kompozit, iki veya daha fazla birbirine benzemeyen malzemenin, bileşenlerinden herhangi birinden daha üstün özelliklere sahip olacak şekilde birleştirilmesiyle meydana gelmektedir. Bu bileşenler birbirleri arasında kimyasal reaksiyon vermezler ya da birbiri içinde tamamen çözünmezler. Birbirleri arasında bir ara yüz oluşturarak çok daha iyi bir performans vermek için güçlü bir şekilde birbirlerine bağlı kalırlar. Polimer kompozitler, ana bileşenler olan polimerler, cam elyafı, karbon fiber, silika veya küçük parçalar olarak mika gibi farklı takviye materyalleri içerirler. Kompozit oluşumu sonucu malzemeye gerilme, eğilme, sıkıştırma ve darbe dayanımı; sertlik, boyut kararlılığı; yangın geciktirici; korozyon direnci; elektriksel özellikler ve işlenebilirlik gibi özellikler kazandırılabilir [18].

2.2.4. Aşılama

Aşılama, polimerik malzemenin yüzeyine monomerin kovalent bağ ile bağlanması ile meydana gelen bir işlemdir. Bu yöntem sayesinde polimerik yapıda aktif bölgeler meydana getirilir. Serbest radikaller veya iyonik kimyasal gruplar bu aktif bölgeleri meydana getirmektedirler. Aşılama ya “yüzeye aşılama” ya da “yüzeyden aşılama” yaklaşımları ile gerçekleştirilebilir. “yüzeye Aşılama” yaklaşımında, fonksiyonelleştirilmiş monomerler, aşılama için gövde polimer ile reaksiyona girer. Diğer taraftan, “yüzeyden aşılama”, ise polimerik yapıda aktif bölgeler oluşturmak için bir yöntemle muamele edilmesi ve ardından polimerizasyon aşaması gelmektedir. Yüksek aşılama yoğunluğu sahip polimerler bu teknik kullanılarak gerçekleştirilebilir. [18].



Şekil 2.1. Moleküller arası(I) ve molekül içi(II) çapraz bağlanma.



Şekil 2.2. Yüzeye (A) ve yüzeyden (B) aşılama.

Aşılama ve çapraz bağlanma reaksiyonları, kimyasal veya radyasyon gibi farklı yollar ile gerçekleştirilebilir. Önemli reaksiyon aşağıda tartışılmıştır.

2.3. Aşılama Yöntemleri

2.3.1. Kimyasal Yollarla Aşılama Yöntemleri

2.3.1.1. Redoks Reaksiyonu ile Aşılama

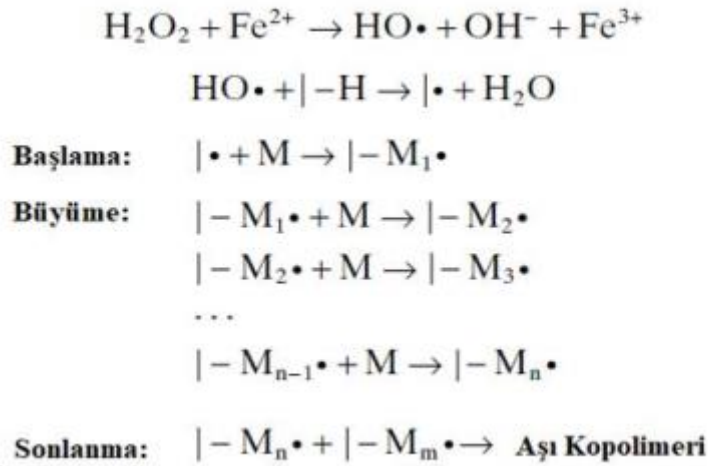
Redoks reaksiyonu, serbest radikalleri üretmek için geleneksel yöntemlerden biridir. Radikallerin üretilebildiği ve polimere aktarılabildiği farklı redoks reaktifleri vardır, böylece aşılama reaksiyonu meydana gelir. Kimyasal reaksiyonların özellikleri şöyledir: uygulanması kolaydır ve herhangi bir kısıtlama yoktur. Oda

sıcaklığında ve sulu çözeltide uygulanabilir. Karışım bileşimi (monomer/başlatıcı), reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi reaksiyon değişkenleri ayarlanarak aşılama derecesi kontrol edilebilir.

Muhtemel reaksiyon yolları aşağıda açıklanmaktadır.

2.3.1.1.1. Fenton Reaktifleri (Fe(II)/H₂O₂)

Hidroksil radikali (HO•), Fe(II) ile H₂O₂ reaksiyonu sonucu meydana gelir. Meydana gelen hidroksil radikali, hidrojen atomunu polimerik substrattan kopararak, serbest radikal üretme kabiliyetine sahiptir. Polimerik substratın yakınında bulunan monomer molekülleri, radikallerin alıcıları haline gelir ve bunun sonucunda zincir başlatma reaksiyonu meydana gelir. Daha sonra komşu moleküller serbest radikal vericisi olurlar. Bu şekilde, aşılı zincirler genellikle büyür. Bu aşılınmış zincirler, aşı kopolimerini meydana getirerek sonlanırlar.

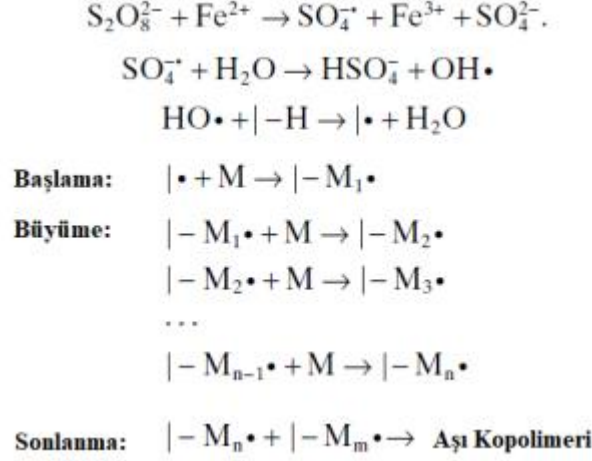


Şekil 2.3. Fenton reaktifleri ile aşı polimerizasyonu, (I-H) polimer ve (M) monomer [19].

Fenton reaktifi aşılama da kullanılır, ancak çapraz bağlama reaksiyonunda çok fazla kullanılmazlar. Bununla birlikte, Fe²⁺ ve H₂O₂'nin bimoleküler reaksiyonundan çapraz bağlanma reaksiyonu, serbest radikal derişimine bağlıdır [19].

2.3.1.1.2. Fe(II) / Persülfat

Persülfat ve demir iyonu, SO₄ kaynağı olarak hareket ederler. SO₄'nin aktivitesi ile ilgili farklı görüşler vardır. Birincisi SO₄'nin, OH oluşturmak için su ile reaksiyona girmesi ve daha sonra polimerik gövde üzerinde serbest radikaller üretmesidir. Yayılma ve sonlandırma adımları önceki örnekte olduğu gibidir.

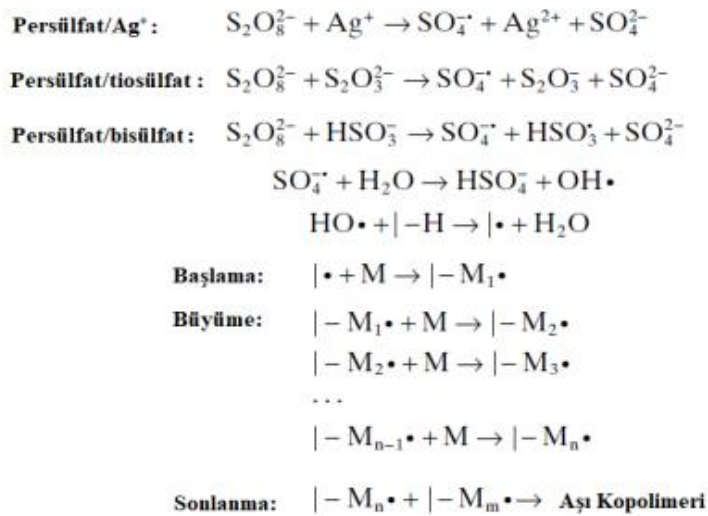


Şekil 2.4. Persülfat ve Fe(II) ile aşı polimerizasyonu, (I-H) polimer ve (M) monomer [20].

Diğer görüş ise, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ nin gerekli radikalleri üretmek için doğrudan polimerik gövde ile reaksiyona girmesidir. Misra ve arkadaşları, vinil monomerlerin yün/selüloz üzerine aşılması sırasında OH radikalinin $\text{SO}_4^{\cdot-}$ den daha reaktif olduğunu ortaya koymuşlardır [20].

2.3.1.1.3. Persülfat ve İndirgeyici Ajansı

Persülfat ve bir indirgeyici ajan (örnek: Sodyum bisülfid, tiyosülfat veya Ag +) $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (serbest radikal) kaynağıdır. Daha sonra $\text{OH}^{\cdot}$ (hidroksil radikali) üretirler. $\text{SO}_4^{\cdot-}$, serberst radikal polimerizasyonunu doğrudan veya dolaylı olarak başlatma yeteneğine sahiptir.

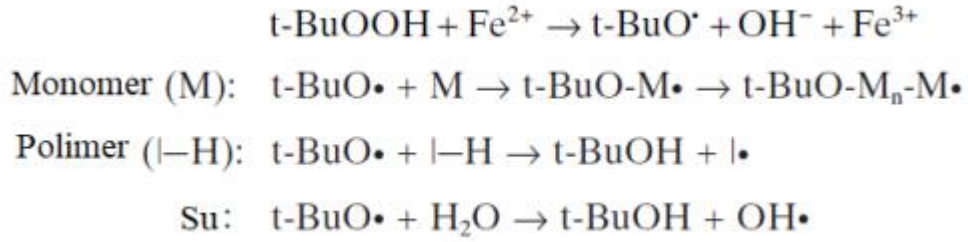


Şekil 2.5. Persülfat ve indirgeyici ajansı ile aşı polimerizasyonu, (I-H) polimer ve (M) monomer [21].

Reaksiyonda üretilen SO_4 ve HSO_3 , sulu bir ortamda (polimer üzerinde serbest radikali oluşturan) OH radikalini üretirler. Persülfat ile başlatılan çapraz bağlama, farklı çapraz bağlama maddelerinin varlığında meydana gelir (N, N'-metilen bis akrilamid, NNN'N 'tetrametiletilen diamin). Çapraz bağlama mekanizması, çapraz bağlayıcı katılımı dışında, aşılama ile benzerdir [21].

2.3.1.1.4. Fe(II) ve Hidroperoksit

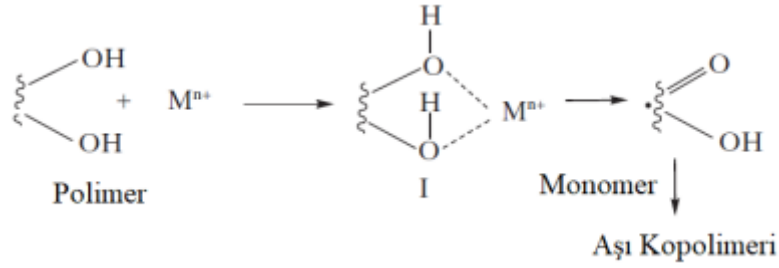
Hidroperoksitler ve Fe^{2+} , termal bozunma ile etkileşime girip radikal üreten diğer bir önemli redoks sistemini oluştururlar. Tersiyer bütill hidroperoksitler $-\text{Fe}^{2+}$ sisteminin aktivitesi, t-butil- hidroperoksit (TBHP) ve Fe^{2+} arasında bir elektron transferinden kaynaklanan bir t-butoksi radikalinin oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan bu radikal; polimer, monomer ve su ile reaksiyona girer ve H atomunu kopararak hidroksil radikali veya makro radikal oluşumunu sağlar [22].



Şekil 2.6. Fe(II) ve hidroperoksit ile aşı polimerizasyonu [22].

2.3.1.1.5. Direkt Oksidasyon

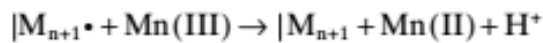
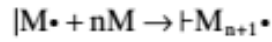
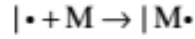
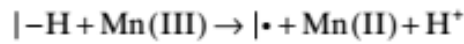
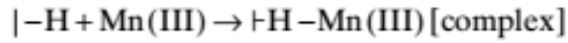
Daha önce bahsedilen sistemlerden farklı olarak, polimerik gövdenin belirli geçiş metali iyonlarıyla (örn. Ce^{4+} , Cr^{6+} , V^{5+} ve Co^{3+}) doğrudan oksidasyonu yoluyla polimerik gövde üzerinde serbest radikal bölgeler oluşturulur. Düşük oksidasyon potansiyeline sahip metal iyonları, reaksiyon için uygun seçimlerdir. Metal iyonu ile kovalent bağ oluşturan gövde polimer, şelat kompleksini oluşturur [23, 24].



Şekil 2.7. Şelat oluşumu ve aşı polimerizasyon şeması [23].

Örnek bir çalışmadan bahsedilmesi gerekirse, Ce (IV) ile başlatılan aşılama, sulu bir ortamda yapılabilmektedir, ancak stirenin sudaki düşük çözünürlüğü nedeniyle uygun bir seçim olmamaktadır. Bu durumda çapraz bağlama ajanlarının varlığında Ce(IV) ile başlatılan çapraz bağlama mümkün olmaktadır. Mekanik yol, yukarıdakilere benzer (persülfat yoluyla) şekildedir [25].

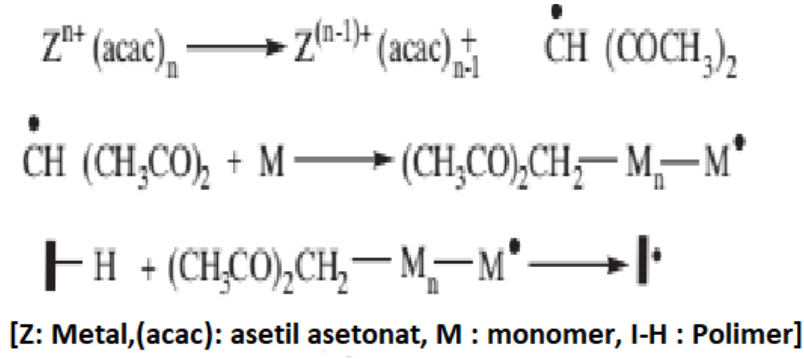
MnO_4^- asit ortamında Mn^{3+} iyonlarına ve Mn^{2+} iyonlarına indirgenmektedir. Bu yüksek reaktif iyonlar ile aşı kopolimerizasyonu başlatılabilmektedir.



Şekil 2.8. MnO_4^- ile aşı polimerizasyonu [24].

2.3.1.1.6. Metal Şelatlarının Kullanılması

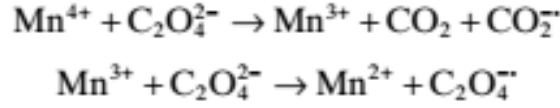
İstenmeyen reaksiyonlardan kaçınmak için, metal şelat formunda ($Fe(asas)_3$, $Zn(asas)_2$, $Al(asas)_3$, $VO(asas)_2$: acac: asetil asetonat) kontrollü redoks potansiyelleri aşı reaksiyonu için oldukça kullanışlıdır. Metal iyonu ile oluşan kompleks, monomerin serbest radikal oluşturmaya neden olur. Bu da polimere zincir transferini meydana getirir [22, 26]. Polimer içindeki monomerden serbest radikal oluşumu şekildeki gibidir.



Şekil 2.9. Metal şelatlarının kullanılması [26].

2.3.1.1.7. Direkt Olmayan Yöntem

İkincil serbest radikaller sistemde üretilir ve en sonunda da aşılama için gerekli olan serbest radikal bölgeleri uyarılabilir [27].



Şekil 2.10. Direkt olmayan yöntem ile aşılama [27].

H₂SO₄ varlığında V⁵⁺, polimerik gövde üzerinde serbest radikal bölgeleri uyarıcı ikincil HSO₄ üretir. Oksidatif reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Şekil 2.11. Direkt olmayan yöntem ile aşılama II [27].

2.3.1.2. Enzimatik Yöntem İle Aşılama

Enzimatik aşılama metodu oldukça yeni bir metoddur. Aşılama prensibi bir enzimin kimyasal/elektrokimyasal olarak aşılama reaksiyonunu başlatmasına dayanır. Enzimler elektron kopararak veya moleküle moleküler oksijen sağlayarak serbest radikal oluşmasını sağlarlar [28-31].

2.3.2. Radyasyonla Aşılama Yöntemleri

2.3.2.1. Yüksek Enerjili Radyasyon İle Aşılama

Aşılınmış ve çapraz bağlanmış polimerlerin hazırlanması için yüksek enerjili radyasyonun kullanılması 1960'lı yılların başlarında başlamış ve o zamandan beri geniş kapsamlı olarak araştırılmalarına devam edilmiştir. Radyasyon kaynakları olarak yüksek enerjili ⁶⁰Co gama kaynağı, X-ışını ve elektron demetleri veya düşük enerjili plazma sayılabilir.

Radyasyon ile aşılama yöntemi basit, kolay kontrol edilebilir ve temiz bir aşılama yöntemidir. Aşılama reaksiyonun başlatılması için herhangi bir katkı maddesine ya da katalizöre eklenmesine ihtiyaç duyulmaz. Kimyasal yöntemin aksine ısıtmaya gerek duyulmaz bu nedenle sıcaklık hassasiyeti olan monomerler ve polimerler rahatlıkla kullanılabilir. Serbest radikal oluşumu polimer tarafından enerjinin emilmesi ile başlar, bu nedenle başlatıcıların saflığı konusunda herhangi bir endişe duyulması gerekmez. Sıcaklık bağıllığı olmadığından dolayı reaksiyonun başlaması için aktivasyon enerjisine ihtiyaç yoktur. Yüksek giricilik kabiliyetinden dolayı katı yüzeye kolayca aşılama yapılabilir. Mozaik aşılama (farklı monomer/farklı bölge) imkânı vardır. Yani polimerik gövde üzerinde aşılama değişik monomerler ile değişik pozisyonlarda ilgilenilen bölgeye yapılabilir.

Radyasyon ile başlatılan aşı polimerizasyonu 3 farklı şekilde meydana gelebilir:

- I. Ön ışınlama ile aşılama yöntemi
- II. Birlikte ışınlama ile aşılama yöntemi
- III. Peroksidasyon ile başlatılan aşılama yöntemi

2.3.2.1.1. Ön Işınlama İle Aşılama Yöntemi

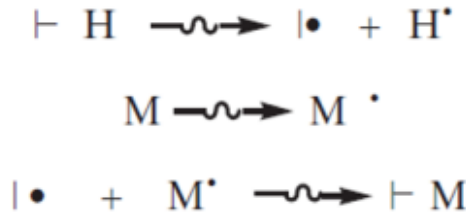
Bu aşılama, polimerik gövde (I-H), ilk olarak, genellikle vakum altında veya inert gaz ortamında, kararlı serbest radikaller üretmek için ışınlanır, daha sonra monomer (M) ile genellikle oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyona sokulur. Monomerler bu teknikte radyasyona maruz kalmadıkları için homopolimer oluşum problemi söz konusu olmaz. Bununla birlikte tekniğin dezavantajı, gövde polimerin bozunur bir tip olması durumunda, doğrudan ışınlanmasından dolayı zincir kesilmesi meydana gelebilir ve aşılama yerine blok kopolimer oluşumu gerçekleşebilir. Ayrıca, gövde polimeri, radikalleri yeterince uzun bir süre için koruma yeteneğine sahip değilse, daha sonra aşılama reaksiyonu meydana gelmez [32, 33].



Şekil 2.12. Ön ışınlama ile aşılama , (I-H) polimer ve (M) monomer [33].

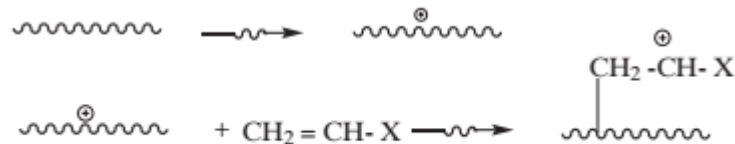
2.3.2.1.2. Birlikte Işınlama İle Aşılama Yöntemi

Bu en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde, substrat, monomerle birlikte eş zamanlı olarak ışınlanır. Monomer, buhar, sıvı veya çözelti halinde olabilir. Hem monomer hem de substrat radyasyon kaynağına eş zamanlı olarak maruz kaldığı için, her iki cinste de aktif alanların oluşumu meydana gelir. Tabii ki, daha fazla reaksiyon, reaksiyondaki polimer/monomer üzerindeki serbest radikallerin oluşumuna bağlıdır. Monomer yüksek $G(M)$ (radyasyon verimi) değerine sahipse, aşılama yerine homopolimer oluşumu tercih edilir. Pratikte, birlikte ışınlama yönteminde, aşılama elde etmek için gerekli olan radyasyon dozları diğer iki yöntemle göre daha düşüktür. Daha önce de bahsedilen Tersinir katılma-ayırışma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) mekanizması, radyasyonla başlatılan aşılama tekniğinde de kullanılabilir [34-37].



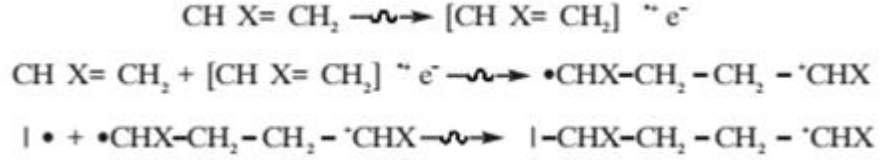
Şekil 2.13. Birlikte ışınlama ile aşılamanın şematik gösterimi, (I-H) polimer ve (M) monomer [34].

İyonik yöntemde, iki farklı tip (katyonik ve anyonik) mekanizma çalışabilir. Daha önce bahsedilene benzer bir yaklaşımda, polimer polimerik iyonları oluşturmak için ışınlanır ve daha sonra monomer ile reaksiyona girer. İyonik yöntemin yüksek reaksiyon hızı, gerekli aşılama için yeterli kılacak kadar küçük radyasyon dozlarının yeterli olmasını sağlar. Katyonik aşılama şekil 2.17’de gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Birlikte ışınlama-katyonik aşılama mekanizması [35].

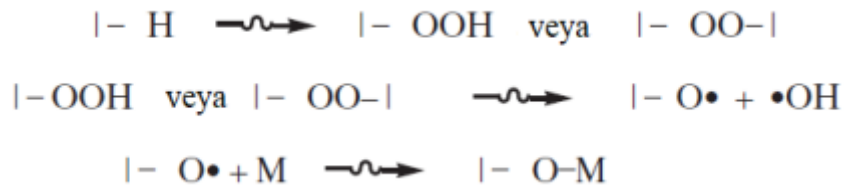
Alternatif olarak katyonik aşılama mekanizması, daha sonra bir dimer oluşturan monomer radikal katyonundan ilerleyebilmektedir. Dimerdeki yük, dimer radikal katyonunun, aşılانmış polimerin oluşturulması için polimerin ışınlانması ile üretilen radikal ile reaksiyona girmesi şeklinde gerçekleşir. Mekanizması Şekil 2.18'deki gibidir:



Şekil 2.15. Alternatif katyonik aşılama mekanizması [36].

2.3.2.1.3. Peroksidasyon İle Başlatılan Aşılama Yöntemi

Diğer yöntemlerin aksine, burada gövde polimeri, hava veya oksijen ortamında yüksek enerjili radyasyona maruz kalmaktadır. Sonuç olarak, polimerik gövde ve ışınlama koşullarının şartlarına bağlı olarak hidroperoksit/diperoksitler meydana gelir. Kararlı olan peroksi ürünleri daha sonra monomer ile yüksek sıcaklıklarda muamele edilirler, burada peroksitler radikallere ayrışır, bu daha sonra aşılamaı başlatır. Ayrıca, peroksit yönteminin, bir ön ışınlama yöntemi olduğu da görülmektedir. Son aşılama aşamasından önce ara peroksi gövde polimerlerinin uzun depolama süresi, bu tekniğin en büyük avantajlarından biridir [38-40].

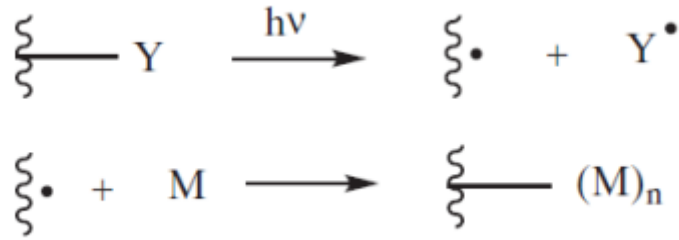


Şekil 2.16. Peroksidasyon ile aşılamanın şematik gösterimi, (-OOH, -OO-I) peroksi ürünleri [38].

2.3.2.2. Fotoışılama İle Aşılama

Fotoaşılama ve çapraz bağlanma genellikle başlatma adımının bir fotokimyasal olay tarafından üretildiği radikal zincir reaksiyonları olarak kabul edilir. Fotoışılama ile aşılama iki farklı yolla gerçekleştirilir: bu yollardan birincisi doğrudan yol, yani makromoleküller üzerindeki kromoforik grupların fotolizi ile olur

[41, 42]. Diğer yol ise dolaylı yol, yani, fotoliz veya çözücü veya katkı maddeleri tarafından üretilen radikaller veya elektronik olarak uyarılmış moleküller tarafından makromoleküllere saldırılması ile olur [43-45]. Doğrudan yöntem, aşırı kopolimerinden ayrı olarak, polimer ($[-Y]$) 'in yan gruplarının fotoliziyle oluşturulan $Y^{\bullet}$ radikalının monomere karşı reaktif olması durumunda istenmeyen homopolimerin de oluştuğunu göstermektedir. Son ürünün kimyasal yapısı, zincir sonlanmasının, orantısız kombinasyona göre ne ölçüde gerçekleştiğine bağlıdır. Aslında, zincir kombinasyonu çapraz bağlara yol açar.



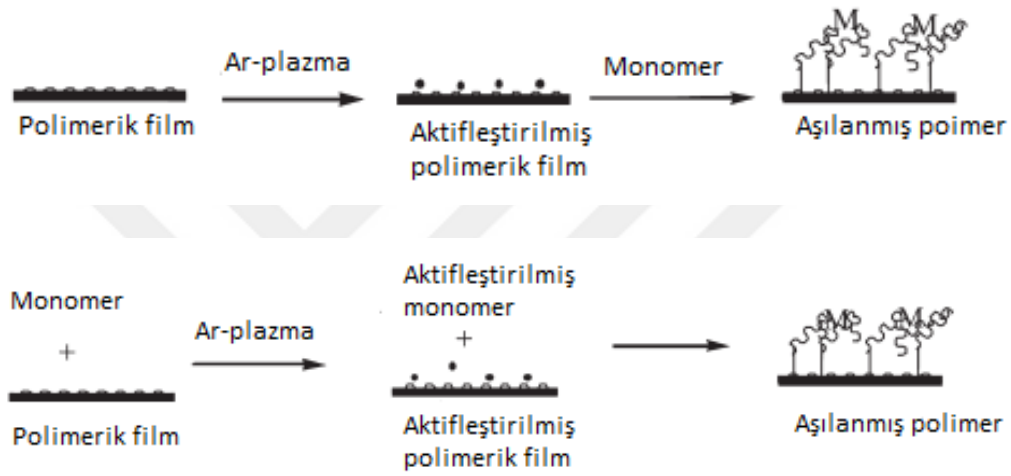
Şekil 2.17. Fotoışınlama ile aşırı polimerizasyonu; foto aktif grup (Y) ve monomer (M) [43].

Genel olarak, fotoışınlama ile başlatılan reaksiyonlar kimyasal reaksiyona göre düşük aktivasyon enerjisine sahiptirler ve reaksiyonları daha hızlıdır. Düşük veya oda sıcaklığında gerçekleşebilirler. Yüksek monomer dönüşümü ve düşük monomer kalıntıları ile meydana gelirler. Uçucu organik kirleticilerin emisyonlarını azaltan çözücüsüz çalışma imkanı sağlarlar. Polimerik yüzey üzerinde yığın özelliklerini etkilemeden kontrol edilebilir aşılama yapılabilir. Ayrıca, ışık, sistemdeki ilgili yerlere yönlendirilebildiğinden ve kolayca açılıp kapandığından, reaksiyonun hem mekansal hem de zamansal kontrolünü sağlar. Bu sebeple mozaik aşılama yapılabilir.

2.3.2.3. Plazma Işınları İle Aşılama

Plazmalar nötr gaz benzeri bulutlara veya yüklü iyon ışınlarına sahiptir. Bunlar genellikle termal, elektriksel veya ışık (bir lazerden UV ışığı veya yoğun görünen ışık) ile oluşur ve bir elektronu atomlardan uzaklaştırır, böylece pozitif ve negatif yüklerin serbestçe hareket etmesini sağlar. Radikal oluşum reaksiyonu, ya hidrojen koparılması ya da zincir kesilme reaksiyonlarıdır. Plazma, aşılamaya neden olan bir başlatıcıdır. Aslında, polimer zincirlerinde plazma reaksiyonları ile oluşan radikaller, yüksek enerjili ışınlamaya benzer reaksiyonlara maruz kalırlar.

Fakat plazmadaki enerji, alışılmış konvansiyonel enerjiden (elektron demeti, γ -ışınlama) daha düşüktür. Bu yüzden plazmanın etkileri, düşük seviyede yüksek aktive edilmiş türler, elektronlar ve iyonlar nedeniyle yüksek enerjili ışınlamalardan daha yumuşaktır. Böylece, plazma iyonlaştırmadan ziyade polimerin yüzeyinde serbest radikaller oluşturur. Değişiklikler yalnızca yüzeydeki birkaç nanometre derinliğiyle sınırlı olduğundan, malzemenin yığın özellikleri (polimerizasyon derecesi ve kristallik derecesi), yüksek ışınlama enerjisine (γ -ışınması, hızlandırılmış elektronlar) göre daha az etkilidir. Farklı plazmalar mevcuttur, ancak aşılama için en çok argon ve oksijen plazma kullanılmaktadır [46].



Şekil 2.18. Plazma ile aşı polimerizasyonu [46].

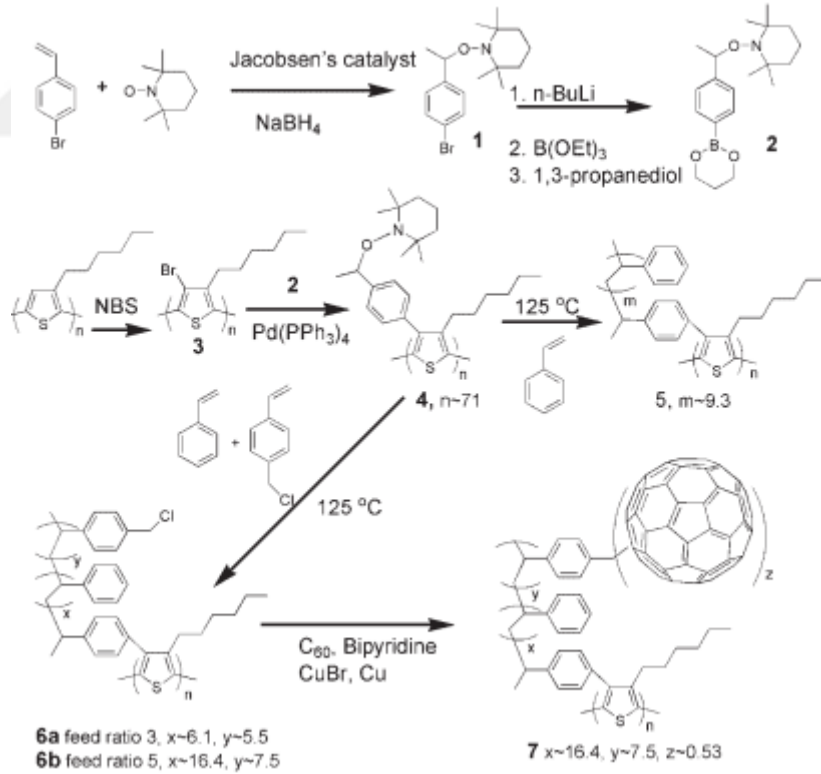
2.4. Kobalt 60 (^{60}Co) Gamma Işıması

Sıradan metalik kobalt, yüksek enerjili nötron demetine maruz kaldığında, stabil olmayan kobalt izotopu ^{60}Co üretilir. Genellikle kobalt 60 olarak adlandırılan bu izotop, düşük enerji, 0.31 MeV, beta ışınları ve çok daha yüksek enerji, 1.17 ve 1.33 MeV, gama ışınlarından oluşan radyasyon yayar. 5.3 yıllık bir yarı ömüre sahiptir. Kobalt 60 günümüzde radyumun yerine geçmekte ve gama ışını kaynaklarının 1000 ve daha fazla kuvvetli hale getiren yeni bir yol açmaktadır.

Kobalt birimlerinin tasarım, konstrüksiyon ve montaj kurulum planlaması başladığı zaman, radyasyonun ölçümü ile ilgili bir takım sorunlar ortaya çıkmıştır. Ayrıca, radyasyonun doğru ölçümü klinik çalışmalarda temel bir öneme sahip olduğundan, bu sorunların çözümlerinin zaman kaybı olmadan bulunması gerektiği düşünülmüştür [47].

2.5. 4-(Klorometil) Stiren ile İlgili Literatür Çalışmaları

Chen ve arkadaşları poli (3-heksiltiyofen)'i (P3HT) kantitatif olarak bromine etmiş ve daha sonra her tienil halkasında bir TEMPO grubu taşıyan bir makro-başlatıcı oluşturmak üzere bir nitroksit boronik esteriyile Suzuki çapraz-bağlanmasında kullanmışlardır. Bu makro-başlatıcı, stiren ve 4-(klorometil) stiren (CMS) 'nin nitroksit aracılı radikal polimerizasyonunu başlatarak çözünür, aşı, çubuk-bobin polimerlerini vermek üzere C60 (fulleren) ile reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen sonuçlar ışığında, bu yöntemin fotovoltaiik cihazların hazırlanmasında aşı polimerlerinin sentezinde kullanılması açısından gelecek vaad ettiği düşünülmüştür. Bu çalışmada, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oksil (TEMPO) 'un nitroksit grupları, politiyofen bazlı makro-başlatıcı oluşturmak için P3HT tienil halkasının 4-pozisyonuna bağlanmıştır. Stiren (S) ve 4-klorometilstiren (CMS), p-konjuge polimer üzerine nitroksit aracılı radikal polimerizasyonu (NMRP) ile aşılanmış ve CMS ayrıca atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile fulleren ile fonksiyonel hale getirilmiştir [48] .



Şekil 2.19. Politiyofen-aşı-(stiren-aşı-C₆₀) yapısının sentez şeması [48].

Xia ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, hiper dallanmış çok kollu yıldız blok kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada atom transfer radikal

polimerizasyonu başlatıcıları, 3-aminopropiltrietoksisilan ile modifiye edilmiş amino-fonksiyonelleştirilmiş silikanın a-bromoizobutil bromür ile reaksiyonu ile yüzeyler üzerine sabitlenmiştir. Çekirdek olarak silika nano partikülleri olan kompozitler (SNS-g-HPCMS-b-PHEMA-b-PNIPAAm) ve hiper dallı yıldız blok kopolimerler ise kollar olmak üzere, katalizör olarak $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile demir (III) aracılı yüzeyde başlatılan polimerizasyon ile hazırlanmıştır. Ligand olarak trifenilfosfin, indirgeyici madde olarak askorbik asit, çözücü olarak N,N-dimetilformamid ve monomerler olarak 4-(klorometil) stiren, 2-hidroksietilmetakrilat ve N-izopropilakrilamin kullanmışlardır. Yapılan uygulama çalışmaları sonucunda ilaç salınım deneyleri, hiper dallanmış çok kollu yıldız blok kopolimerlerinin biyomedikal ve biyoteknolojide ilaç taşıyıcıları olarak potansiyel uygulamaya sahip olduğunu göstermiştir [49].

Taniguchi ve arkadaşları, glisin, valin ve serin gibi çeşitli saf amino asitleri, 4-(klorometil) stiren ile reaksiyona sokmuşlardır. Monomerler, serbest radikal polimerizasyon tekniği kullanılarak polimerleştirilmişlerdir. Elde edilen polistiren türevleri CO_2 ayırmada kullanılmak için kompozit membran imal etmek üzere bir ticari poli (eter sülfon) gözenekli membran üzerinde spin-kaplanma yöntemi ile kaplanmıştır. Elde edilen polimerlerik malzemenin CO_2 ayırma özelliklerinin iyi olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmanın yeni CO_2 ayırma malzemeleri için moleküler tasarımda ümit verici şablonlardan biri olacağı düşünülmektedir [50].

Mahkam yaptığı çalışmasında 4-(klorometil) stiren (CMS) ile stireni (çeşitli mol oranlarında) serbest radikal kopolimerizasyonunu kullanarak kopolimerleştirmiştir. Elde edilen kopolimerik yapıya, antimikrobiyal özellik gösteren 4-hidroksibenzoik asit (4-HBA), klor atomları ile yer değiştirerek kovalent olarak bağlanmıştır. Elde edilen yeni polimerlerin mükemmel bakteriyosidal aktivite sergiledikleri bulunmuştur [51].

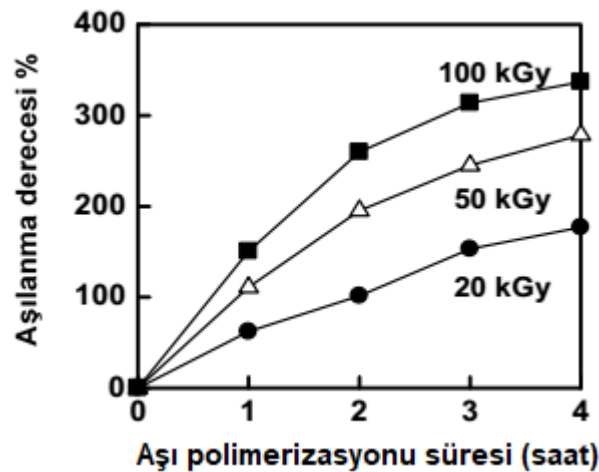
Mohamed ve arkadaşları, Malezya kenaf bast fiberini, radyasyonla başlatılan aş kopolimerizasyonu yönteminde gövde polimer olarak kullanmak amacıyla asidik klorit ile muamele etmişlerdir. Daha sonra aşılama reaktivitesi, yaygın olarak kullanılan 4-(klorometil) stiren (CMS) kullanılarak değerlendirilmiştir. Bunun nedeni klorometil kısmının kimyasal modifikasyonlarla hedefleyici fonksiyonel gruba dönüştürülebilir olmasıdır. Bu çalışma sonunda, fonksiyonel malzemelerin

üretilmesi için kenaf fiberinin bir gövde polimer olarak kullanılabileceği ortaya çıkmıştır [52].

Nouri Molalar ve arkadaşları çalışmalarında, 4-(klorometil) stiren (CMS) ile, metil metakrilat (MMA), metil akrilat (MA), 2-etilheksil akrilat (EHA) gibi farklı monomerleri serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile kopolimerleştirmişlerdir. Bu çalışmalar sonucunda, elde edilen polimerik yapıların iletken polimer olarak birçok çalışmada kullanılabileceği sonucuna varmışlardır [17].

Sata ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, yüksek çapraz bağlanmış anyon değiştirici membranlar hazırlamak için 4-(klorometil) stireni, çeşitli poliaminlerle ile reaksiyona sokulmuşlardır. Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre elde edilen anyon değiştirici membranın iyon değiştirici özelliklerinin umut verici olduğu belirtilmiştir [53].

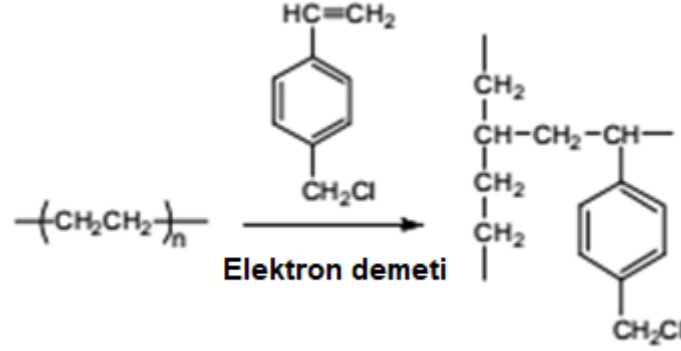
Ueki ve arkadaşları çalışmalarında, biyodizel yakıt üretimi için verimli bir fiber yapılı katalizörü, 4-(klorometil) stirenin, dokumasız bir polietilen (NWPE) kumaş üzerine radyasyonla başlatılan aşırı polimerizasyonunu ve ardından trimetilamin (TMA) ile aminasyonu modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen fiber yapılı katalizörün hızlı ve yüksek verimli olduğu tespit edilmiştir [54].



Şekil 2.20. Dokumasız polietilen kumaşlar üzerine CMS aşılama derecesine ön-ışınlama dozunun etkisi [54].

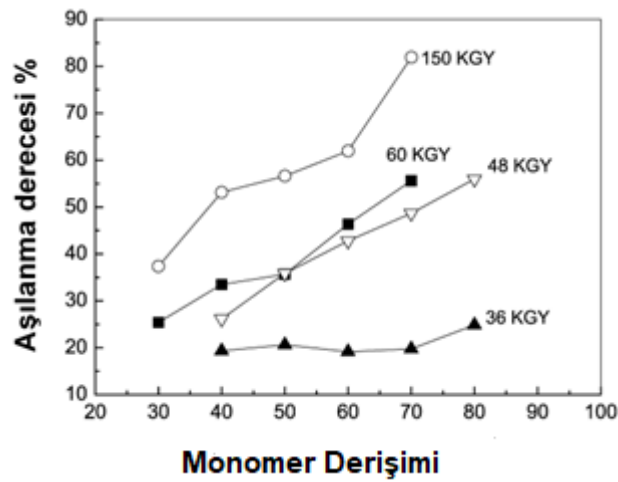
Hamabe ve arkadaşları, çalışmalarında fosfonat ve sülfonat içeren iki fonksiyonlu fiber yapıları, fosforilasyon ve sülfonasyon reaksiyonları ile 4-(klorometil) stiren

aşılantmış poliolefin fiberlerden elde etmişlerdir. İki işlevli fiberler, tek-fonksiyonlu fosfonat fiberleri ve reçineden daha iyi bir kinetik performans sergiledikleri bulunmuştur [55].

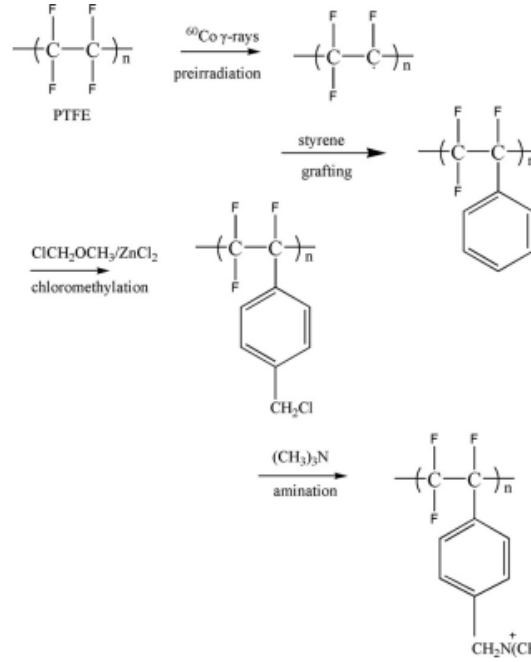


Şekil 2.21. CMS'nin elektron demeti ile poliolefin fiber yapılarına aşılantması [55].

Zhang ve arkadaşları, kuvvetli bazik gruplara sahip yeni anyon değıştirici fiberleri, stireni, poli (tetrafloroetilen) fiberler üzerine radyasyon yoluyla aşılantarak hazırlamışlardır. Bu çalışmada Şişedeki stiren çözeltisi ile PTFE Ifiberler, belirli bir süre için 0.837 KGY / saat'lik bir radyasyon dozu oranında bir ⁶⁰Co kaynağı olan γ-ışınları ile ışılantmıştır. Klorometilasyon işlemi ile yapıya klor grupları dahil edilmiştir. Daha sonra bu klor grupları aminasyon işlemi ile amin grupları ile yerdeğışirmiştir [56].



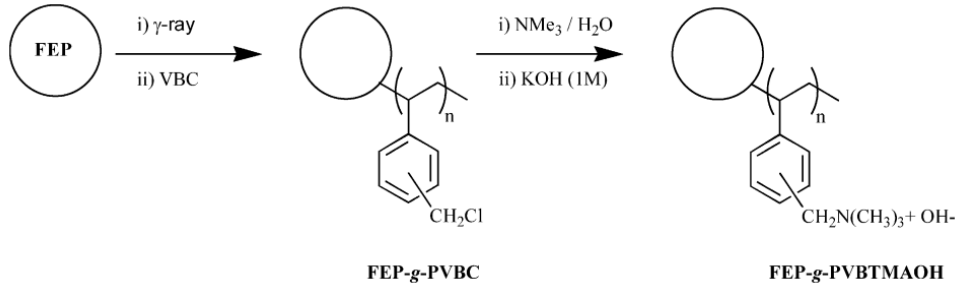
Şekil 2.22. Farklı derişimlerdeki stiren çözeltisinin farklı dozlarda ışılantması [56].



Şekil 2.23. Anyon değıştirici fiberlerin hazırlanması [56].

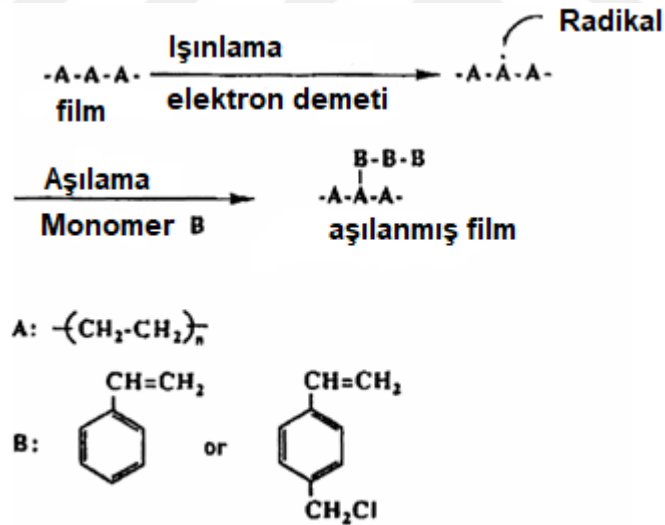
Jyo ve arkadaşları, kurşun (II) adsorpsiyonu için 4-(klorometil) stireni, elektron demeti ile başlatılan aş polimerizasyonu tekniğı ile gövde fiber (polietilen kaplı polipropilen) üzerine aşılamışlardır. Polietilen kaplı polipropilen fiberler, 20 dakika boyunca elektron demeti (2 MeV, 1 mA, 10 kGy/dk) ile ön-ışınlanmaya tabi tutulmuş daha sonra -60°C 'de muhafaza edilmişlerdir (toplam doz 200 kGy). Dimetil sülfoksit ile hazırlanan kütlece %80'lik CMS çözelti ile muamele edilen ön-ışınlamaya tabi tutulmuş fiberler daha sonra fosfor triklorür ile modifiye edilmiştir. Bu işlemler sonucunda Pb(II) adsorpsiyonu için kolon çalışmaları yapılmıştır. Kolon çalışmaları sonucunda bu yöntemin fosfor oksit grubuna sahip olan şelatlaştırmacı katyon değıştiricilerin adsorpsiyon oranını belirgin şekilde artırmak için umut verici bir yöntem olduğu bulunmuştur [57].

Herman ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, 4-(klorometil) stireni, poli (heksafluoropropilen-ko-tetrafloroetilen) (FEP)'e başarılı bir şekilde radyasyon ile aşılanmıştır. FEP, gama radyasyon kaynağı ile ışınlanmıştır. Daha sonra trimetilamin ile aminasyonu ile alkali anyon değışim membranları (AAEMler) elde edilmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen polimerik yapıların, iyon değışim kapasiteleri, su içinde şişme oranları ve zar kalınlıklarının aşılama derecesinin artmasıyla arttığını gözlemişlerdir. Ayrıca Bu AAEM'lerin, düşük sıcaklıklı yakıt hücresi sistemlerinde uygulanma potansiyeline sahip olduğu belirtilmiştir [58].



Şekil 2.24. FEP'in CMS ile aşılınması ve aminasyonu [58].

Tanaka bir çalışmada, polietilen filmleri elektron demeti ile N_2 atmosferinde 200 kGy ön ışılamaya tabi tutarak radikaller oluşturmuştur. Daha sonra aşılama yapmak istediği stiren ya da 4-(klorometil) stiren çözeltisine koyarak aşı polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Elde edilen aşı polimerleri katyon değiştirici membranlar elde etmek amacıyla sülfolanmışlardır [59].

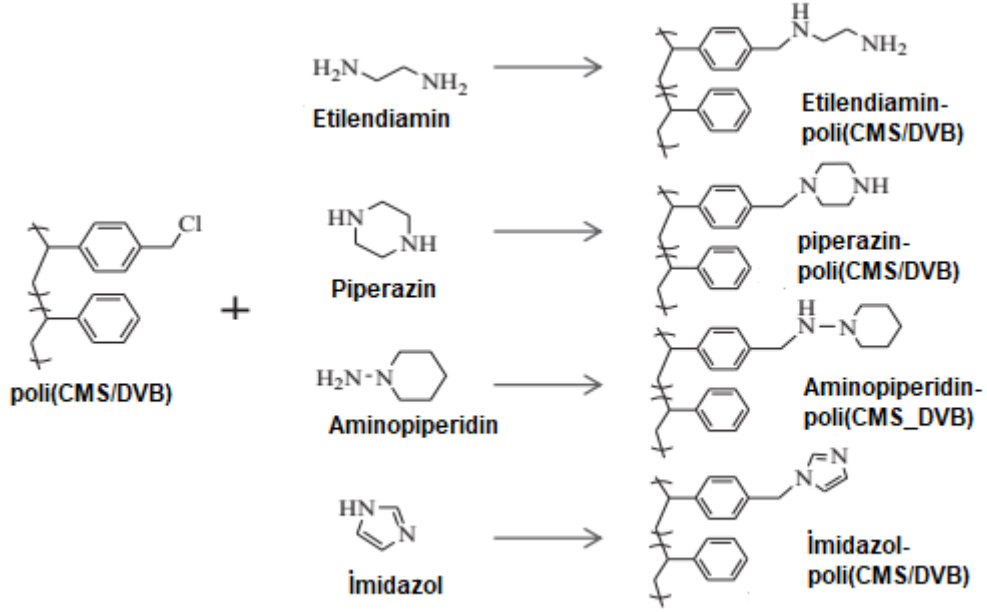


Şekil 2.25. Polietilen filmleri elektron demeti ile ön-ışınlanması [59].

Literatür çalışmalarına bakıldığında yapısında klorometil grupları içeren yapıların çeşitli aminlerle modifiye edilerek çeşitli amaçlar için kullanıldığına sıkça rastlanmaktadır. Bu çalışmalara birkaç örnek aşağıda verilmiştir.

Saiwan ve arkadaşları, poli ((klorometil) stiren/divinilbenzen) (poli (CMS/DVB))'i CO_2 adsorpsiyon kapasitesini geliştirmek için diaminler (etilendiamin, piperazin, aminopiperidin ve imidazol) ile fonksiyonel hale getirmişlerdir. Etilendiamin,

piperazin, aminopiperidin ve imidazol ile modifiye edilmiş poli (CMS/DVB) materyalleri için CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 2.18, 0.83, 0.66 ve 0.39 mmol / g.m².mol amin olarak bulunmuştur. Bu çalışmanın sonuçlarına göre poli (CMS/DVB)'nin aminlerle fonksiyonelleştirilmesi malzemenin yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü ve gözenek hacmini azaltarak CO₂ adsorpsiyonunu arttırmıştır. Etilen diamin- poli (CMS/DVB) malzemesi, incelenen adsorbanlar arasında en yüksek adsorpsiyon kapasitesini sergilemiştir [60].



Şekil 2.26. Poli (CMS / DVB)'nin çeşitli aminlerle modifikasyonu [60].

Yapılan bir diğer çalışmada, çapraz bağlı monolitik kolonların hazırlanmasında 4-diamino alkan (1,2-diaminoetan, 1,4-diaminobutan, 1,6 diaminoheksan ve 1,8-diaminooktan) nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile poli 4-(klorometil) stiren-divinilbenzen yapısına dahil edilmiştir. Polimer monolitlerin kolon verimi, en yüksek verimi sağlayan 1,8-diaminooktan ile geliştirilmiştir [61].

Okubo ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise, mikron-boyutlu monodispers çapraz bağlı polimer mikroküreler, dispersiyon polimerizasyonu ile stiren, divinilbenzen ve 4-(klorometil) stirenin kopolimerleştirilmesiyle hazırlanmıştır. Klorometil gruplarının modifikasyon reaksiyonu trietilentetramin ve etilendiamin kullanılarak gerçekleştirilmiştir [62].

Matsuguchi ve ekibinin çalışmalarında ise, çeşitli türde monoaminler veya diaminler ile kimyasal olarak modifiye edilen stiren-ko-4-(klorometil) stiren

kopolimerleri sentezlenmiştir. Geliştirilen bu malzeme ile toluen buharı adsorpsiyon / desorpsiyon davranışları çalışılmıştır. Buna göre uygun bir zincir uzunluğuna (örn., N, N-dimetil, 3-propanediamin (DMPDA)) sahip olan alifatik diamin bileşiklerinin, kopolimer yapısına dahil edilmesinin, toluen buharı adsorpsiyon kapasitesine, tepki süresine ve tersinirlik çalışmalarına geleneksel polimer kaplamalara kıyasla iyileştirmeler sağladığı tespit edilmiştir [63].

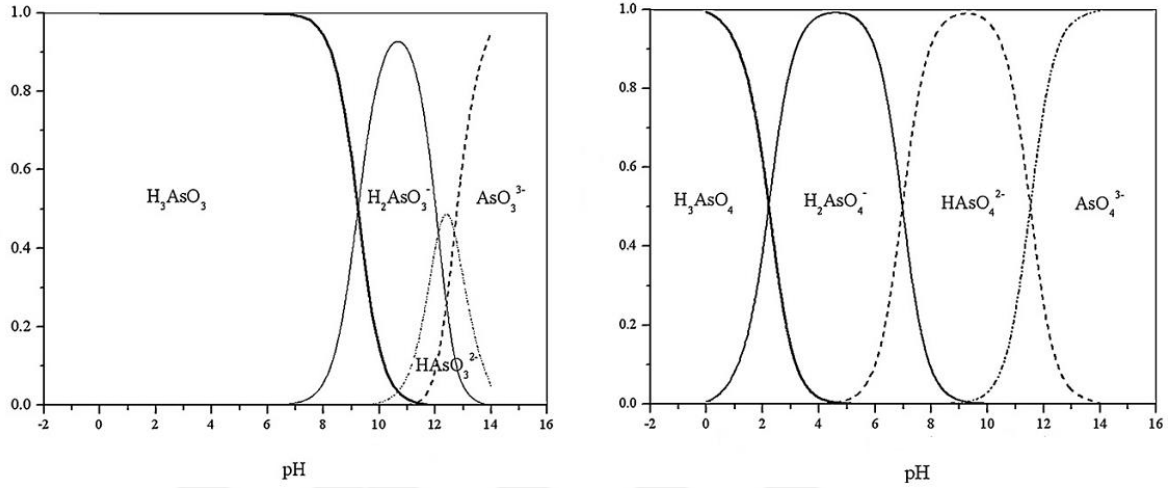
Sakai ve arkadaşlarının çalışmalarında, çiğlenme meydana gelebileceği yüksek nemli yerler için rezistivite tipi nem sensörü üretmek amacıyla, poli 4-(klorometil) stiren yapıları diaminoalkanlar eş zamanlı olarak çapraz bağlanmış ve kuaternernize etmişlerdir. Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler ışığında nem sensörü geliştirmek için, poli 4-(klorometil) stirenin diaminoalkanlar ile çapraz bağlanması ve kuaternernizasyon yöntemi ile amonyum grubunun tanıtılmasının umut verici bir yöntem olduğu görülmüştür [64].

Xiong ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, fonksiyonel grup olarak etilendiamin ile yeni bir şelat reçinesi sentezlemişlerdir. Bu sentez sırasında klor üzerinden yer değiştirme reaksiyonu ile etilendiamin yapıya dahil edilmiştir. Daha sonra sulu çözeltilerden metal iyonu adsorpsiyonu için etilendiamin ile modifiye edilmiş reçinenin adsorpsiyon özellikleri çalışılmıştır. Sonuçlara göre, etilendiamin ile modifiye edilmiş reçinenin, Cu (II) iyonlarının çoklu iyon çözeltiden ayrılması için potansiyel olarak yararlı bir adsorban olduğunu belirlenmiştir [65].

2.6. Arsenik

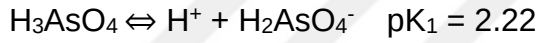
Arsenik, canlı organizmalar için en tehlikeli elementlerden biri olarak görülmekte olup ve doğal sularda varlığı ciddi çevresel sorunlara yol açabilmektedir [66]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), düşük arsenik konsantrasyonunun bile insan sağlığı üzerinde olumsuz etki yarattığını; bu nedenle toplu su sistemlerinde maksimum arsenik derişimi seviyesinin 10 µg /L olması önerilmiştir [67]. Bu değer, toplam arsenik konsantrasyonuna bağlıdır, ancak insanlar için arsenik toksisitesinin arseniğin kimyasal formuna güçlü bir şekilde bağlı olduğu tespit edilmiştir [68-73]. Arsenik toksisitesi ve düzenleyici değişimler konusundaki bilinçlenmeler, içme suyundan arsenik giderimi için yöntemler geliştirmeye yönelik önemli araştırmalar başlatmıştır [74]. Doğal yeraltı ve yüzey sularında baskın arsenik türleri ya nötr yüklü arsenit [As (III)] kompleksi ya da pH'a, redoks potansiyeli (Eh), bağlı olarak negatif yüklü arsenat [As (V)] oksianyonlarıdır [75]. +3 değerlikli arsenitler arsenöz

asitten oluşan tuzlardırlar. +5 değerlikli arsenatlar ise arsenik asitin tuzlarıdırlar. Arsenitler kolay bir şekilde arsenatlara yükseltgenebilirler, arsenatlarda yine kolay bir şekilde arsenitlere indirgenebilirler. Arsenik ve arsenöz asit, farklı pH'larda farklı türler meydana getirirler [72].

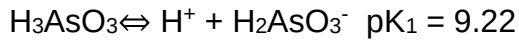


Şekil 2.27. As(III) ve As(V)'in farklı pH'larda meydana gelen türleri [72].

Artenik asit için:



Artenöz asit için:



Artenik, yüzyıllardır sulu ortamlarda en zehirli kirleticilerden biri olarak kabul edilmiştir [76]. İçme sularındaki aşırı arsenik, deri, akciğer, idrar kesesi, karaciğer ve böbrek kanseri gibi insan sağlığı problemlerini ciddi şekilde etkilemiştir [77]. İnsan sağlığına verdiği zarardan dolayı arsenik için yüksek adsorpsiyon kabiliyetine sahip yeni adsorbanların geliştirilmesi gerekmektedir. Şimdiye kadar, modifiye doğal zeolit [78], polimer fiberler [79], nanopartiküller [80] ve modifiye edilmiş manyetik kitosan şelatlama reçineleri [81] gibi çeşitli adsorbanlar arsenik adsorpsiyonu için materyal olarak rapor edilmiştir [82]. Bu adsorbanların adsorpsiyon verimliliği arsenik ile kompleks veya elektro-statik bir etkileşim oluşturulmasında etkili olan yüzeylerinde, fonksiyonel grup(lar) bağlıdır.

Karboksilat, hidroksil, amid ve amino gruplarını içeren çeşitli fonksiyonel gruplar önerilmiştir. Bunların arasında, adsorban üzerindeki amino grubunun, arseniğin sulu çözeltiden adsorpsiyonu için en etkili şelat fonksiyonel gruplarından biri olduğu bulunmuştur [83, 84].

2.7. Selenyum

Selenyum birçok materyallerde bulunabilen endüstriyel olarak plastik, seramik ve cam üretiminde kullanılabilen önemli bir eser elementtir. Genellikle yer kabuğunda ve sulu ortamda selenit Se (IV) ve selenat Se (VI)'ın oksijen anyon formlarlarında bulunmaktadır [85]. Elemental halde bulunan selenyum toksik olarak kabul edilmese de yüksek derişimlerde (>3ppm kuru ağırlık) toksik özellik göstermektedir. Yer kabuğunda bulunan selenyum yeraltı sularına karışabildiğinden sulu ortamları çok hızlı zehirleyebilir. Madenler, termal santraller gibi insan kaynaklı selenyum kirliliği de meydana gelmektedir [86]. A.B.D. Çevre Koruma Ajansına (EPA) göre selenyumun temiz sularda tolere edilebilir derişimi 2ppb'den düşük olmalıdır. Selenyum sulu ortamlarda bulunduğu için insanların selenyumunu deniz kaynaklı ürünlerden tüketmektedir ve selenyumun birikme özelliğinden dolayı yüksek derişimlere geldiğinde yağlanma, mide bulantısı gibi rahatsızlıklar yaratabilmekte ve son raporlara göre dünya çapında su kaynaklarından dolayı selenyum zehirlenme vakaları artmaktadır [87]. Bu yüzden selenyumun seviyelerinin tüm ekolojik sistemlerde kontrol altında bulundurulması gereklidir. Selenyumun sulu ortamdan uzaklaştırılması için birçok endüstriyel metodlar geliştirilmiştir. Selenyumun içme sularından ve yeraltı sularından uzaklaştırması pahalı olup birçok toksik atık yaratmaktadır, hiç atık yaratmamak için veya tolere edilebilir seviyede atık üreten arındırma metodları için selenyum türlendirilmesi çok önemli bir hale gelmiştir. Bu nedenle Se ve benzeri eser elementlerin uzaklaştırmak için kimyasal çöktürme, iyon değıştirme yöntemleri ve adsorpsiyon yöntemleri geliştirilmiş olup adsorpsiyon aralarındaki en etkili metod olmuştur. Arsenik üzerine benzer çalışmalara bakılırsa adsorpsiyon ajanlarının önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Örneğin N,N-Dimetilaminoetil metakrilat'ın fonksiyonel amin grupları sentetik polimerler(PE/PP) üzerine aşılanmış ve yüksek derecede adsorpsiyon yapabilen, hızlı ve ucuz malzemeler geliştirilmiştir [9].

2.8. Karakterizasyon Yöntemleri

2.8.1. Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi

Kızılötesi spektroskopisi kesinlikle günümüz bilim adamlarının kullanabileceği en önemli analitik tekniklerden biridir. Kızıl ötesi spektroskopinin büyük avantajlarından biri, her durumda her örneğin incelenebilir olmasıdır. Sıvılar, solüsyonlar, macunlar, tozlar, filmler, lifler, gazlar ve yüzeyler, örnekleme tekniğinin makul bir seçimi ile incelenebilir. Geliştirilmiş enstrümantasyonun bir sonucu olarak, daha önce araştırılamayan örnekleri incelemek için çeşitli yeni hassas teknikler geliştirilmiştir. Fourier-dönüşüm spektrometrelerinin geliştirilmesi ile kızılötesi spektroskopide önemli gelişmeler meydana gelmiştir. Fourier-dönüşüm kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi sayesinde spektrumların kalitesi artmış ve veri elde etme süresi azalmıştır.

Bir kızılötesi ışınması, bir örnek boyunca kızıl ötesi radyasyonun geçirilmesiyle ve gelen radyasyonun hangi kısmının belirli bir enerjide emildiğinin saptanmasıyla yaygın olarak elde edilir. Bir absorpsiyon spektrumundaki herhangi bir pikin görüldüğü enerji, örnek bir molekülün bir kısmının titreşim frekansına karşılık gelir.



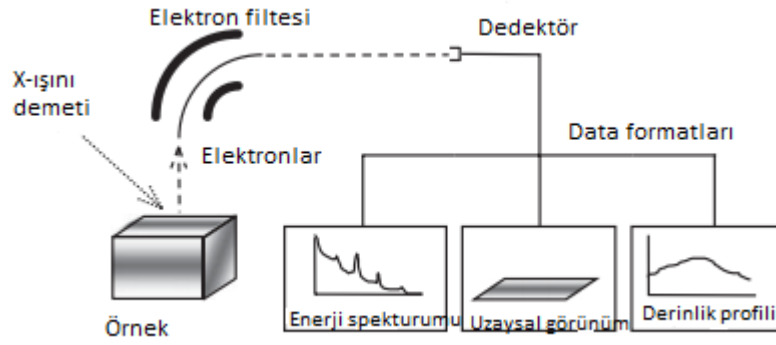
Şekil 2.28. FT-IR spektrometresinin bileşenlerinin basit gösterimi.

Farklı malzemeler, atomların farklı dizilimlerinden meydana geldikleri için, her biri kendine özgü kızılötesi spektrumuna sahiptir. Bu nedenle, kızılötesi spektroskopisi, malzemelerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılır. Ayrıca spektrumdaki piklerinin şiddeti, malzeme miktarı hakkında bilgi verir [88].

2.8.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

Kimyasal analizler için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak ta bilinen X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), herhangi bir katı yüzeyin dış 1-10 nm'sinin element kompozisyonunu ve/veya türünü tanımlamak için en çok kullanılan elektron spektroskopisi yöntemlerinden biridir.

Herhangi bir katı yüzeyin dıştaki 10 nm veya daha azının elementel kompozisyonunu Lityumdan uranyuma kadar tüm elementler dahil XPS ile tanımlanabilir ve miktarı belirlenebilir. Bu şekilde katı yüzeyin bulunduğu kimyasal çevre açıklanabilir [89].



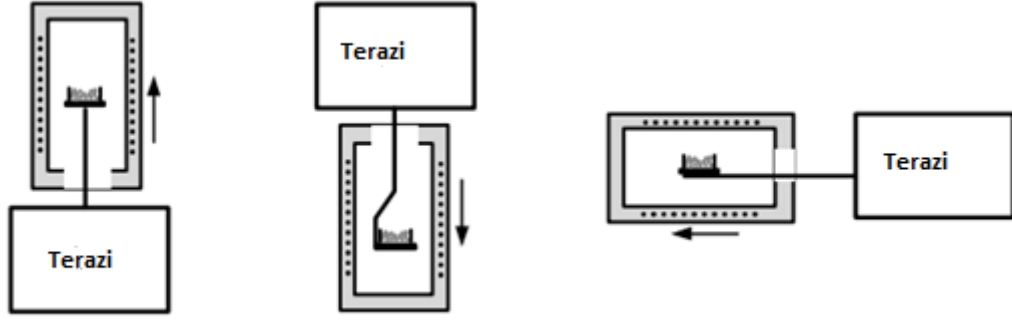
Şekil 2.29. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisinin şematik gösterimi.

2.8.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), bir numunenin ağırlığının veya kütlesinin, numune sıcaklığının veya zamanının bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü deneysel bir tekniktir. Numune tipik olarak sabit bir ısıtma hızında (dinamik ölçüm olarak adlandırılır) ısıtılır veya sabit bir sıcaklıkta (izotermal ölçüm) tutulur, fakat aynı zamanda örnekler kontrollü TGA deneylerinde kullanıldığı gibi doğrusal olmayan sıcaklık programlarına da tabi tutulabilir. Sıcaklık programının seçimi, numune ile ilgili bilgilere göre belirlenir. Ek olarak, TGA deneyinde kullanılan atmosfer önemli bir rol oynar. Bu atmosfer reaktif, oksitleyici veya inert olabilir. Ölçüm sırasında atmosferde değişiklikler de yapılabilir.

Bir TGA ölçümünün sonuçları genellikle kütle veya yüzde kütlesinin sıcaklık ve/veya zamana karşı çizildiği bir TGA eğrisi olarak gösterilir. Alternatif olarak, sıcaklık veya zamana göre TGA eğrisinin ilk türevini kullanmaktır. Bu, kütle değişimi hızını gösterir bu tür eğrilere diferansiyel termogravimetrik veya DTG eğrisi denir.

Kütle değişimleri, numunenin yapısındaki materyalleri birkaç farklı yollardan biriyle kaybettiğinde veya çevresindeki atmosferle reaksiyona girdiğinde meydana gelir. Bu, TGA eğrisindeki adımları veya DTG eğrisindeki zirveleri üretir. Farklı etkiler, bir numunenin TGA eğrisinde kütlesini kaybetmesine ve hatta kazanmasına neden olabilir [90].

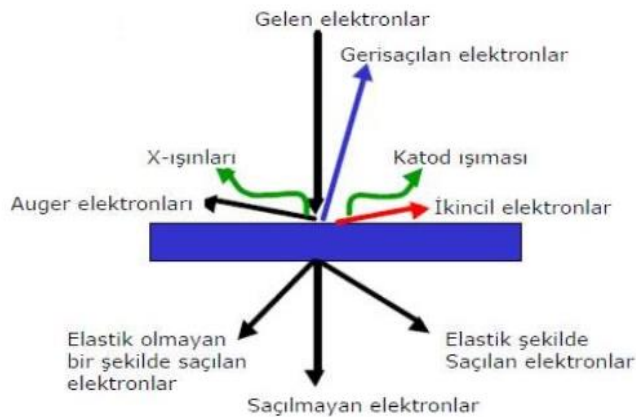


Şekil 2.30. farklı TGA cihazı tasarımlarının şematik gösterimi.

2.8.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), nanometreden mikrometre ölçeğine kadar, heterojen organik ve inorganik malzemelerin gözlem ve karakterizasyonuna izin verir. SEM'in popülaritesi, çok çeşitli malzemelerin yüzeylerinin üç boyutlu görüntülerini elde etme yeteneğinden kaynaklanmaktadır. SEM'in başlıca kullanımı 10-10,000 x büyütme aralığında topografik görüntüler elde etmek olsa da, birçok amaçla yaygın olarak kullanılmaktadır.

SEM'de incelenecek alan ya da analiz edilecek mikrohacim, ince bir odaklanmış elektron ışını ile ışınlanır. Elektron ışınının örnek ile etkileşiminden üretilen sinyal tipleri, ikincil elektronları, geri saçılan elektronları, karakteristik x ışınlarını ve çeşitli enerjilerin diğer fotonlarını içerir. Bu sinyaller, numunedeki spesifik emisyon hacimlerinden elde edilir ve numunenin birçok özelliğini (yüzey topografisi, kristalografi, kompozisyon, vb.) incelemek için kullanılabilir.



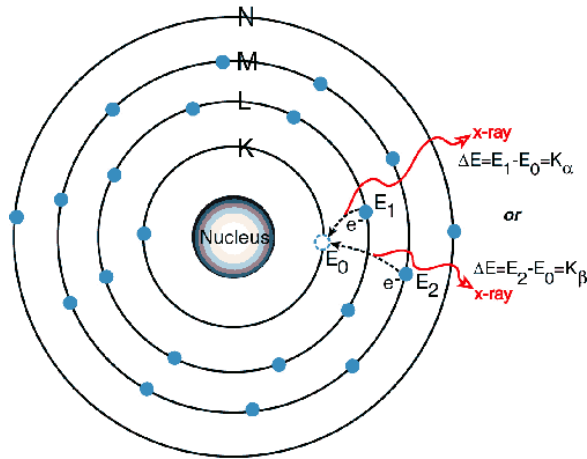
Şekil 2.31. SEM çalışma prensibi.

En büyük ilgiye sahip olan görüntüleme sinyalleri, ikincil ve geri saçılmış elektronlardır çünkü bunlar, esas olarak yüzey topografisindeki farklılıkların bir

sonucu olarak değişir. Işının enerjisinin belirli seçimleri için ışın çarpma alanının yakınında çok küçük bir hacimle sınırlı olan ikincil elektron emisyonu, görüntülerin odaklanmış elektron ışınının büyüklüğüne yaklaşan bir çözünürlükte elde edilmesine izin verir. Görüntülerin üç boyutlu görünümü, taramalı elektron mikroskopunun geniş alan derinliği ve ikincil ve geri saçılan elektron kontrastının gölge giderme etkisine bağlıdır [91].

2.8.5. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi (EDX)

Enerji Dağılımlı X-ışını spektroskopisi, örneklerin yapısındaki elementlerin belirlenmesi veya kimyasal yapılarının aydınlatılması amacıyla kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte atom yapısından koparılan ikincil elektronlar sonucu oluşan yörüngedeki boşluklar, kararlı hale gelebilmek için doldurması gerekmektedir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: K yörüngesinde olan bir elektron koparıldığında, meydana gelen boşluk L veya M yörüngelerinden bir elektron tarafından doldurulmak durumundadır. Bu en uygun elektron tarafından gerçekleştirilir. Yörüngelerin farklı enerji düzeylerine sahip olmalarından dolayı fazla enerji X-ışını olarak açığa çıkmaktadır. Bu doğrultuda, her bir X-ışınında karakteristik bir bilgi sağlanmaktadır. Bu durumun her yörünge veya yapının kendisine özgü olması sebebiyle element tespiti ve yapıların aydınlatılması yapılabilmektedir. X ışınları ile 3000 nm'ye kadar analiz yapılabilmektedir [91].

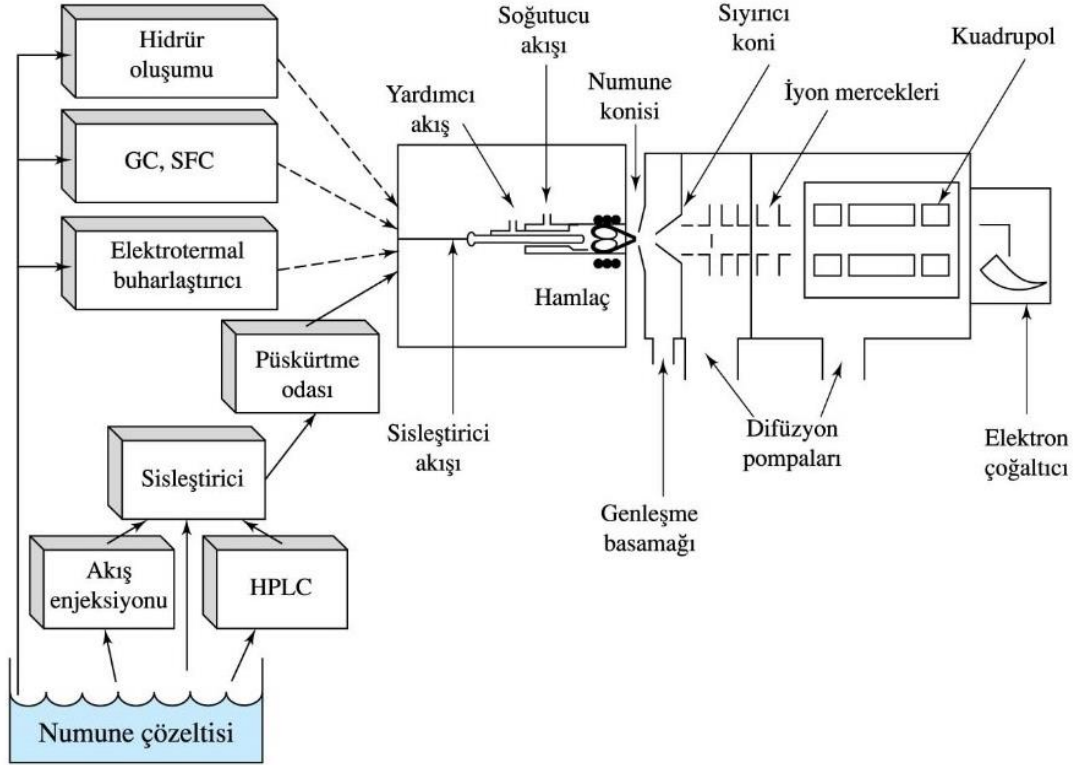


Şekil 2.32. X-ışını meydana gelişi.

2.8.6. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS)

1980'lerin başından beri ICP-MS, elementlerin çoğu için düşük tespit limitleri, yüksek seçicilik derecesi ve makul derecede iyi hassasiyet ve doğruluktan dolayı, element analizi için en önemli tekniklerden biri haline gelmiştir. Meşale (torch), bir atomizer ve iyonlaştırıcı görevi görür. Çözeltiler için örnek girişi geleneksel veya ultrasonik bir nebülizatör ile gerçekleştirilir. Katı maddeler için kıvılcım veya lazer ablasyonu veya kızdırma deşarjı gibi diğer örnek giriş tekniklerinden biri kullanılır. Bu cihazlarda, geleneksel bir ICP meşalesinden üretilen pozitif metal iyonları, genellikle bir kuadropol olan bir kütle analizörüne bağlanan farklı şekilde pompalanmış bir arayüz üzerinden örneklenir. Bu şekilde üretilen, geleneksel ICP optik spektrumlara kıyasla oldukça basit olan spektrumlar, mevcut her bir element için basit bir izotop piklerinden oluşur. Bu spektrumlar, örnekte bulunan elementleri tanımlamak ve niceliksel saptamaları için kullanılır. Genellikle, nicel analizler, analit için iyon sayısının bir dahili standart için sayma oranının konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak çizildiği kalibrasyon eğrilerine dayanır. Analizler ayrıca izotop seyreltme tekniği ile gerçekleştirilebilir.

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



Şekil 2.33. ICP-MS şematik gösterimi.

Bir ICP torcuna sahip tipik ticari atomik kütle spektrometreleri için performans özellikleri, 3 ila 300 arasında bir kütle aralığı, kütle/ yük (m/z) ile farklı iyonları ayırabilme kabiliyeti ve altı büyüklükte bir dinamik aralığı kapsamaktadır. Periyodik tablodaki elementlerin % 90'ından fazlası ICP-MS tarafından analiz edilebilir. Her element için 10 sn'lik ölçüm süreleri, çoğu element için 0.1 ila 10 ppb aralığında tespit limitleri mevcuttur. Kalibrasyon eğrilerinin orta bölgelerindeki derişimler için % 2 ila % 4 arasındaki bağıl standart sapmalar rapor edilmiştir [92].

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Tezde Kullanılan Kimyasallar

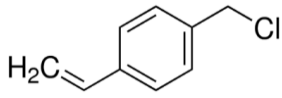
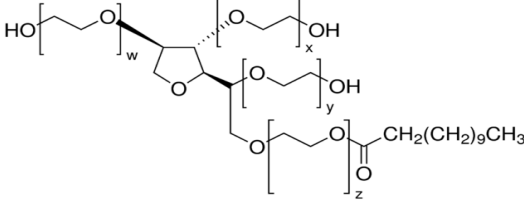
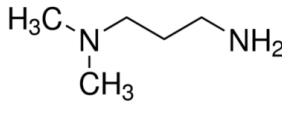
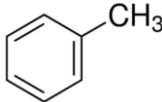
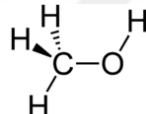
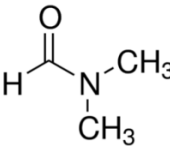
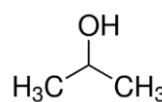
Polimerik tabanlı adsorbent malzeme geliştirmek için kullanılan gövde polimer polietilen kaplı polipropilen (PE/PP) dokumasız kumaş, Kurashiki Seni Kako Co.(Japonya)'dan tedarik edilmiştir. Aşı polimerizasyonunda kullanılan 4-(klorometil) stiren (CMS) ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$) monomeri, inhibitörün uzaklaştırılması işleminde kullanılan bazik alüminyum oksit (Al_2O_3) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir.

Polimer çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan Toluen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), emülsiyon çözeltileri denemelerinde yüzey aktif madde olarak kullanılan Tween20 (polietilen glikol sorbitan monolaurat), aşı polimerizasyonu sonrası yıkama işlemlerinde kullanılan N,N-dimetilformamid (DMF) ($-\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$), metanol (CH_3OH), 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından satın alınmıştır.

Modifikasyon işlemlerinde kullanılan 3-(Dimetilamino)-1-propilamin (DMAPA) ($(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından satın alınmıştır.

As (V) ve As(III) çözeltisi hazırlanmasında sodyum arsenat dibazik heptahidrat ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) tuzu ve sodyum (meta) arsenit (NaAsO_2) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Se(VI) çözeltisi hazırlanmasında kullanılan sodyum selenat (Na_2SeO_4) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Ortak iyon ve iyonik 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 tedarik edilmiştir. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflığa sahiptir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve moleküler yapıları.

Kullanılan Kimyasal	Kullanılan Kimyasalın Yapısı
CMS	
Tween20	
DMAPA	
Toluen	
Methanol	
DMF	
2-Propanol	

3.2. PE/PP Dokumasız Kumaşlara Radyasyon İle Başlatılan Aşı Polimerizasyonu Yöntemi Kullanılarak CMS Aşılınması

Bu tez çalışması kapsamında radyasyon ile başlatılan aşı polimerizasyonu yöntemi kullanılarak 3-(Dimetilamino)-1-propilamin ile modifiye edilmiş 4-(klorometil) stiren aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların hazırlanması ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılantmış dokumasız kumaşların hazırlanması iki aşamada gerçekleştirilmiştir;

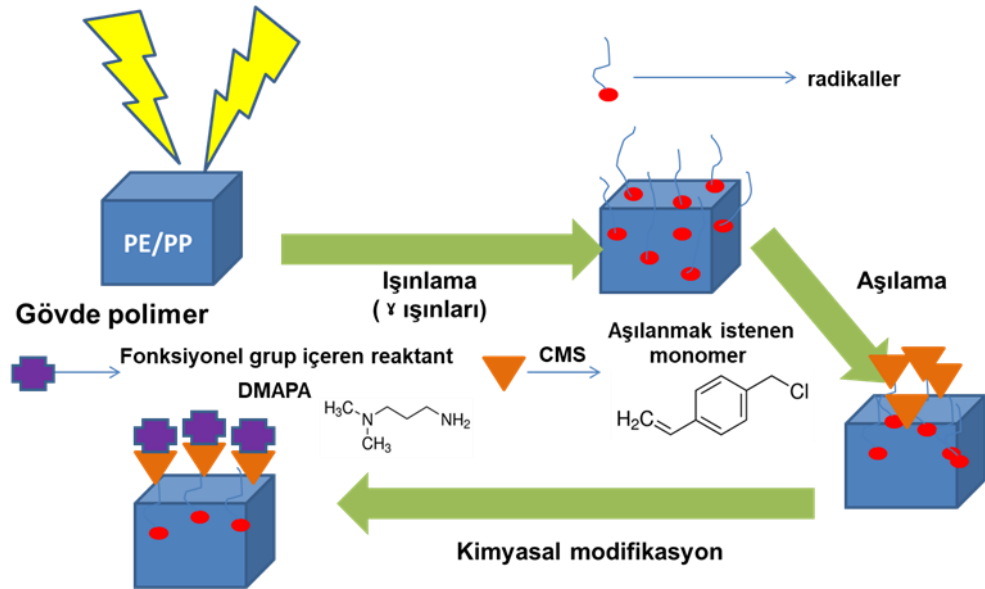
1. TAEK SANAEM Gama ışınlama tesisindeki deneysel ışınlama laboratuvarında bulunan “İzotop” marka, “Ob-Servo Sanguis Co-60 Research Irradiator” model gama kaynağı ile PE/PP dokumasız kumaşlar ile birlikte toluen ile hazırlanan farklı derişimlerdeki CMS çözeltileri 10 kGy gama ışınlamasına maruz bırakılarak (birlikte ışınlama yöntemi) aşı polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı derişimlerde hazırlanan CMS emülsiyon çözeltileri de 10 kGy gama ışınlamasına maruz bırakılarak (birlikte ışınlama yöntemi) emülsiyon ortamında aşı polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca 10 kGy ön-ışınlamaya maruz bırakılan PE/PP dokumasız kumaşlar, azot atmosferinde PE kilitli poşetlerin içine konularak ışınlantmış ve ışınlama ortamından alınarak kuru buz sıcaklığında muhafaza edilmiştir. Ön ışınlanan kumaşların aşılama çalışmaları, organik çözücü, toluen ile hazırlanan CMS çözeltileri ve sulu ortamda hazırlanan CMS emülsiyon çözeltileri ile yedi farklı derişimde gerçekleştirilmiştir.

2. CMS ile aşılantanan PE/PP dokumasız kumaşların daha sonra DMAPA ile belirlenmiş olan şartlarda modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. İzotop” marka, “Ob-Servo Sanguis Co-60 Research Irradiator” model gama kaynağı.



Şekil 3.2. Radyasyonla başlatılan aşı polimerizasyonu yöntemi kullanılarak CMS aşılanmış DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların hazırlanması.

CMS çözeltileri hazırlanmadan önce monomer, içinde ihtiva eden inhibitörün uzaklaştırılması için bazik alümina (Al₂O₃) kolondan geçirilmiştir. Daha sonra elde edilen inhibitör uzaklaştırılmış CMS monomeri kullanılarak farklı derişimlerde (%10-%70 (w/w)) CMS çözeltileri ve CMS emülsiyon çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin içersine PE/PP dokumasız kumaşlar tartılarak konulmuş ve kapların kapakları kapatılarak azot gazı geçirilmiştir. Bu örnekler gama ışınlama cihazına yerleştirilerek 10 kGy gama radyasyonuna maruz bırakılarak aşı polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Emülsiyon çözeltileri hazırlanmasında toplam hacmin %0,5'i olacak şekilde yüzey aktif madde, Tween 20, eklenmiştir. Ön ışınlama çalışmalarında aşılama reaksiyon süresi olarak 24 saat, reaksiyon sıcaklığı olarak 40°C seçilmiştir. Farklı şartlarda gerçekleştirilen aşı polimerizasyonu sonucunda elde edilen aşılama dereceleri Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

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

Eşitlikteki, m₀ ve m₁ sırasıyla PE/PP dokumasız kumaşın ve CMS aşılanmış PE/PP dokumasız kumaşın kuru ağırlıklarıdır.

3.3. CMS Aşılanmış Kumaşların 3-(Dimetilamino)-1-propilamin ile Modifiye Edilmesi

Bundan sonraki tüm deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere büyük ölçekli PE/PP dokumasız kumaşlar, aşılama çalışmalarının sonuçlarına dayanılarak belirlenen optimum aşılama koşullarında aşılanmıştır. CMS aşılanmış PE/PP dokumasız kumaşa, toksik ve ağır metal iyonlarına karşı adsorbent özelliği kazandırmak amacıyla, 3-(dimetilamino)-1-propilamin ile modifikasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve CMS aşılanmış PE/PP dokumasız kumaş yapısındaki klor grubu ile aminli bileşiklerin yer değiştirerek yapıya dahil olması sağlanmıştır. Modifikasyon işlemi daha önce grubumuz tarafından yapılan modifikasyon çalışmalarına dayanarak % 30 DMAPA (w/w) , %50 DMAPA (w/w), %70 DMAPA (w/w) olacak şekilde üç farklı derişimde, çözücü olarak 2-propanol kullanılarak gerçekleştirilmiştir [93]. Reaksiyon süresi olarak 24 saat ve reaksiyon sıcaklığı olarak 70°C belirlenmiştir. Modifikasyon çalışmaları sonrasında dönüşüm hesaplaması Eşitlik 3.2'ye göre yapılmıştır;

$$\text{mmol DMAPA/g polimer} = (\text{mol DMAPA} / \text{g aşıl原因mış kumaş}) \times 1000 \quad (3.2)$$

3.4. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılacak Arsenik ve Selenyum Örneklerinin Hazırlanması

Arsenik ve Selenyum adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılmak üzere, (0,055 µS/cm) TKA marka Smart 2 Pure model saf su cihazından temin edilen ultra saf su ile 500 ppm As(V), 500 ppm As(III) ve 500 ppm Se(VI) stok çözeltileri hazırlanmıştır. Farklı derişimlerde seyreltilen çözeltilerin pH ayarlamaları Thermo Scientific Orion 3 Star Benchtop model pH metre ile yapılmıştır. pH ayarlamalarında asit olarak seyreltik HCl ve baz olarak seyreltik NaOH kullanılmıştır.

3.5. DMAPA ile Modifiye Edilen CMS Aşıl原因mış PE/PP Dokumasız Kumaşların As(V), As(III) ve Se(VI) Adsorpsiyonu

3.5.1. As(V), As(III) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşın As(V), As(III) ve Se(VI) iyonları adsorpsiyonuna pH'ın etkisi çalışmaları, 10 mg modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaş kullanılarak, 30 mL hacimde 10 ppm As(V), As(III) ve Se(VI) çözeltileri ile pH 2,00-8,00 arasında gerçekleştirilmiştir. Deneyler, orbital çalkalamalı karıştırıcı içinde 200 rpm çalkalama hızında ve 25°C'de gerçekleştirilmiştir. pH taraması deneyi sonucunda tutunan As(V), As(III) ve Se(VI) miktarı, çözeltide kalan arsenik ve selenyum miktarının ICP-MS cihazı ile tayin edilmesi sonucunda elde edilmiştir. DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşın As(V), As(III) ve Se(VI) adsorpsiyon miktarı (mg/g) Eşitlik 3.3'e göre hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (3.3)$$

q_e = Adsorplanan madde miktarı (mg/g)

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

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

V = Çözelti hacmi (L)

m = Adsorbent kütlesi (g)

3.5.2. As (V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği

As(V) ve Se(VI) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, 50 mg modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaş kullanılarak, 100 mL hacimde 10 ppm As(V) ve Se(VI) çözeltisi ile optimum pH değeri olan pH 4,00'te gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışma verileri, 0 - 360 dakika arasında belirlenmiş zaman aralıklarında örnek alınarak elde edilmiştir. Deneyler, orbital çalkalamalı karıştırıcı içinde 200 rpm çalkalama hızı ve arsenik için üç farklı sıcaklıkta (25°C, 35°C ve 45°C), selenyum için 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Çözeltiden farklı zaman aralıklarında örnekler alınmış ve ICP-MS cihazı ile As(V) ve Se(VI) miktarı tayin edilmiştir. DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların As(V) ve Se(VI) adsorpsiyon miktarı (mg/g) Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların As(V) ve Se(VI) iyonları için yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiği denklemi Eşitlik 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.4)$$

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t = t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 = Yalancı birinci derece hız sabiti

t = Süre, dakika.

PE/PP dokumasız kumaşların As(V) ve Se(VI) iyonları için yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği denklemi Eşitlik 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (3.5)$$

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t = t anındaki adsorplanan madde miktarı

k_2 = Yalancı ikinci derece hız sabiti

t = Süre, dakika.

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

As(V) Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisinin incelenmesi amacıyla, stok çözeltiden seyreltilerek 1, 10, 50, 100 ve 250 ppm As(V) Se(VI) çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden 30 mL alınarak pH 4,00'e ayarlanmış ve 10 mg DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşlar kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneyler, orbital çalkalamalı karıştırıcı içinde 24 saat boyunca 200 rpm çalkalama hızında arsenik için üç farklı sıcaklıkta (25°C, 35°C ve 45°C) ve selenyum için 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra çözeltide kalan arsenik ve selenyum miktarı ICP-MS cihazı kullanılarak tayin edilmiştir.

DMAPA modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların As(V) ve Se(VI) iyonları için Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi Eşitlik 3.6'ya göre hesaplanmıştır;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.6)$$

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

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m = Maksimum adsorpsiyon miktarı (mg/g)

K_L = Langmuir Sabiti

DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların As(V) ve Se(VI) iyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi denklemi Eşitlik 3.7'ye göre hesaplanmıştır;

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

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

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

n = Sabit

K_f = Freundlich sabiti.

3.5.4. As(V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Girişim Yapan Anyonların incelenmesi

Girişim yapabilmesi muhtemel olarak görülen anyon iyonları için Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ve NO_3^- iyonları seçilmiştir.

1000 ppm NO_3^- çözeltisi, sodyum nitrat tuzu kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan NO_3^- çözeltisinden ve ayrı ayrı stok As(V), Se(VI) çözeltisinden gerekli miktarlarda eklenerek, içerisinde 100 ppm NO_3^- - 10 ppm As(V) ve 100 ppm NO_3^- - 10 Se(VI) iyonu olan çözeltileri hazırlanmıştır. 10 mg DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılı PE/PP dokumasız kumaşlar, 30 mL çözelti içine konularak pH 4,00'te 25°C'da ve 200 rpm çalkalama hızında, orbital çalkalamalı karıştırıcı içinde 24 saat süre ile nitrat girişim çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

1000 ppm Cl^- çözeltisi, sodyum klorür tuzu kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan Cl^- çözeltisinden ve ayrı ayrı stok As(V), Se(VI) çözeltisinden gerekli miktarlarda eklenerek, içerisinde 100 ppm Cl^- - 10 ppm As(V) ve 100 ppm Cl^- - 10 ppm Se(VI) iyonu olan çözeltileri hazırlanmıştır. 10 mg DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılı PE/PP dokumasız kumaşlar, 30 mL çözelti içine konularak pH 4,00'te 25°C ve 200 rpm çalkalama hızında, orbital çalkalamalı karıştırıcı içinde 24 saat süre ile klorür girişim çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

1000 ppm SO_4^{2-} çözeltisi, sodyum sülfat tuzu kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan SO_4^{2-} çözeltisinden ve ayrı ayrı stok As(V), Se(VI) çözeltisinden gerekli miktarlar eklenerek, içerisinde 100 ppm SO_4^{2-} - 10 ppm As(V) ve 100 ppm SO_4^{2-} - 10 ppm Se(VI) iyonu olan çözeltileri hazırlanmıştır. 30 mL çözelti ile 10 mg DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılı PE/PP dokumasız kumaş kullanılarak pH 4,00'te 25°C ve 200 rpm çalkalama hızında, orbital çalkalamalı karıştırıcı içinde 24 saat süre ile sülfat girişim çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

1000 ppm PO_4^{3-} çözeltisi, sodyum fosfat dodekahidrat tuzu kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan PO_4^{3-} çözeltisinden ve ayrı ayrı stok As(V),Se(VI) çözeltisinden gerekli miktarlar eklenerek, içerisinde 100 ppm PO_4^{3-} -10 ppm As(V) ve Se(VI) derişimli çözeltileri hazırlanmıştır. 30 mL çözelti ile 10 mg DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılı PE/PP dokumasız kumaş kullanılarak pH 4,00'te 25°C ve 200 rpm çalkalama hızında, orbital çalkalamalı karıştırıcı içinde 24 saat süre ile fosfat girişim çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

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

3.5.5. As(V) ve Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisinin incelenmesi

Hazırlanan DAMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların As(V) ve Se(VI) iyonlarına iyonik şiddet etkisinin araştırılması için ilk öncelikle sodyum klorür tuzundan 1 M NaCl stok çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti kullanılarak her birinde ayrı ayrı 10ppm As(V) ve 10ppm Se(VI) olacak şekilde 0,1 M; 0,01 M ve 0,001 M NaCl çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden 30 mL alınarak, 10 mg kumaş kullanılarak pH 4,00'te 25°C ve 200 rpm çalkalama hızında, orbital çalkalamalı karıştırıcı içinde 24 saat süre ile iyonik şiddet etkisi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çözeltide kalan arsenik ve selenyum miktarı ICP-MS cihazı ile tayin edilmiştir.

3.5.6. As (V) ve Se(VI) İyonlarının Desorpsiyon Çalışmaları

10 ppm derişimli As(V) çözeltisi kullanılarak adsorpsiyonu gerçekleştirilen modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların adsorpsiyon miktarı tayin edildikten sonra 30 mL, % 3 HNO₃ çözeltisi ile desorbe edilerek desorpsiyon miktarları incelenmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, çevre suları ve endüstriyel atık sulardan arsenik ve selenyum iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmak amacıyla amin grupları içeren polietilen kaplı polipropilen dokumasız kumaşlar, radyasyon ile başlatılan aş polimerizasyonu tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Gövde polimer olarak polietilen kaplı polipropilen dokumasız kumaşlar kullanılmıştır. 4-(klorometil) stiren monomeri radyasyon ile başlatılan aş polimerizasyonu tekniği kullanılarak dokumasız kumaşa aşlanmıştır. Daha sonra arsenik ve selenyum iyonlarını adsorplamak için amin gruplarıyla modifiye edilmiştir. Gövde polimeri olarak PE/PP dokumasız kumaş kullanılması hem ucuz olması hem de kullanım kolaylığı nedeniyle çok büyük avantaj sağlamaktadır.

4.1. PE/PP Dokumasız Kumaşlara Radyasyon ile Başlatılan Aş Polimerizasyonu Tekniği Kullanılarak CMS Aşlanması

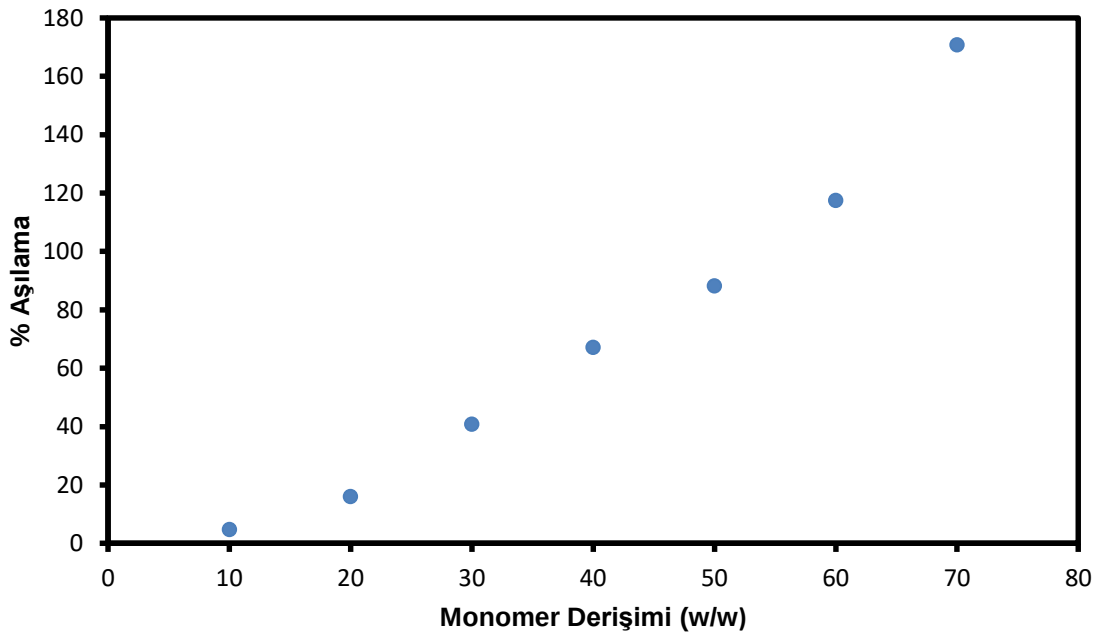
PE/PP dokumasız kumaşlara radyasyon ile başlatılan aş polimerizasyonu tekniği kullanılarak CMS aşlanması, TAEK SANAEM Gama ışınlama tesisindeki deneysel ışınlama laboratuvarında bulunan “İzotop” marka, “Ob-Servo Sanguis Co-60 Research Irradiator” model gama kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Işınlama dozu olarak 10 kGy seçilmiştir. Gama ışınlama cihazının doz hızı 1,481 kGy/saattir.

Aşlanmış kumaşların hazırlanmasında, birlikte ışınlama ile aşılama ve ön-ışınlama ile aşılama olmak üzere iki yöntem kullanılmıştır. Birlikte ışınlama ile aşılama tolüen ile hazırlanan %10-%70 (w/w) CMS derişimlerinde hazırlanan çözeltiler küçük cam şişelere yerleştirilip içlerine PE/PP dokumasız kumaş parçaları tartılarak eklenmiştir. Daha sonra kapakları kapatıp azot gazı geçirilerek inert hale getirilmişlerdir. Benzer şekilde CMS emülsiyon çözeltileri aynı CMS derişimlerinde, su ve yüzey aktif madde kullanılarak hazırlanmışlardır. Emülsiyon çözeltilerinin hazırlanmasında, tolüen ile hazırlanan çözeltilerden farklı olarak, her bir örnek 15 dk boyunca homojenizatör ile homojen hale getirilmiştir. Bu işlem sonrası çözeltilere PE/PP dokumasız kumaş örnekler yerleştirilerek ve kapakları kapatılarak 20 dk azot gazı geçirilerek inert hale getirilmiştir.

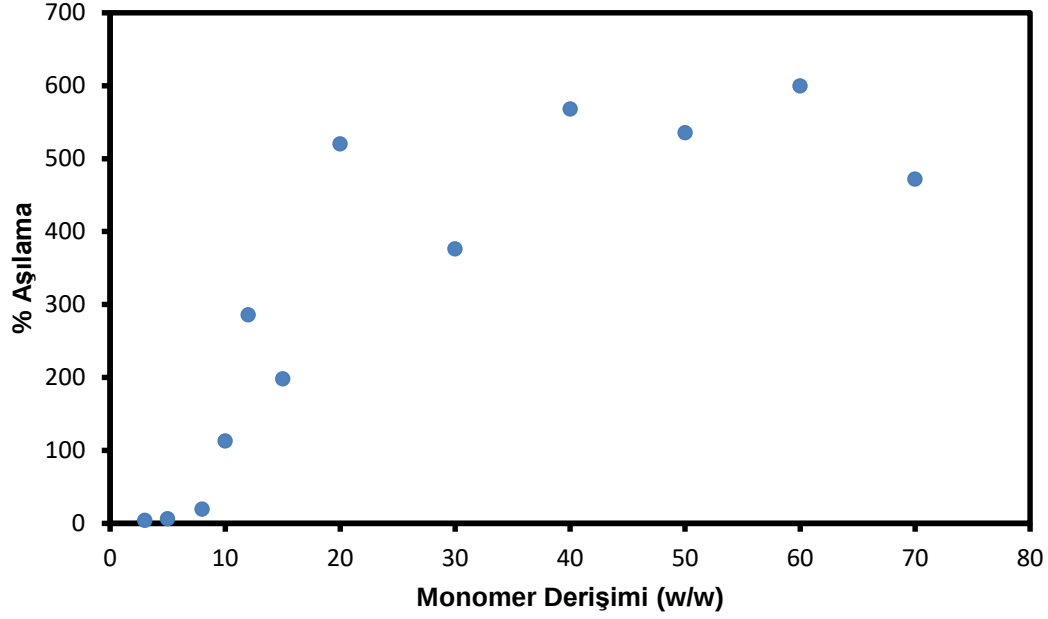
Diğer yöntem olan ön-ışınlama ile aşılama ise azot gazı geçirilerek kilitli poşetlere yerleştirilen, PE/PP dokumasız kumaşlar 10 kGy ışınlanmış ve ışınlama işleminden sonra kuru buz sıcaklığında muhafaza edilerek, tolüen ile hazırlanan

CMS çözeltileri ve CMS emülsiyon çözeltileri ile laboratuvarında 40 °C’ deki yağ banyosunda aşılama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Birlikte ışınlama çalışmaları sonucunda elde edilen aşılama derecesinin monomer derişimi ile değişimine ait grafikler Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir. Toluene kullanılarak hazırlanan CMS çözeltileri içinde aşılama derecesinin monomer derişimi ile doğru orantılı olarak arttığı ve en yüksek derişim olan %70 monomer derişimde %170 aşılama derecesine ulaşıldığı görülmüştür. Aynı şekilde emülsiyon çözeltilerinde suyun radyoliz ürünlerinin aşılama olumlu etkisi dolayısıyla çok yüksek aşılama derecelerine ulaşıldığı Şekil 4.2’de görülmektedir. Yapılan bu çalışmalar sonucunda birlikte ışınlama ile 10 kGy ışınlama dozunda, bu çalışma için uygun olan en iyi aşılama derecelerinin toluen ile hazırlanan CMS çözeltilerinde elde edildiği görülmüştür. Aynı şartlarda gerçekleştirilen CMS emülsiyonlarında ise yüksek aşılama derecesinde kumaşlar elde edilmiş ve kumaşların esnekliğini kaybettiği ve homojen aşılama olmadığı gözlenmiştir.

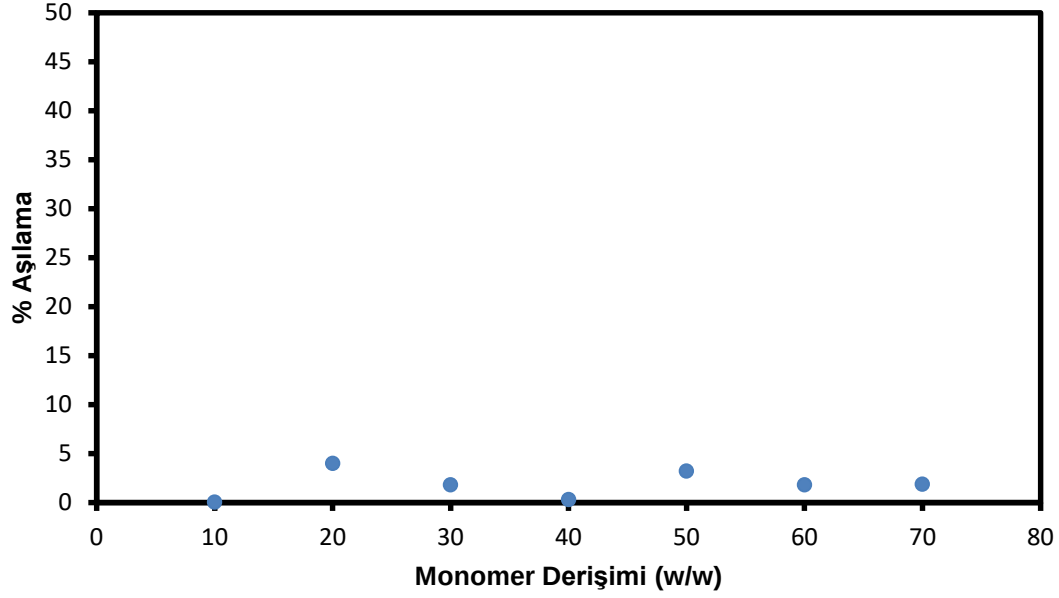


Şekil 4.1. Aşılama derecesinin monomer derişimi ile değişimi; 10 kGy ışınlama dozu, birlikte ışınlama, çözücü: toluen.

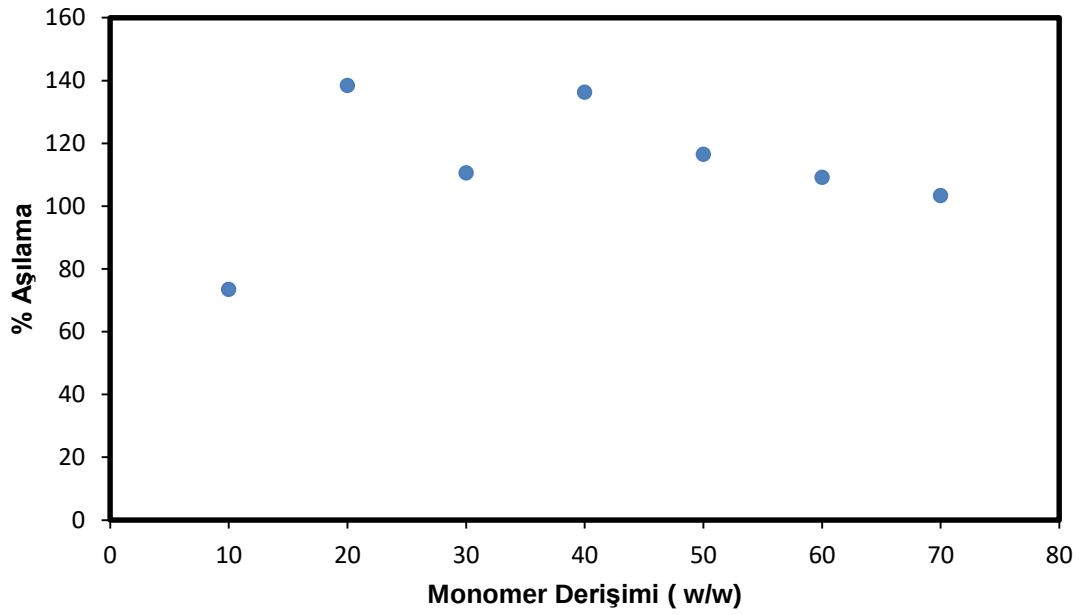


Şekil 4.2. Aşılama derecesinin monomer derişimi ile değişimi; 10 kGy ışınlama dozu, birlikte ışınlama, çözücü: su ve Tween20.

Ön ışınlama ile gerçekleştirilen aşılama çalışmaları sonucunda, toluen ile hazırlanan CMS çözeltilerinde aşılama yüzdesi çok düşük olarak elde edilmiştir ve buna ait grafik Şekil 4.3’de verilmiştir. Ön ışınlama ile CMS emülsiyon çözeltilerinde gerçekleştirilen aşılamalara ait aşılama derecesinin monomer derişimi ile değişimini gösteren grafikler Şekil 4.4’de verilmiştir. Aşılama sonucunda, %140 aşılama derecelerine ulaşılmış fakat kumaş yüzeyinde homojen olmayan aşılamlar olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.3. Aşılama derecesinin monomer derişimi ile değişimi; 10 kGy ışınlama dozu, ön ışınlama, çözücü: toluen.



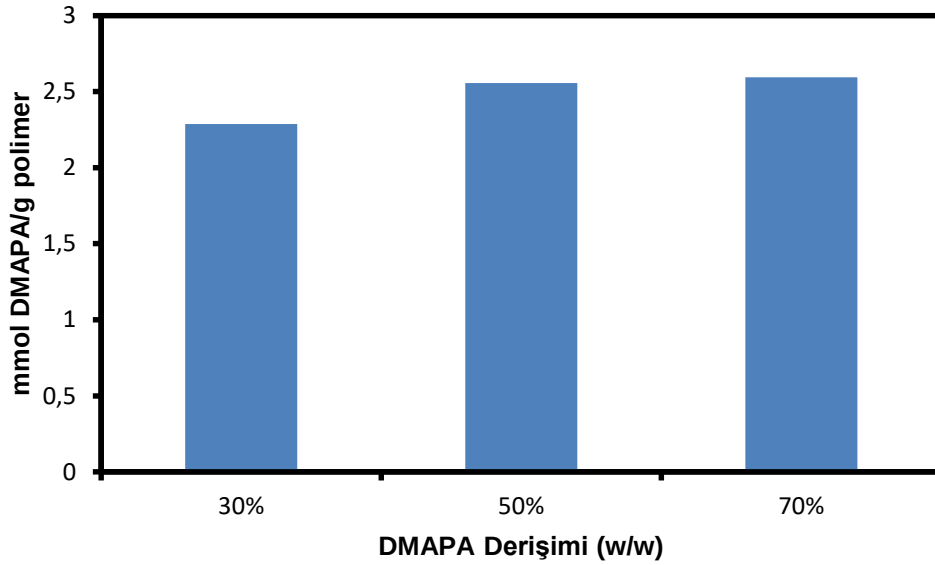
Şekil 4.4. Aşılama derecesinin monomer derişimi ile değişimi; 10 kGy ışınlama dozu, ön ışınlama, çözücü: su ve Tween20.

Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde birlikte ışınlama ile aşılama yöntemi ile 10 kGy ışınlanmış ve organik çözücü toluen kullanılarak hazırlanmış CMS

çözeltilerinden elde edilen aşılانmış PE/PP dokumasız kumaşların ilerleyen çalışmalarda kullanılmasına karar verilmiştir. Optimum aşılama koşulları olarak, 10 kGy ışınlama dozunda, toluen'nin çözücü olarak kullanıldığı %70(w/w) CMS monomer derişimi seçilmiştir. Büyük kumaş ışınlama çalışmaları sonucunda %130 aşılama elde edilmiştir.

4.2. CMS Aşılانmış Kumaşların 3-(Dimetilamino)-1-propilamin ile Modifikasyonu

Aşılama şartlarının belirlenmesinden sonra modifikasyonda kullanılacak olan DMAPA için uygun reaktif derişimi ve çözücü seçimi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İlk olarak CMS aşılانmış PE/PP dokumasız kumaşlara 3 farklı derişim değerinde %30 DMAPA / %70 IPA, %50 DMAPA / % 50 IPA, % 70 DMAPA /% 30 IPA ile 3-(dimetilamino)-1-propilamin ile modifikasyon denemeleri yapılmıştır.

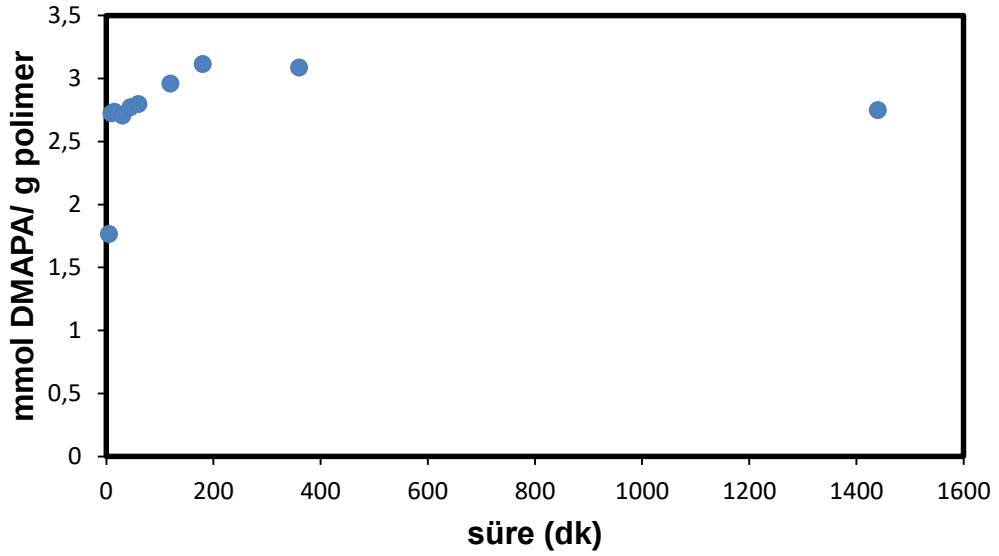


Şekil 4.5. CMS Aşılانmış PE/PP Dokumasız Kumaşların DMAPA ile Modifikasyonu.

DMAPA modifikasyon çalışlarında çözücü olarak 2-propanol kullanılmıştır. Modifikasyon deneyleri 70°C yağ banyosunda 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5'den görüldüğü gibi yapılan çalışmaları sonucunda en yüksek modifikasyon miktarı % 70 DMAPA / % 30 IPA derişimli modifikasyon çözeltisi ile elde edilmiştir.

% 70 DMAPA / %30 IPA derişimli çözelti ile yapılan modifikasyon çalışmasının kinetik incelemesi Şekil 4.6' da gösterilmektedir. Grafikte görüldüğü gibi DMAPA

modifikasyonu ilk 10 dakikada yaklaşık dönüşümünün %90'lık kısmına ulaşmakta yani çok hızlı bir şekilde reaksiyon gerçekleşmektedir. 24 saat sonunda % 100 (2,75 mmol DMAPA/g polimer) dönüşüm gerçekleştiği hesaplanmıştır. Büyük kumaş modifikasyon çalışmaları sonucunda %90 (2,50 mmol DMAPA/g polimer) dönüşüm gerçekleştiği hesaplanmıştır. CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların yapısındaki klor ile amin gruplu reaktifin yer değiştirmesi ayrıca karakterizasyon yöntemleri ile de ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.



Şekil 4.6. CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşın DMAPA ile modifikasyon kinetiği.

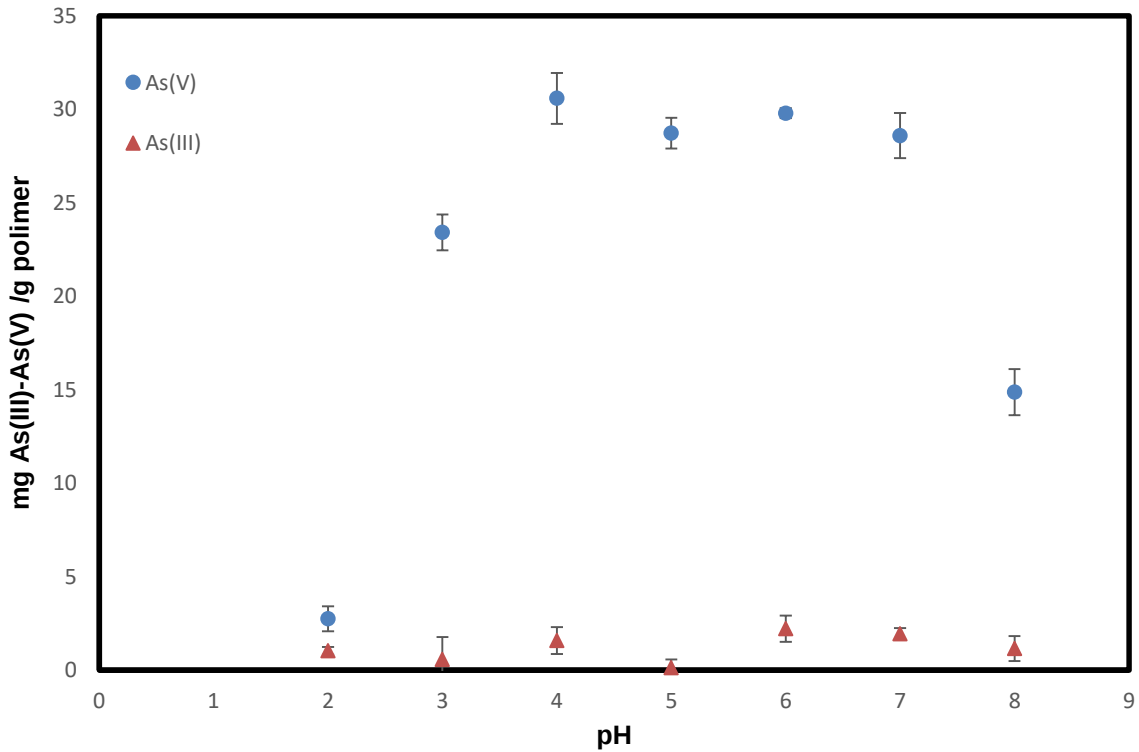
4.3. DMAPA ile Modifiye Edilmiş CMS Aşılınmış PE/PP Dokumasız Kumaşların As(V) Adsorpsiyonu

DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların As(V) adsorpsiyon çalışmaları pH etkisi, adsorpsiyon kinetiği, As(V) başlangıç derişiminin etkisi, ortak iyon etkisi, iyonik şiddet etkisi ve desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. As(V) ve As(III) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında arsenik türleştirmesinin yapılabilirliğini değerlendirmek üzere hem As(V) hem de As(III) kullanılarak iki farklı yükseltgenme basamağında arsenik türü ile pH adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşın As(V) ve As(III) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi 2,00 – 8,00 aralığında

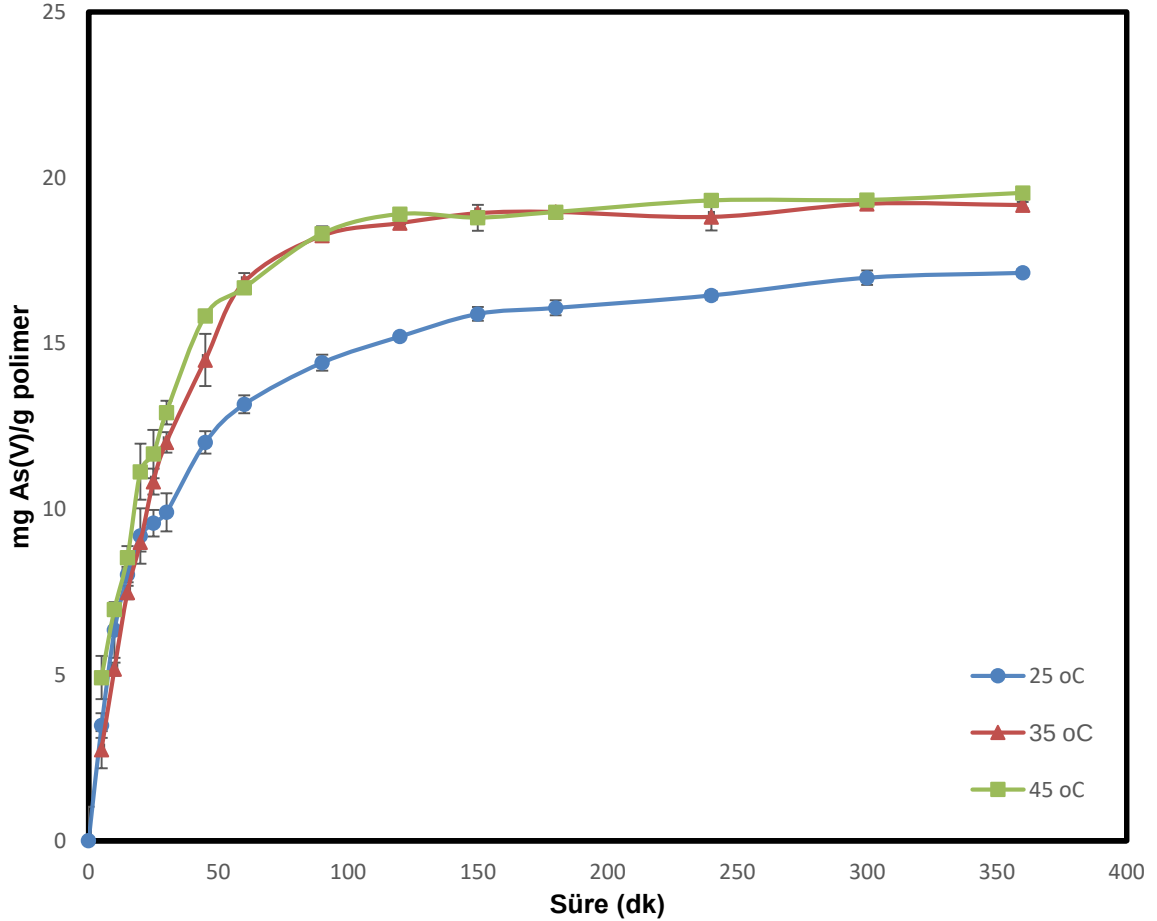
çalışılmıştır. Şekil 4.7.'de verilen grafik verilerine göre As(V) adsorpsiyonu için en yüksek tutunma pH 4,00'te 30,57 mg As(V)/g polimer olarak görülürken As(III) adsorpsiyonunun çok düşük değerlerde olduğu yaklaşık 2 mg As(III)/g polimer değerlerinde olduğu görülmüştür. As(V) adsorpsiyonunda pH 4,00'den sonra adsorpsiyon miktarlarında azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların pH 4,00'te pozitif yükle yüklenerek oksi anyon formunda olan As(V) iyonlarını elektrostatik etkileşimle adsorplamasıdır. pH değerinde bazik bölgeye geçilmesi ile birlikte ortamdaki hidroksit iyonu miktarı artmakta ve deprotonlanma meydana gelmektedir ve dolayısıyla çözeltideki As(V) iyonlarının adsorpsiyonunun azalmasına sebep olmaktadır. Bu durum literatür ile de uyum sağlamaktadır [82, 83, 94]. Bundan sonraki adsorpsiyon çalışmalarına As(V) ile devam edilmiştir. Optimum pH değeri en yüksek adsorpsiyon miktarının gözlemlendiği pH 4,00 olarak seçilmiştir.



Şekil 4.7. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılansız PE/PP dokumasız kumaşın As(V) ve As(III) iyonları adsorpsiyonuna pH'ın etkisi. As(V), As(III) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 30 ml, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

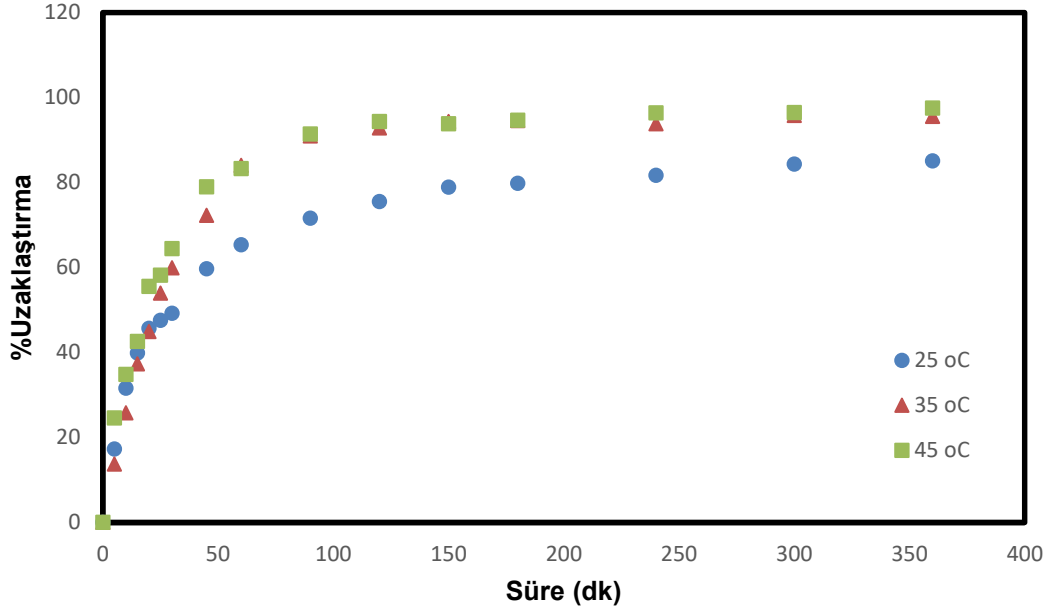
4.3.2. As (V) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği

DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşlar kullanılarak As(V) adsorpsiyonuna, adsorpsiyon süresinin etkisi incelenmek üzere üç farklı sıcaklıkta (25°C, 35°C ve 45°C) 0-360 dakika arasında belirlenen sürelerde deney ortamından örnekler alınarak ICP-MS cihazı ile tayin edilmiştir. Şekil 4.8'den görüldüğü üzere, 10 ppm As(V) çözeltisi ile yapılan çalışmalarda 150 dakikadan itibaren denge adsorpsiyon değerine ulaşılmaya başlandığı gözlenmiştir ve 360 dakika sonunda denge adsorpsiyon değerine ulaşılmıştır. 25°C, As(V) çözeltisi ile gerçekleştirilen deney sonucunda dengedeki As(V) adsorpsiyon miktarı 17,12 mg As (V)/g polimer olarak tespit edilirken, 35°C ile 25°C arasında adsorpsiyon miktarı yaklaşık olarak 2 mg bir artış göstermiştir, 45°C ile 35°C'deki adsorpsiyon miktarları ise yaklaşık olarak aynı, 20 mg As(V) /g polimer olarak bulunmuştur.



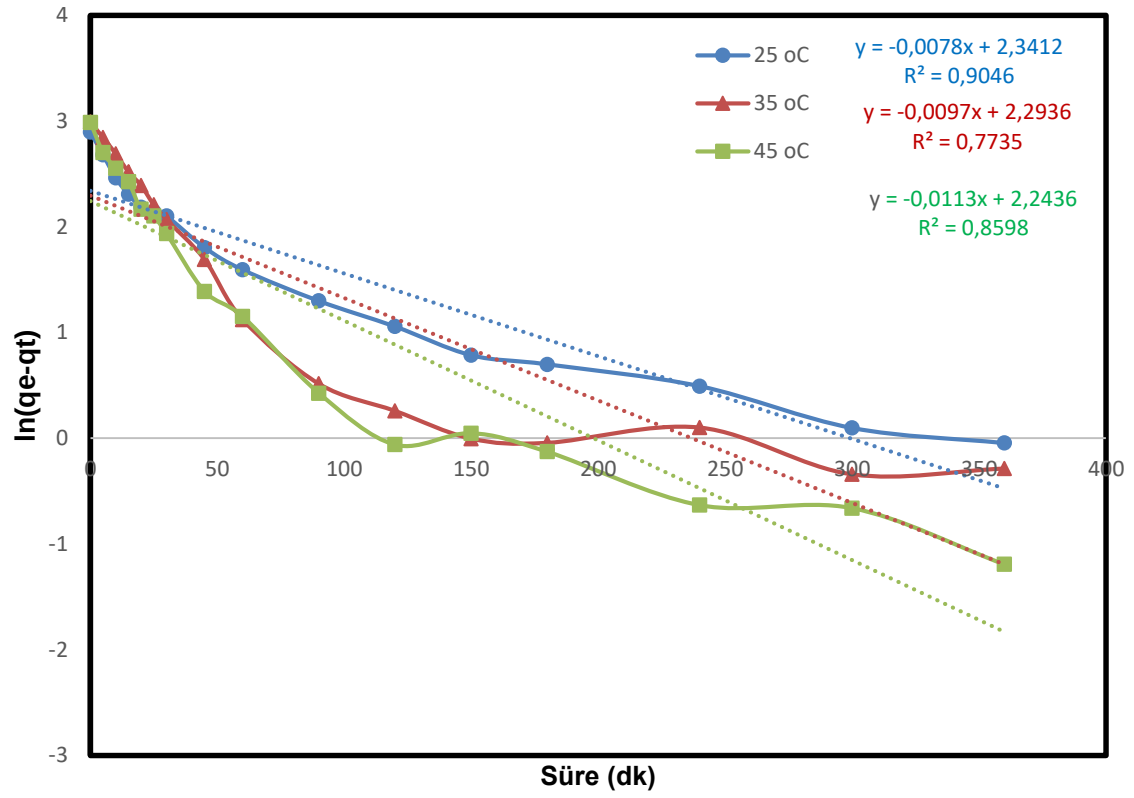
Şekil 4.8. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi. As(V) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 ml, pH: 4,00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C, 35°C, 45°C.

Şekil 4.9'da görüldüğü üzere As(V) iyonlarının %90'dan fazlası 360 dk sonunda DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşlar tarafından çözelti ortamından uzaklaştırılmıştır.

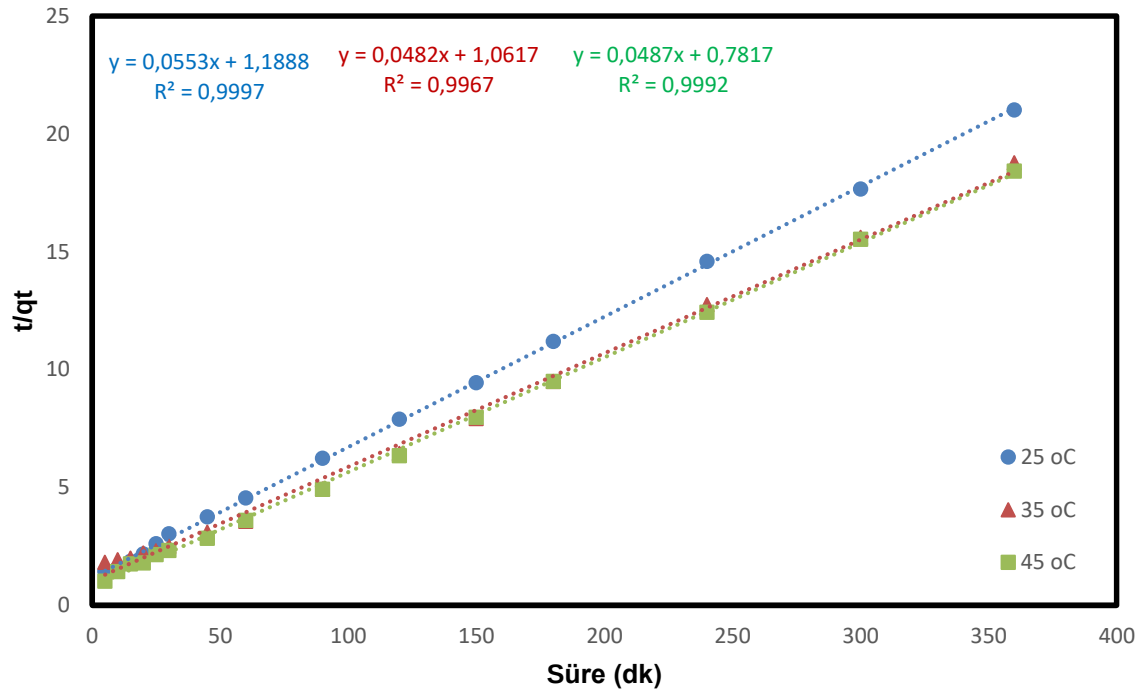


Şekil 4.9. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılantı PE/PP dokumasız kumaşlardan As(V) iyonlarının % uzaklaştırılması. As(V) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 ml, pH: 4,00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C, 35°C, 45°C.

DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların As(V) iyonlarının adsorpsiyon kinetiğı için 10 ppm As(V) çözeltisi ile yapılan deneysel çalışma sonucunda elde edilen veriler yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Grafiklerden elde edilen R^2 değerlerine göre As(V) iyonlarının DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşlar üzerine olan adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğı tespit edilmiştir.



Şekil 4.10. As(V) için yalancı birinci derece kinetik grafiği. As(V) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 ml, pH: 4,00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C, 35°C, 45°C.



Şekil 4.11. As(V) için yalancı ikinci derece kinetik grafiği. As(V) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 ml, pH: 4,00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C, 35°C, 45°C.

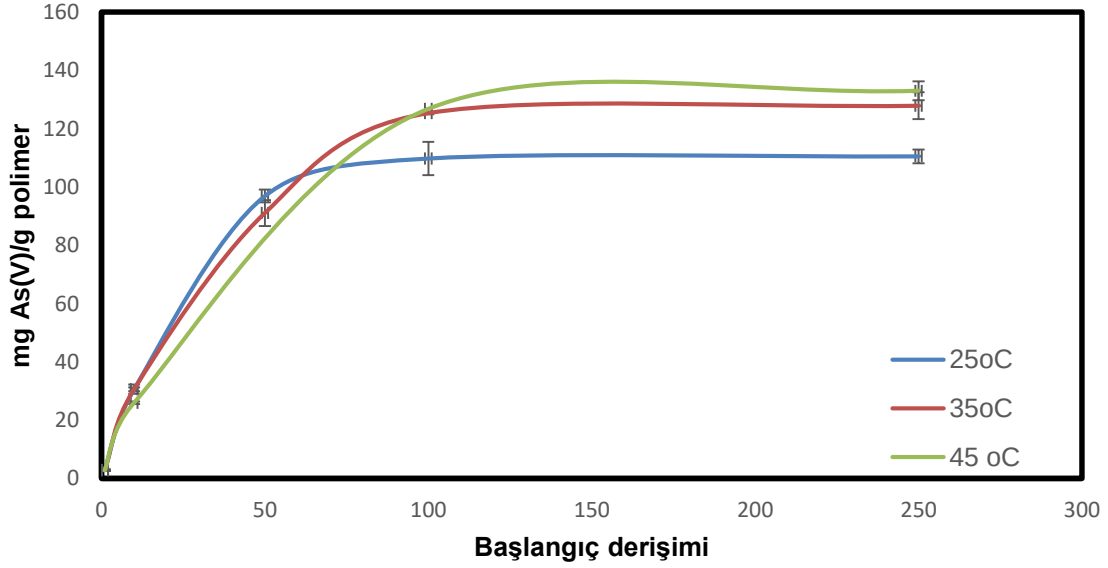
Çizelge 4.1. As(V) adsorpsiyonu için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerden elde edilen sabitler.

T (°C)	qe,deneysel (mg/g)	yalancı birinci derece $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$			yalancı ikinci derece $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$		
		qe,teorik (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R_1^2	qe, teorik (mg/g)	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	R_2^2
25	17,85	10,39	0,0078	0,9046	18,083	0,00257	0,9997
35	19,59	9,91	0,0097	0,7735	20,74	0,00219	0,9967
45	19,56	9,42	0,0113	0,8598	20,53	0,00304	0,992

4.3.3. As (V) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların yüzeyine As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi 1 - 250 ppm arasında değişen farklı derişimler kullanılarak üç farklı sıcaklıkta (25°C, 35°C ve 45°C) incelenmiştir. 25°C 'de 1 ppm As(V) başlangıç derişiminde As(V) iyonlarının adsorpsiyonu 2,97 mg As(V)/g polimer olarak bulunmuştur. As(V) iyonlarının başlangıç derişimi artırıldığında As(V) iyonlarının polimerik malzemeye adsorpsiyonun da doğrusal olarak arttığı tespit edilmiştir. 250 ppm As(V) için 25, 35 ve 45 °C' da elde edilen adsorpsiyon miktarları sırasıyla, 111, 128, 133 mg As(V)/g polimer olarak bulunmuştur. Sıcaklığın artması

ile adsorpsiyon miktarlarının azda olsa yükseldiği gözlenmiştir. Bu durumda adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

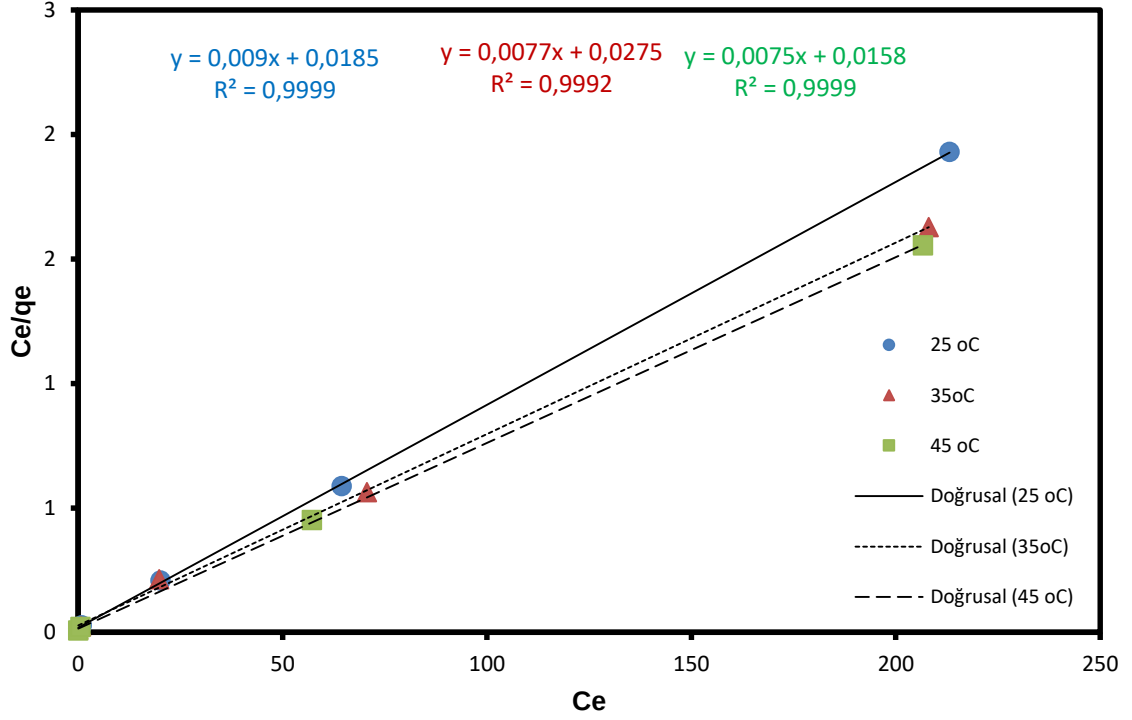


Şekil 4.12. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların As(V) adsorpsiyona başlangıç derişiminin etkisi. Çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent miktarı: 10 mg, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C, 35°C, 45°C.

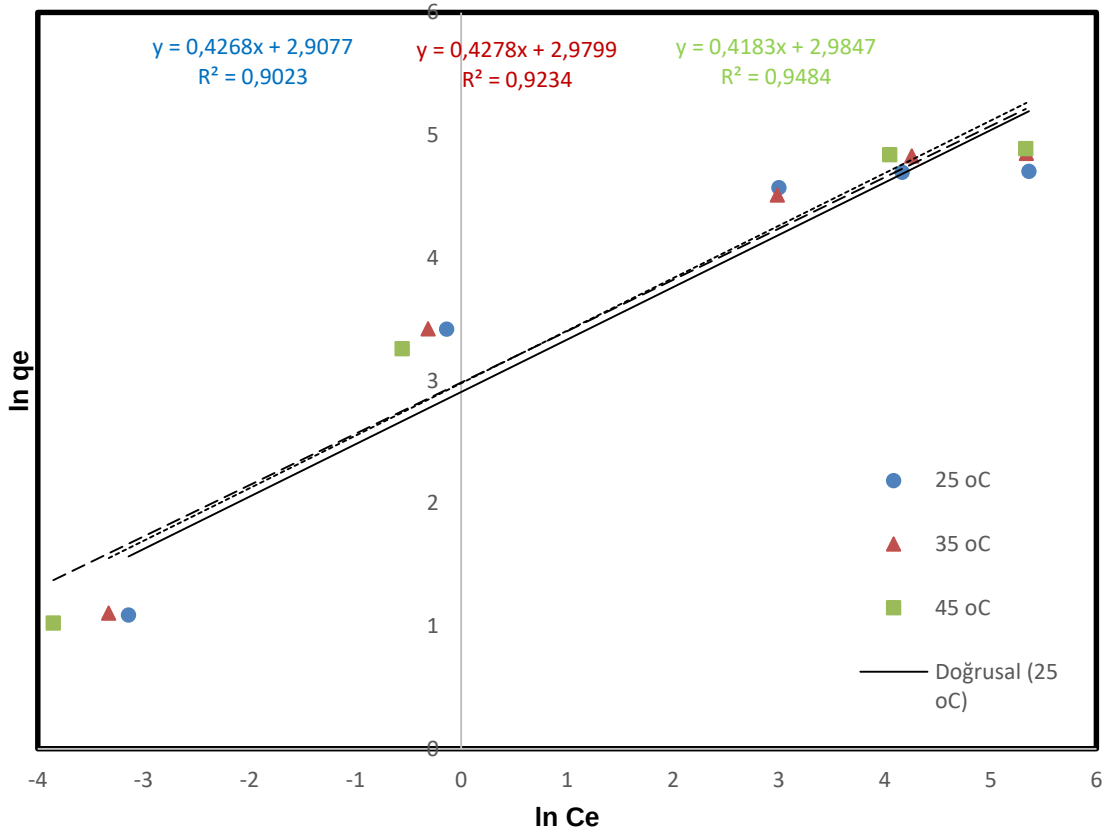
4.3.4. As(V) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi

DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla üç farklı sıcaklıkta (25°C, 35°C ve 45°C) , 1-250 ppm As(V) derişimi arasında elde edilen adsorpsiyon miktarlarına ait deneysel sonuçlar Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmıştır. Şekil 4.13. ve 4.14.'te sırasıyla Langmuir adsorpsiyon ve Freundlich adsorpsiyon denklemlerinden elde edilen Ce'ye karşı Ce/qe doğrusal grafiği ve ln Ce'ye karşı lnqe doğrusal grafiği gösterilmektedir. Ayrıca Çizelge 4.2.'de Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinden elde edilen sonuçlar yer almaktadır. Verilen R² değerleri karşılaştırıldığında As(V) iyonlarının DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların üzerine olan adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Langmuir modeline göre DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların 25°C, 35°C, 45°C'deki maksimum teorik As(V) adsorplama kapasitesi sırasıyla 111 mg As(V)/g polimer, 130 mg As(V)/g polimer, 133 mg As(V)/g polimer olarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm grafiğinden elde edilen teorik As(V) kapasitesi ile

deneysel As(V) kapasitesinin birbiri ile yaklaşık olarak aynı olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre As(V) adsorpsiyonunun tek tabakalı ve homojen olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.13. As(V) adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi. Çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent miktarı: 10 mg, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C, 35°C, 45°C.



Şekil 4.14. As(V) adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi. Çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent miktarı: 10 mg, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C, 35°C, 45°C.

Çizelge 4.2. As(V) adsorpsiyonu için 25°C, 35°C ve 45°C'de Langmuir ve Freundlich izotermi sabitleri ve korelasyon katsayıları

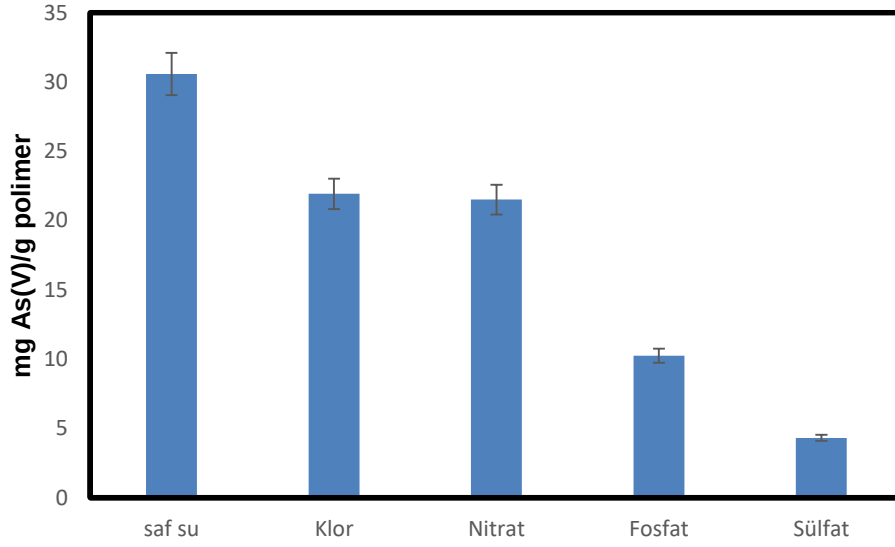
Sıcaklık (K)	Langmuir izotermi				Freundlich izotermi		
	$q_{deneyse}(mg/g)$	$q_{max}(mg/g)$	$K_L(L/mg)$	R^2	$K_f(mg/g)$	n	R^2
298	110,57	111,11	0,48649	0.9999	18,3146	2,3430	0.9023
308	127,87	129,87	0,28000	0.9992	19,6858	2,3375	0.9234
318	133,00	133,33	0,47468	0.9999	19,6524	2,4096	0.9484

4.3.5. DMAPA ile Modifiye Edilmiş CMS Aşılınmış PE/PP Dokumasız Kumaşların As(V) Adsorpsiyonuna Girişim Etkileri

4.3.5.1 DMAPA ile Modifiye Edilmiş CMS Aşılınmış PE/PP Dokumasız Kumaşların As(V) Adsorpsiyonuna Anyon Etkisi

Çeşitli su kaynaklarından As(V) iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılan adsorbent malzemelerinin adsorpsiyon performansları çözelti ortamında As(V)

iyonları ile birlikte yüksek derişimde bulunan Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} iyonları tarafından etkilenmektedir [9]. Şekil 4.15.'te DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılantmış PE/PP dokumasız kumaşların 10 ppm As(V) ve ayrı ayrı 100 ppm Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} ortamındaki As(V) adsorpsiyonu mg As(V)/g polimer cinsinden verilmiştir. Bu çalışma sonucunda yapı olarak arsenat iyonuna benzeyen ve çoklu yüke sahip olan sülfat ve fosfat iyonlarının arsenat iyonu adsorpsiyonuna girişim yaptığı gözlenmiştir. Grafikteki sırasının $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^- = \text{NO}_3^-$ şeklinde olduğu görülmüştür. Sun ve arkadaşlarının yaptığı çalışma da ortamdaki özellikle SO_4^{2-} varlığının oksianyon türlerin adsorpsiyonuna girişim yaptığı tespit edilmiştir [95, 96].

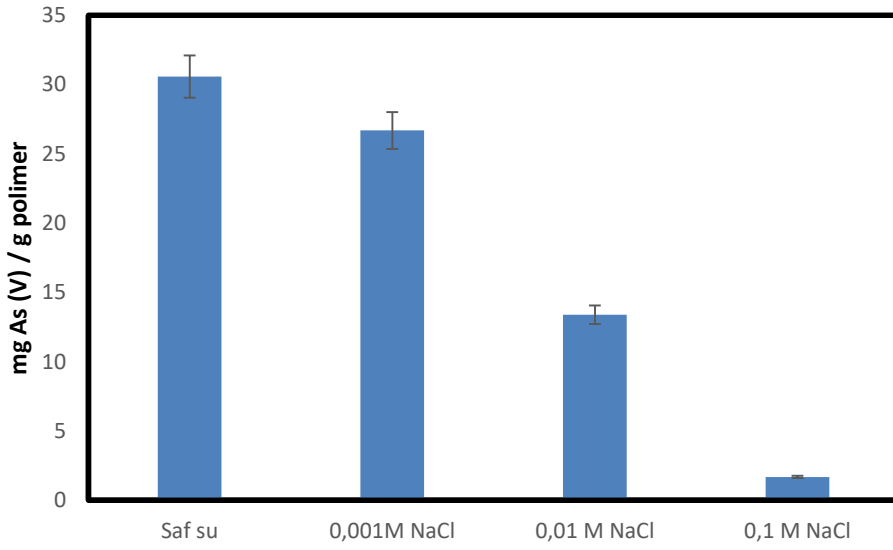


Şekil 4.15. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılantmış PE/PP dokumasız kumaşların As(V) adsorpsiyonuna anyon etkisi. (Deneyisel koşullar: 10 mg kumaş, çözelti hacmi: 30 mL, As(V) iyonları derişimi: 10 ppm ve Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} iyonları derişimi: 100 ppm, pH:4,00)

4.3.5.2. DMAPA ile Modifiye Edilmiş CMS Aşılantmış PE/PP Dokumasız Kumaşların As(V) Adsorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi

DMAPA ile Modifiye edilmiş CMS aşılantmış dokumasız PE/PP kumaşların As(V) adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi 0.1, 0.01 ve 0.001 M NaCl ortamında incelenmiştir. Bilindiği gibi As(V) iyonlarının aktivitesi çözeltideki iyonik şiddetin artması ile azalmaktadır [97]. Şekilde görüldüğü gibi iyonik şiddetin 0.001 M'dan 0.1M' a artması ile DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılı PE/PP dokumasız kumaşlarının As(V) adsorpsiyonunda önemli miktarda azalma gözlenmiştir. Bu

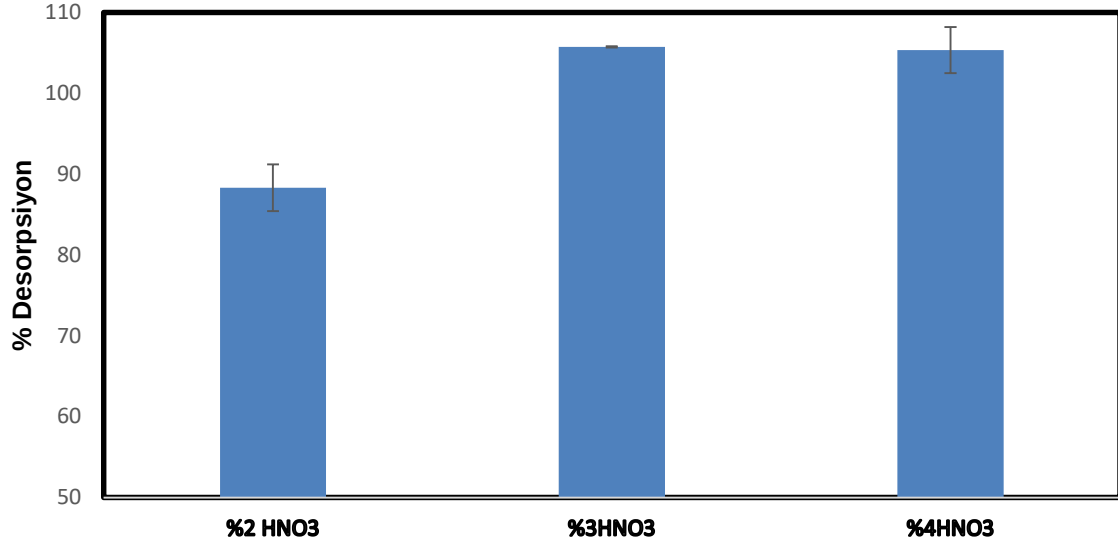
durumun nedeni çözeltideki Cl^- iyonlarının oksi anyon formundaki As(V) iyonları ile aktif uçlarla etkileşmek üzere birbirleri ile yarışmasıdır. Bu azalma aynı zamanda DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılı PE/PP dokumasız kumaşları ile As(V) iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimin As(V) iyonlarının adsorpsiyonu açısından çok önemli bir faktör olduğunu göstermektedir. Literatürde elektrostatik etkileşim üzerinden gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmalarında, adsorpsiyon miktarının iyonik şiddete bağlı olduğu rapor edilmiştir [96, 97].



Şekil 4.16. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılanmış PE/PP dokumasız kumaşların As(V) adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi. (DeneySEL koşullar: 10 mg kumaş, Çözelti hacmi: 30 mL, As(V) iyonları derişimi: 10 ppm ve NaCl çözeltisi derişimi: 0.1 M - 0.001 M, pH:4,00)

4.3.6. As(V) İyonları İçin Desorpsiyon Çalışması

DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılanmış PE/PP dokumasız kumaşların desorpsiyon çalışmalarında desorpsiyon ajanı olarak HNO_3 seçilmiştir. 10 ppm As(V) adsorpsiyonu çalışmasında kullanılan DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılı PE/PP dokumasız kumaşlarının desorpsiyonu için %2, %3 ve %4 (V/V) HNO_3 kullanılmıştır. Yapılan deneme çalışmaları sonucunda %100 desorpsiyon miktarının %3 (V/V) HNO_3 ile elde edildiği gözlenmiştir. Bu sebeple tekrarlanabilirlik deneylerinde %3 (V/V) HNO_3 kullanılmıştır.

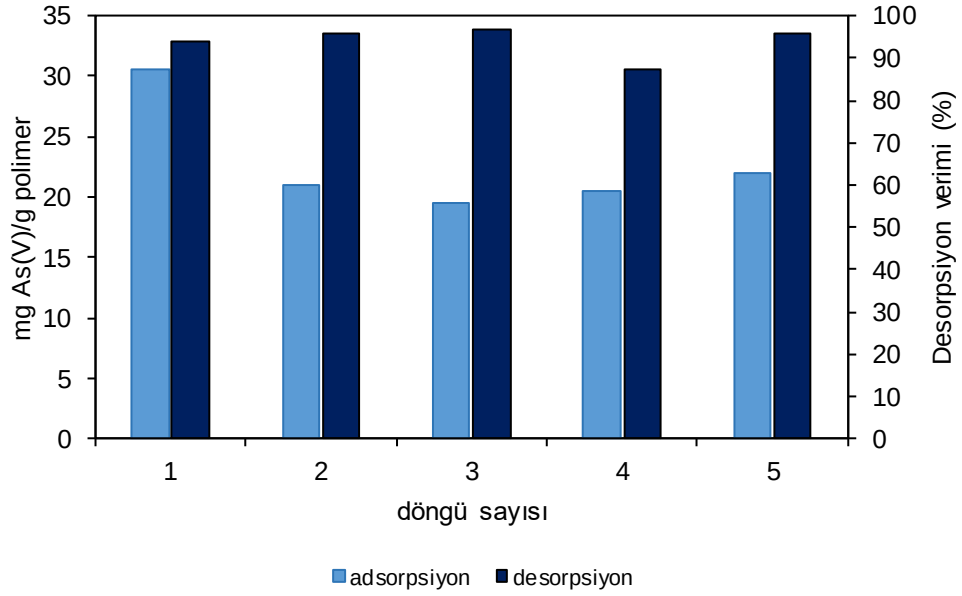


Şekil 4.17. Desorpsiyon ajanı belirlenmesi çalışması. Adsorpsiyon çözeltisi: As(V) derişimi: 10 ppm As(V), çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorpsiyon süresi: 6 saat. Desorpsiyon çözeltisi: HNO₃ çözelti miktarı: %2, %3 ve %4, desorpsiyon süresi: 24 saat, çözelti hacmi: 30 mL, kumaş miktarı: 10 mg, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

4.3.7. DMAPA ile Modifiye edilmiş CMS aşılannmış dokumasız PE/PP kumaşların Tekrar Kullanılabilirliği

DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılannmış PE/PP dokumasız kumaşların tekrar kullanılabilirliğinin belirlenebilmesi için aynı kumaşlar 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi yapılarak incelenmiştir. Şekil 4.18.'de DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılı dokumasız PE/PP kumaşların As(V) adsorpsiyon miktarı mg As(V)/g olarak ve % 3'lük HNO₃ 'teki desorpsiyon verimi % desorpsiyon şeklinde 5 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü şeklinde verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılı PE/PP dokumasız kumaşların 31 mg As(V)/g olan adsorpsiyon miktarı 2.adsorpsiyondan itibaren bir miktar düşmüş olmakla birlikte diğer adsorpsiyon döngülerinde aynı miktarda devam etmiştir. As(V) desorpsiyon yüzdesi incelendiğinde ise 5 döngü için %90-%95 arasında değişmekte olduğu görülmektedir. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılannmış PE/PP dokumasız kumaşların adsorpsiyon kapasitesinin çok fazla düşmemesi ve desorpsiyon miktarının 5 döngü boyunca %90'dan aşağıya düşmemesi DMAPA ile

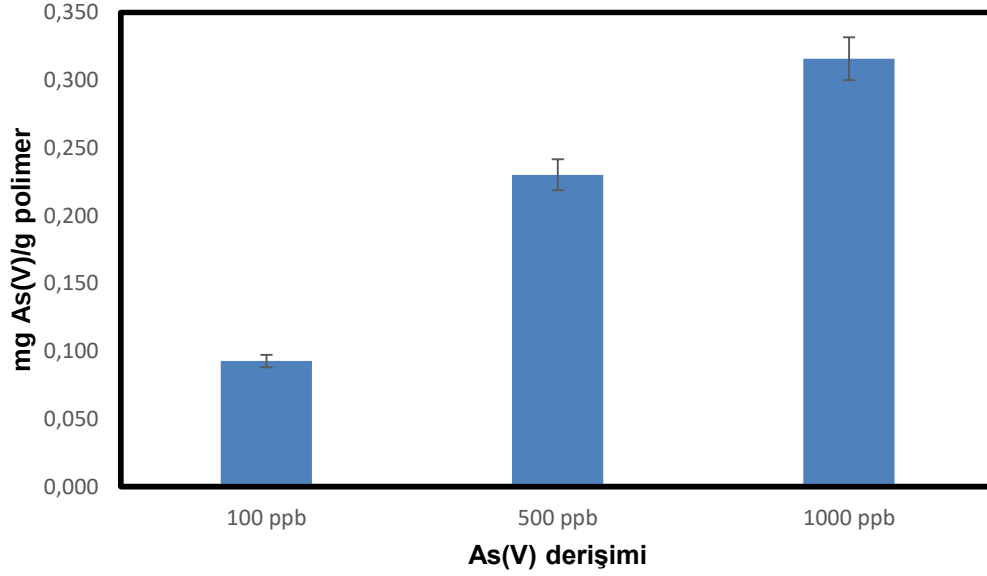
modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların As(V) adsorpsiyonu için verimli bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 4.18. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların tekrar kullanılabilirliği. Adsorpsiyon çözeltisi: As(V) derişimi: 10 ppm As(V), çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorpsiyon süresi: 6 saat. Desorpsiyon çözeltisi: HNO₃ çözelti miktarı: %3 HNO₃ desorpsiyon süresi: 24 saat, çözelti hacmi: 30 mL, kumaş miktarı: 10 mg, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

4.3.8. Çeşme Suyu Ortamında As(V) İyonlarının Adsorpsiyonu

DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların doğal su numunelerinde As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilir olup olmadığının belirlenmesi için çeşme suyu numunelerine As(V) değişik derişimlerde eklenerek adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 100, 500, 1000 ppb derişimlerinde As(V) iyonları içeren çeşme suyu numunelerinin DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılı PE/PP dokumasız kumaşlar ile muamele edilmesi sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.19'da verilmiştir. Görüldüğü üzere, çeşme suyuna eklenen As(V) iyonlarının derişimlerinin artmasıyla As(V) iyonlarının adsorpsiyonu da artmıştır.



Şekil 4.19. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılanmış PE/PP dokumasız kumaşların çeşme suyu ortamında As(V) adsorpsiyonu. As(V) derişimi:100,500,1000 ppb, çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, kumaş miktarı: 10 mg, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

4.3.9. DMAPA ile Modifiye Edilmiş CMS Aşılanmış PE/PP Dokumasız Kumaşların As(V) Adsorpsiyon Kapasitesinin Literatürle Karşılaştırılması

Literatürde çalışılmış olan farklı adsorbent malzemelerin As(V) iyonları adsorplama kapasiteleri Çizelge 4.3.'de gösterilmektedir. DMAPA ile Modifiye edilmiş CMS aşılanmış PE/PP dokumasız kumaşların As(V) adsorpsiyon kapasitesi literatürdeki diğer çalışmalarla kıyaslanabilir seviyede olduğu görülmektedir.

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

Adsorbent malzeme	Mg As(V)/g adsorbent	pH	Kaynak
Tetraetilenpentamin (TEPA) fonksiyonel grup içeren selüloz	75.13	5,00	[109]
Cellulose-g-PDMAEMA adsorbent	27.93	3,0	[110]
QDMAEMA-g-PE/PP	83,33	7,00	
Kitosan	96.46	4.00	[111]
Etilenediamin modifiye edilmiş poliglisidilmetakrilat reçinesi	164,82 165	5.00	[112]
Poli(akrilo-amidino etilenamin) (PAEA) nanofiber membranlar	76,92	3,0	[94]
Amin grubu ile modifiye edilmiş silika jel sorbent	17,1	6,0	
Dimetilaminohidroksipropil zayıf baz grubu içeren Hindistan cevizi lifi	7,70	7,0	[113]
Aşırı dallanmış polietilenimin modifiye edilmiş selüloz elyaf	99,35	4,0	[114]
DMAPA-m-CMS-g-PE/PP	111	4,0	Bu çalışmada

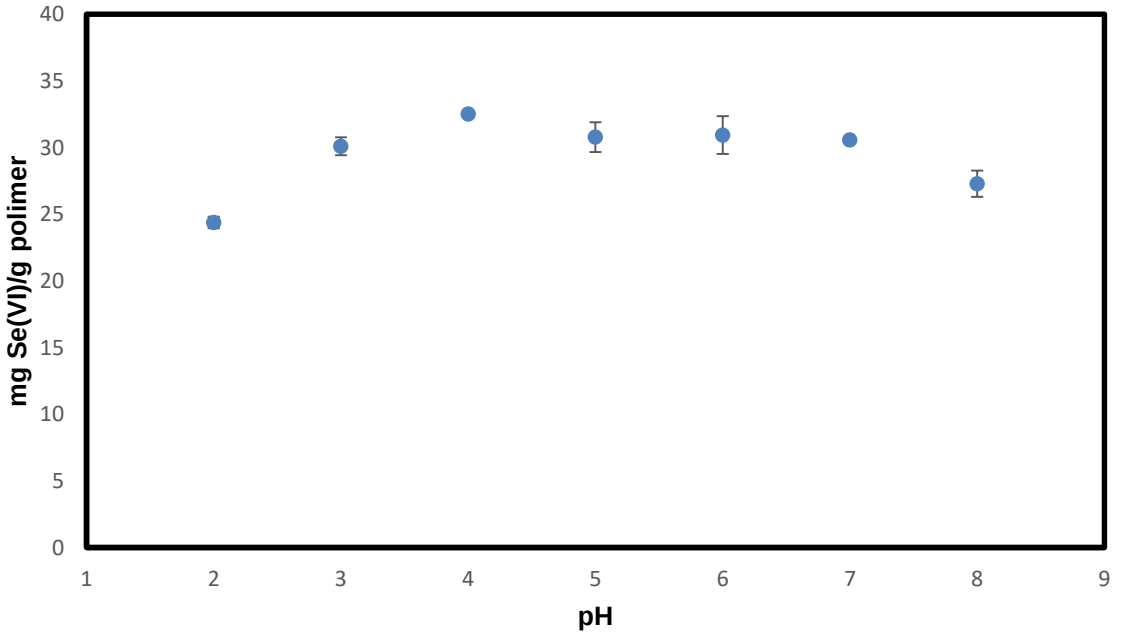
4.4. DMAPA ile Modifiye Edilen CMS Aşılınmış PE/PP Dokumasız Kumaşların Se(VI) Adsorpsiyonu

DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların Se(VI) adsorpsiyon çalışmaları pH etkisi, adsorpsiyon kinetiği, Se(VI) başlangıç derişiminin etkisi, ortak iyon etkisi, iyonik şiddet etkisi ve desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşın Se(VI) iyonları adsorpsiyonuna pH'nın etkisi 2,00 – 8,00 aralığında çalışılmış ve buna ait grafik Şekil 4.20.'de verilmiştir. Sulu çözeltide asidik bölgede DMAPA üzerindeki amin grupları $[-N(CH_3)_2]$ ve H^+ iyonu reaksiyona girerek $[-N(CH_3)_2]H^+$ oluşturur. Böylece DMAPA, Se(VI) iyonlarını elektrostatik etkileşim yolu ile adsorbe eden yüksek bir pozitif yüke sahiptir. Düşük bir pH aralığında (2-4), adsorpsiyon miktarı artan pH değeri ile artmaktadır. Bunun nedeni, selenyumun zayıf asit olması ve iki farklı pK_a (pK_{a1} : -3,00; pK_{a2} : 1,70) değerinden dolayı çözeltide iyonlaşma ($H_2SeO_4 \leftrightarrow H^+ + HSeO_4^-$; $HSeO_4^- \leftrightarrow H^+ + SeO_4^{2-}$) dengesinin bulunmasıdır. pH düşük olduğunda, H^+ iyonu derişimi yüksek olduğundan dengeyi sola doğru kaydırarak $HSeO_4^-$ ve

SeO_4^{2-} iyonlarının çözeltideki miktarını azaltacaktır. Başka bir deyişle, bu pH aralığında (2-4), pH değeri ne kadar yüksekse, HSeO_4^- ve SeO_4^{2-} iyonlarının miktarı o kadar fazladır. Bu nedenle, adsorpsiyon miktarı artan pH değeri ile artmaktadır. Şekil 4.20.'deki verilere göre Se(VI) için en yüksek adsorpsiyon miktarı pH 4,00'te 32.52 mg Se(VI)/g polimer olarak gözlenmiştir. pH 4,00'den 8,00'e kadar olan bölgede Se(VI) adsorpsiyon miktarında azalma meydana gelmiştir. Daha yüksek bir pH aralığında (4-8), HSeO_4^- ve SeO_4^{2-} iyonlaşması artmasına rağmen, protonlanmış amin gruplarının azalmasına bağlı olarak adsorpsiyon miktarı azalmaktadır. Ayrıca, pH değerinin bazik bölgeye doğru kayması ile birlikte ortamdaki hidroksit iyonu miktarı artar ve çözeltideki Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun azalmasına sebep olur. Bu durum literatür ile de uyum sağlamaktadır [98]. Optimum pH değeri en yüksek adsorpsiyon miktarının gözlemlendiği pH 4,00 olarak seçilmiştir.

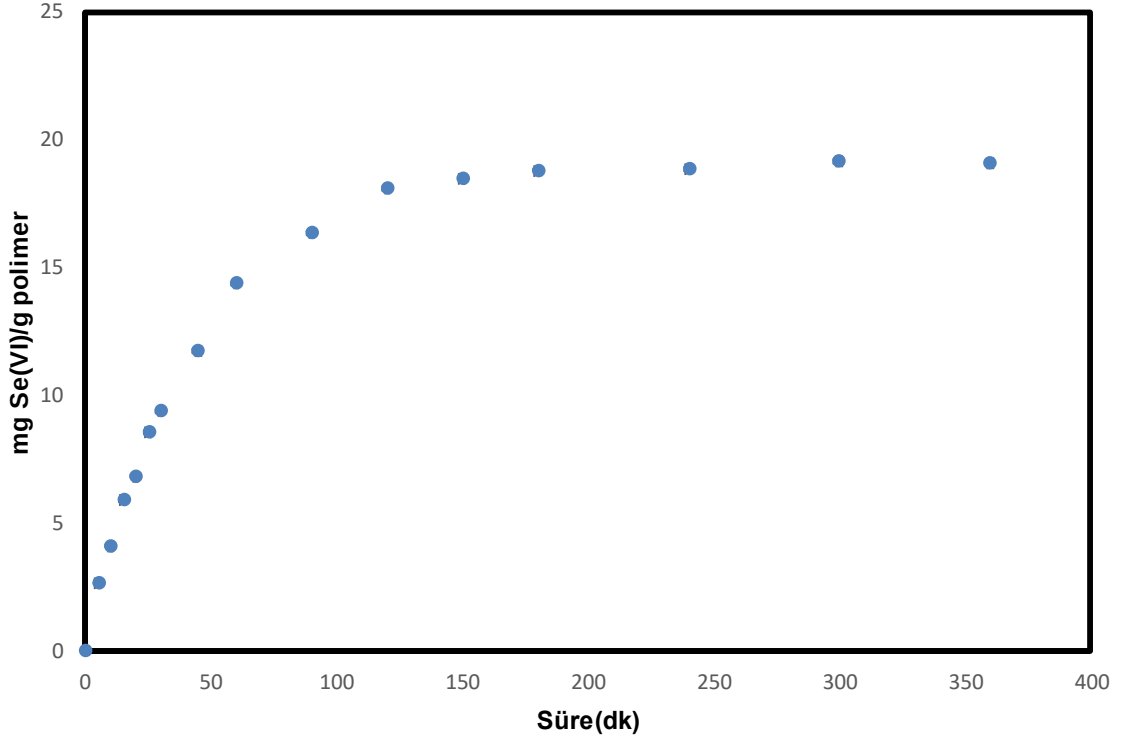


Şekil 4.20. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılantı PE/PP dokumasız kumaşın Se(VI) iyonları adsorpsiyonuna pH'nın etkisi. Se(VI) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 30 ml, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

4.4.2. Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği

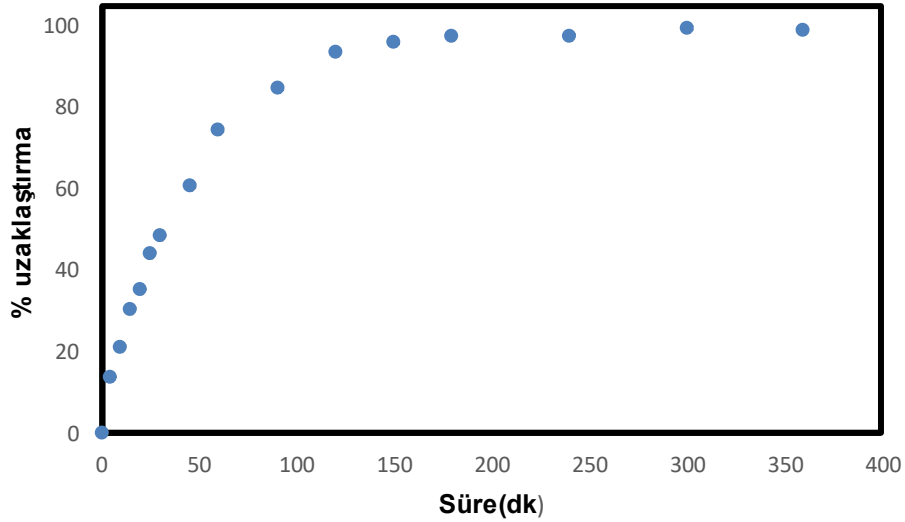
DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşlar kullanılarak Se(VI) adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi incelenmek üzere 25°C'de 0-360 dakika arasında belirlenen aralıklarda adsorpsiyon ortamından örnekler alınarak

ICP-MS ile tayin edilmiştir. Şekil 4.21.'den görüldüğü üzere 10 ppm Se(VI) çözeltisi ile yapılan çalışmalarda 150 dakikadan itibaren denge adsorpsiyon değerine ulaşmaya başlandığı gözlenmiş ve 360 dakika sonunda denge adsorpsiyon değerine ulaşılmıştır. 25°C, Se(VI) çözeltisi ile gerçekleştirilen deney sonucunda dengedeki Se(VI) adsorpsiyon miktarı 19,09 mg Se(VI)/g polimer olarak tespit edilmiştir.



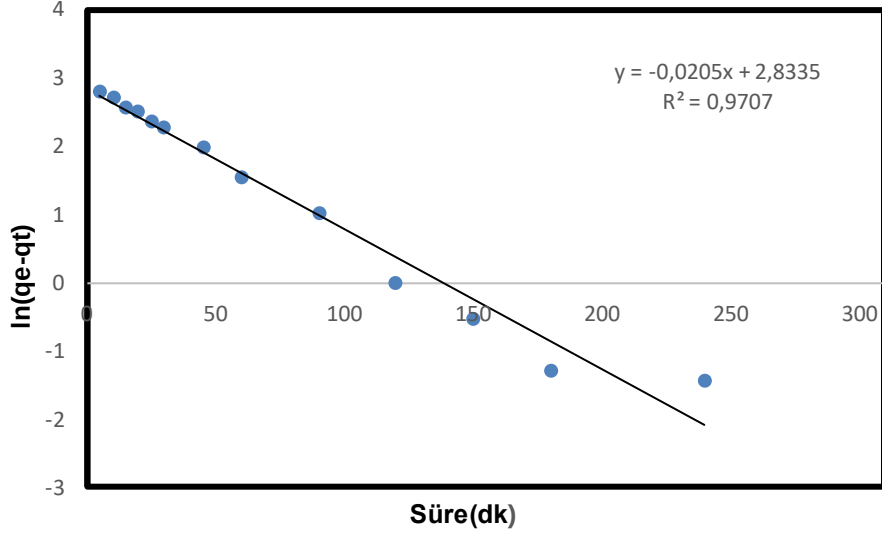
Şekil 4.21. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılantı PE/PP dokumasız kumaşların Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi. Se(VI) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 ml, pH: 4,00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

Şekil 4.21.'de görüldüğü üzere Se(VI) iyonlarının yaklaşık olarak %100'ü 360 dk sonunda DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşlar tarafından çözelti ortamından uzaklaştırılmıştır.

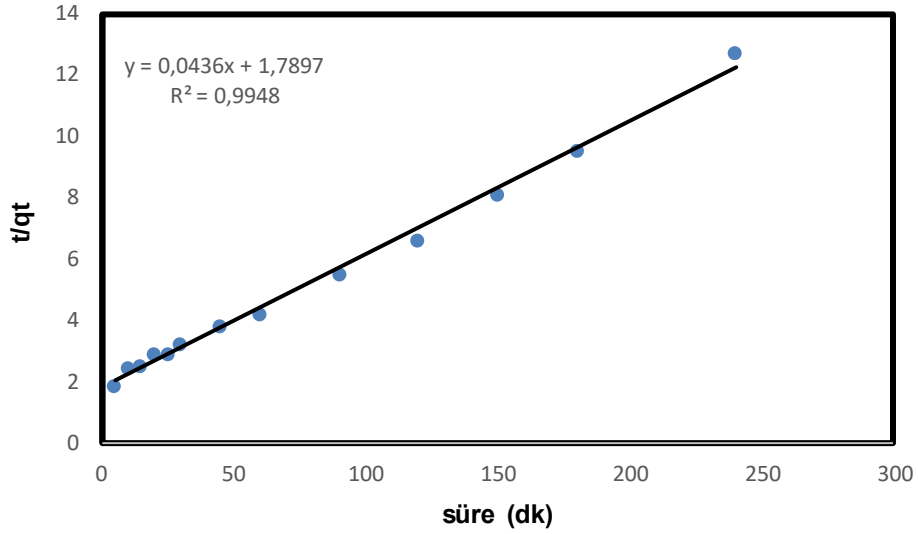


Şekil 4.21. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşlardan Se(VI) iyonlarının % Uzaklaştırılması. Se(VI) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 ml, pH: 4,00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların Se(VI) iyonlarının adsorpsiyon kinetiğı için 10 ppm Se(VI) çözeltisi ile yapılan deneysel çalışma soncunda elde edilen veriler yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlere uygulanmıştır. Grafiklerden elde edilen R^2 değerlerine göre Se(VI) iyonlarının DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşlar üzerine olan adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğı tespit edilmiştir.



Şekil 4.22. Se(VI) için yalancı birinci derece kinetik grafiği. Se(VI) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 ml, pH: 4,00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.



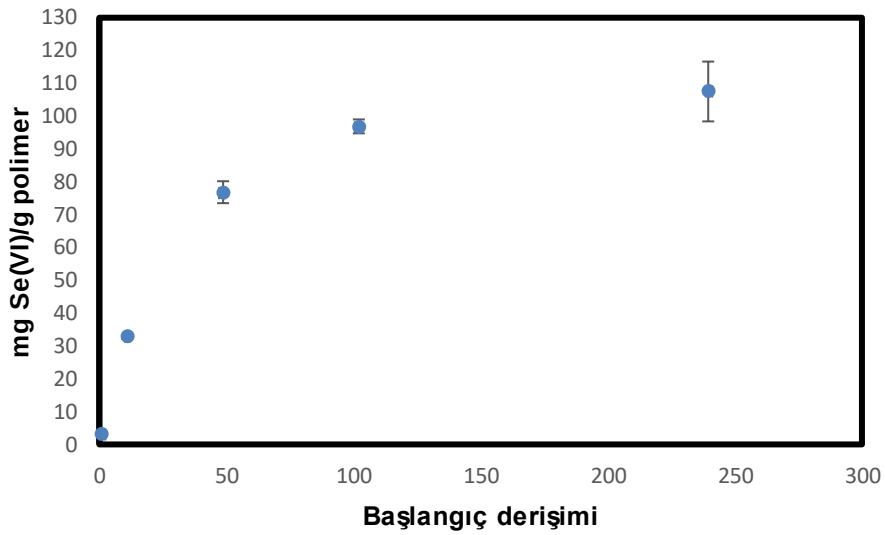
Şekil 4.23. Se(VI) için yalancı ikinci derece kinetik grafiği. Se(VI) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 ml, pH: 4,00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

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

T (°C)	qe,deneysel (mg/g)	yalancı birinci derece $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$			yalancı ikinci derece $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$		
		qe,teorik (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R_1^2	qe, teorik (mg/g)	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	R_2^2
25	19,09	18,16	0,0205	0,9707	22,93	0,0010	0,9948

4.4.3. Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların yüzeyine Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi 1 - 250 ppm arasında değışen farklı derişimler kullanılarak 25°C'de incelenmiştir. 25°C 'de 1 ppm Se(VI) başlangıç derişiminde Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonu 2,86 mg Se(VI)/g polimer olarak bulunmuştur. Se(VI) iyonlarının başlangıç derişimi artırıldığında Se(VI) iyonlarının polimerik malzemeye adsorpsiyonun da doğrusal olarak arttığı tespit edilmiştir. 250 ppm Se(VI) için elde edilen adsorpsiyon miktarı 107,68 mg Se(VI)/g polimer olarak bulunmuştur.

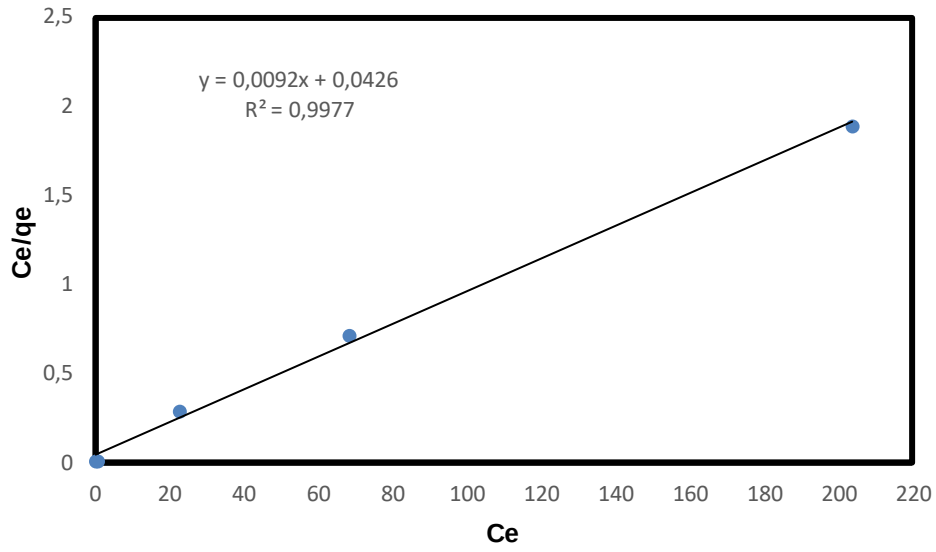


Şekil 4.24. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılantı PE/PP dokumasız kumaşların Se(VI) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi. Çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent miktarı: 10 mg, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

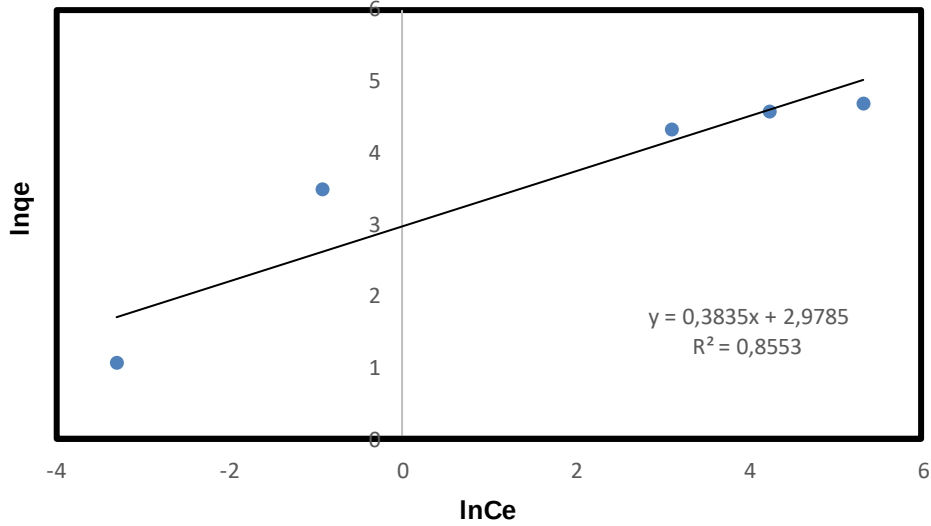
4.4.4. Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi

DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların üzerine Se(VI) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla 25°C'de, 1-250 ppm Se(VI) derişimi arasında elde edilen deneysel sonuçlar Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmıştır. Şekil 4.25. ve 4.26.'da sırasıyla Langmuir adsorpsiyon ve Freundlich adsorpsiyon denklemlerinden elde edilen Ce'ye karşı Ce/qe doğrusal grafiğı ve ln Ce'ye karşı ln qe doğrusal grafiğı gösterilmektedir. Ayrıca Çizelge 4.4.'de Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinden elde

edilen sonuçlar yer almaktadır. Verilen R^2 değerleri karşılaştırıldığında Se(VI) iyonlarının DMAPA ile modifiye edilmiş dokumasız PE/PP kumaşların üzerine olan adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izoterminde uygun olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Langmuir modeline göre DMAPA ile modifiye edilmiş dokumasız PE/PP kumaşların 25°C'deki maksimum teorik Se(VI) adsorplama kapasitesinin 108,69 mg Se(VI)/g polimer olarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm grafiğinden elde edilen teorik Se(VI) kapasitesi ile deneysel Se(VI) kapasitesinin birbiri ile yaklaşık olarak aynı olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre Se(VI) adsorpsiyonunun tek tabakalı ve homojen olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.25.Se(VI) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterminin grafiği. Çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent miktarı: 10 mg, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.



Şekil 4.26. Se(VI) adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi. Çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorbent miktarı: 10 mg, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

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

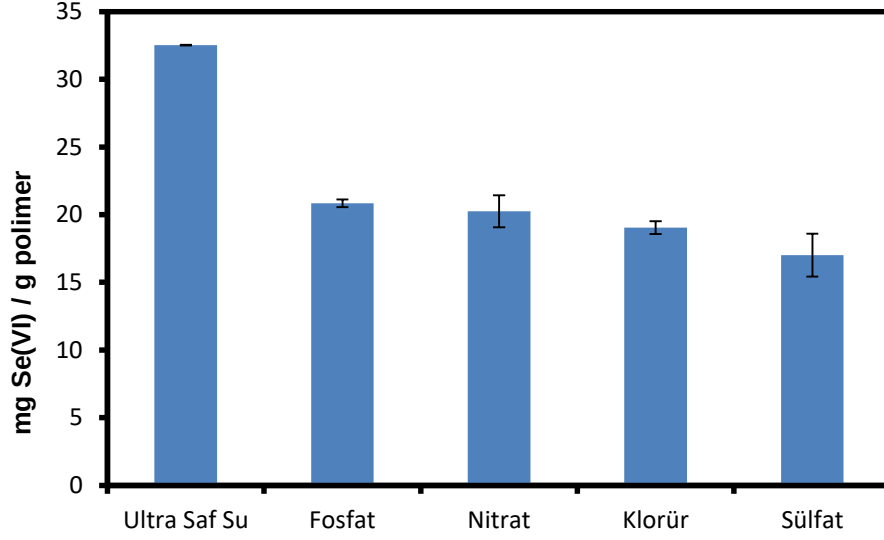
Sıcaklık (K)	Langmuir izotermi				Freundlich izotermi		
	q_{deneysel} (mg/g)	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2
298	107,68	108,69	0,2159	0.9977	19,65	2,6075	0.8553

4.4.5. DMAPA ile Modifiye Edilmiş CMS Aşılanmış PE/PP Dokumasız Kumaşların Se(VI) Adsorpsiyonuna Girişim Etkileri

4.4.5.1. DMAPA ile Modifiye Edilmiş CMS Aşılanmış PE/PP Dokumasız Kumaşların Se(VI) Adsorpsiyonuna Anyon Etkisi

Çeşitli su kaynaklarından Se(VI) iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılan adsorbent malzemelerinin adsorpsiyon performansları çözelti ortamında Se(VI) iyonları ile birlikte yüksek derişimde bulunan Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} iyonları tarafından etkilenmektedir. Şekil 4.27.’de DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılanmış PE/PP dokumasız kumaşların 10 ppm Se(VI) ve ayrı ayrı 100 ppm Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} ortamındaki Se(VI) adsorpsiyonu mg Se(VI)/ g polimer cinsinden verilmiştir. Bu çalışma sonucunda yapı olarak selenat iyonuna benzeyen ve çoklu yüke sahip olan sülfat iyonlarının selenat iyonu adsorpsiyonuna girişim

yaptığı gözlenmiştir. Grafikteki sırasının $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$ şeklinde olduğu görülmüştür. Zimmermann ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da ortamda bulunan diğer iyonların hedeflenen oksianyonun adsorpsiyonuna azaltıcı şekilde etki yaptığı tespit edilmiştir. [95, 96].

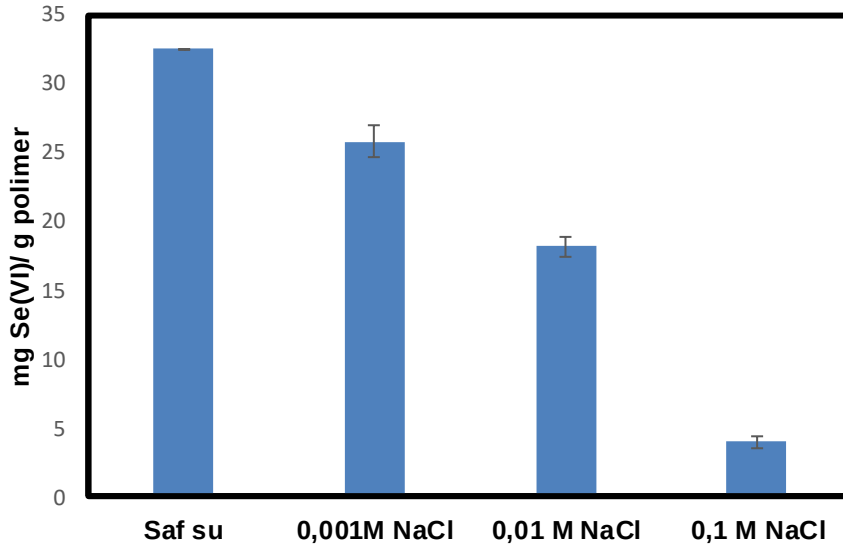


Şekil 4.27. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların Se(VI) adsorpsiyonuna anyon etkisi. (DeneySEL koşullar: 10 mg kumaş, Çözelti hacmi: 30 mL, As(V) iyonları derişimi: 10 ppm ve Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} iyonları derişimi: 100 ppm, pH:4.00)

4.4.5.2. DMAPA ile Modifiye Edilmiş CMS Aşılınmış PE/PP Dokumasız Kumaşların Se(VI) Adsorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi

DMAPA ile Modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların Se(VI) adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi 0.1, 0.01 ve 0.001 M NaCl ortamında incelenmiştir. Bilindiği gibi Se(VI) iyonlarının aktivitesi çözeltideki iyonik şiddetin artması ile azalmaktadır. Şekil 4.28’de iyonik şiddetin 0.001 M’dan 0.1M’a artması ile DMAPA ile Modifiye edilmiş CMS aşılı PE/PP dokumasız kumaşlarının Se(VI) adsorpsiyonunda önemli miktarda azalma gözlenmiştir. Bu durumun nedeni çözeltideki Cl^- iyonları ve Se(VI) iyonlarının adsorpsiyondan sorumlu aktif uçlarla etkileşmek için birbiriyle yarışmasıdır. Bu azalama aynı zamanda DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşları ile Se(VI) iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimin Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonu açısından çok önemli bir faktör olduğunu göstermektedir. Literatürde elektrostatik etkileşim

üzerinden gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmalarında adsorpsiyon miktarının iyonik şiddete bağlı olduğu rapor edilmiştir [96, 97].



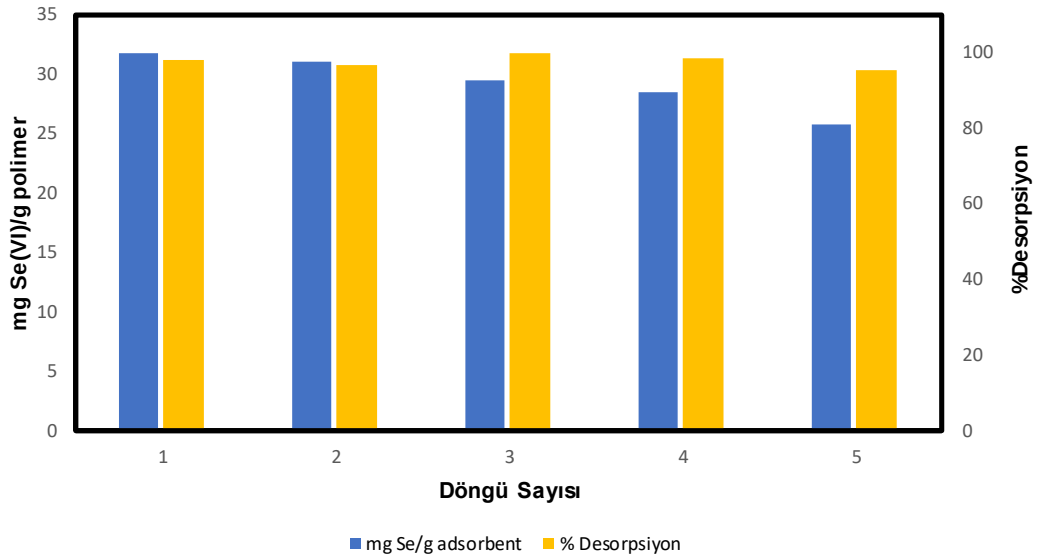
Şekil 4.28. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılantı PE/PP dokumasız kumaşların Se(VI) adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi. (Deneysel koşullar: 10 mg kumaş, Çözelti hacmi: 30 mL, Se(VI) iyonları derişimi: 10 ppm ve NaCl çözeltisi derişimi: 0.1 M - 0.001 M, pH:4.00)

4.4.6. Se(VI) İyonları İçin Desorpsiyon Ajanının Belirlenmesi

DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılı PE/PP kumaşların dokumasız asidik bölgedeki adsorpsiyonunun çok düşük olmasından dolayı, desorpsiyon ajanı olarak HNO₃ seçilmiştir. 10 ppm Se(VI) adsorpsiyonu çalışmasında kullanılan DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılantı PE/PP dokumasız kumaşlarının desorpsiyonu için %2, %3 ve %4 (V/V) HNO₃ kullanılmıştır. Yapılan deneme çalışmaları sonucunda en yüksek desorpsiyon miktarı %3 (V/V) HNO₃ ile elde edilmiştir. Bu sebeple tekrarlanabilirlik deneylerinde %3 (V/V) HNO₃ kullanılmıştır.

4.4.7.DMAPA ile Modifiye edilmiş CMS aşılınmış dokumasız PE/PP kumaşların Tekrar Kullanılabilirliği

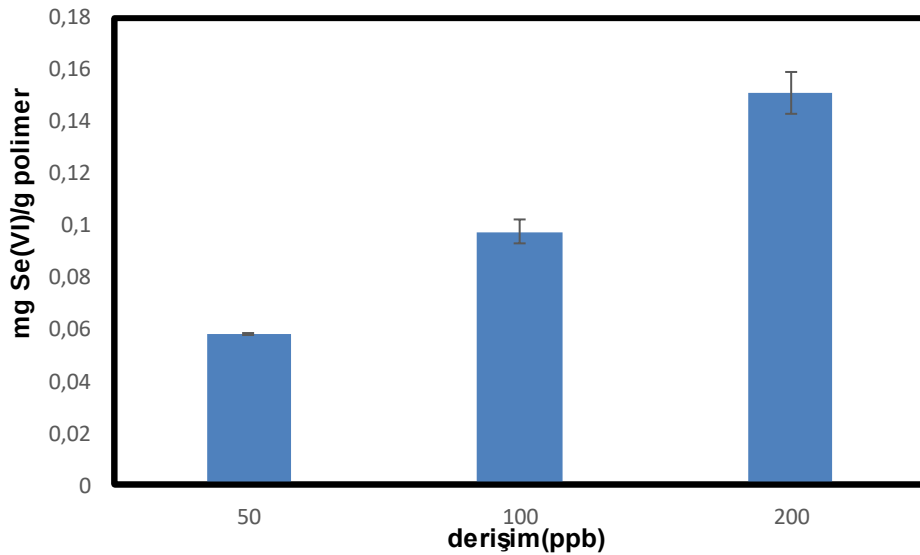
DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların tekrar kullanılabilirliğinin belirlenebilmesi için aynı kumaşlar 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi yapılarak incelenmiştir. Şekil 4.29.'da DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların Se(VI) adsorpsiyon miktarı mg Se(VI)/g olarak ve % 3'lük HNO₃ 'teki desorpsiyon verimi % desorpsiyon şeklinde 5 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü şeklinde verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların yaklaşık olarak 32 mg Se(VI)/g olan adsorpsiyon miktarı diğer adsorpsiyon döngülerinde yaklaşık olarak aynı miktarda devam etmiştir. Se(VI) desorpsiyon yüzdesi incelendiğinde ise 5 döngü için %90-%95 arasında değişmekte olduğu görülmektedir. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların adsorpsiyon kapasitesinin çok fazla düşmemesi ve desorpsiyon miktarının 5 döngü boyunca %90'dan aşağıya düşmemesi DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların Se(VI) adsorpsiyonu için verimli bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 4.29. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların tekrar kullanılabilirliği. Adsorpsiyon çözeltisi: Se(VI) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, adsorpsiyon süresi: 6 saat. Desorpsiyon çözeltisi: HNO₃ çözelti miktarı: %3 HNO₃ desorpsiyon süresi: 24 saat, çözelti hacmi: 30 mL, kumaş miktarı: 10 mg, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

4.4.8. Çeşme Suyu Ortamında Se(VI) İyonlarının Adsorpsiyonu

DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların doğal su numunelerinde Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilir olup olmadığının belirlenmesi için çeşme suyu numunelerine Se(VI) değişik derişimlerde eklenerek adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 50, 100, 200 ppb derişimlerinde Se(VI) iyonları içeren çeşme suyu numunelerinin DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılı PE/PP dokumasız kumaşlar ile muamele edilmesi sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.30'da verilmiştir. Görüldüğü üzere, çeşme suyuna eklenen Se(VI) iyonlarının derişimlerinin artmasıyla Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonu da artmıştır.



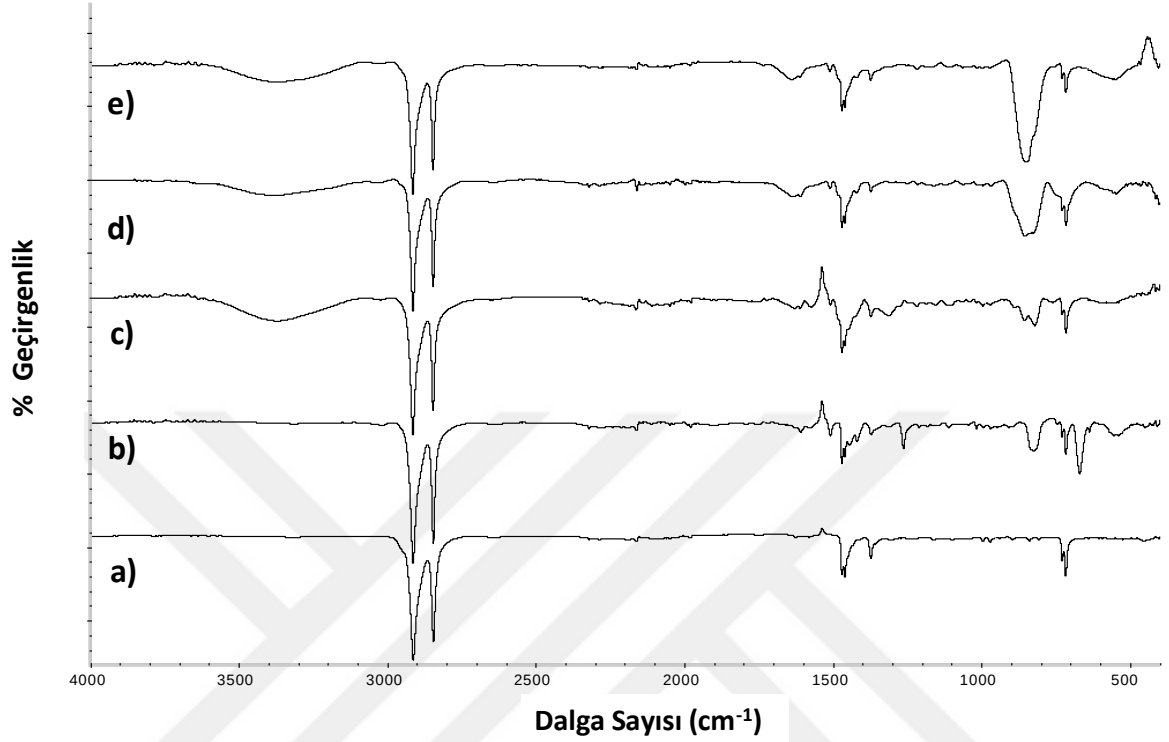
Şekil 4.30. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların çeşme suyu ortamında Se(VI) adsorpsiyonu. Se(VI) derişimi:50,100,200 ppb, çözelti hacmi: 30 mL, pH: 4,00, kumaş miktarı: 10 mg, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25 °C.

4.5. Karakterizasyon Çalışmaları

4.5.1. FT-IR Çalışmaları

Gövde polimeri olarak kullanılan PE/PP, CMS aşılınmış, DMAPA ile modifiye edilmiş, As(V) adsorplanmış ve Se(VI) adsorplanmış PE/PP dokumasız kumaşların içerdiği fonksiyonel grupları ve yüzeyinde meydana gelen kimyasal

değişikliklerin karakterizasyonu Şekil 4.31.'de verilen FT-IR spektrumları ile incelenmiştir.



Şekil 4.31. a) Gövde polimer PE/PP b) CMS aşılantısı c) DMAPA modifiye edilmiş d) As(V)-adsorplamış e) Se(VI) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşlara ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4.31.a'da verilen gövde polimer PE/PP ait FT-IR spektrumunda; PE/PP gövde polimer yapısının karakteristik pikleri olan, 2914 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ asimetrik gerilme) ve 2847 cm^{-1} 'deki ($-\text{CH}_2$ simetrik gerilme) karakteristik absorpsiyon pikleri ortaya çıkmıştır [9]. Şekil 4.31.b'de gövde polimer PE/PP'nin yüzeyinin CMS ile aşılantısı sonucunda CMS'ye ait karakteristik absorpsiyon pikleri 1263 cm^{-1} (C-Cl dönme) ve 671 cm^{-1} (C-Cl gerilme) gözlenmiştir [65]. Şekil 4.31.c'de CMS aşılantısı PE/PP dokumasız kumaşın DMAPA ile modifikasyonu sonucunda CMS ait 1263 cm^{-1} ve 671 cm^{-1} 'deki karakteristik pikleri kaybolduğu ve DMAPA'ya ait 3372 cm^{-1} (N-H gerilme) karakteristik absorpsiyon piki ortaya çıktığı gözlenmiştir. Şekil 4.31. d'de DMAPA ile modifiye edilmiş dokumasız kumaşın 250 ppm As(V) çözeltisi ile muamelesi sonucunda AsO_4^{3-} iyonundan gelen ve As-O titreşimine ait karakteristik pikin 822 cm^{-1} de gözlenmesi As(V) iyonlarının geliştirilen malzemenin

yüzeyine adsorplandığını göstermektedir [99]. Şekil 4.31.e’de DMAPA ile modifiye edilmiş dokumasız kumaşın 250 ppm Se(VI) çözeltisi ile muamelesi sonucunda SeO_4^{2-} iyonundan gelen ve karakteristik Se-O titreşimine ait 847cm^{-1} deki karakteristik pik Se(VI) iyonlarının geliştirilen malzemenin yüzeyine adsorplandığını göstermektedir [100].

4.5.2. TGA Analizleri

Gövde polimer olarak kullanılan PE/PP, CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaş, DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP ve As(V) iyonu adsorplanmış PE/PP ve Se(VI) iyonu adsorplanmış dokumasız kumaşların termal davranışlarının tespit edilmesi amacıyla termogravimetrik analizler (TGA), N_2 atmosferinde $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. PE/PP, CMS aşılınmış PE/PP, DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP, As(V) iyonu adsorplanmış PE/PP ve Se(VI) iyonu adsorplanmış PE/PP dokumasız kumaşlara ait dinamik termogram ve türevleri Şekil 4.32.a, 4.32.b, 4.32.c, 4.32.d, 4.32.e’de görülmektedir. Şekil 4.32.a’da görüldüğü gibi PE/PP dokumasız kumaşın termal bozunması tek basamaklı bozunma olarak meydana gelmektedir. PE/PP dokumasız kumaşın termal kararlılığını yaklaşık 382°C ’ye kadar korumaktadır. Termal bozunmanın başlama sıcaklığı 370°C , bitiş sıcaklığı 500°C ’dir. Maksimum bozunma sıcaklığı 441°C ’dir. Termal bozunma sonrasında 600°C ’deki kalan artık miktarı %1,116’dır.

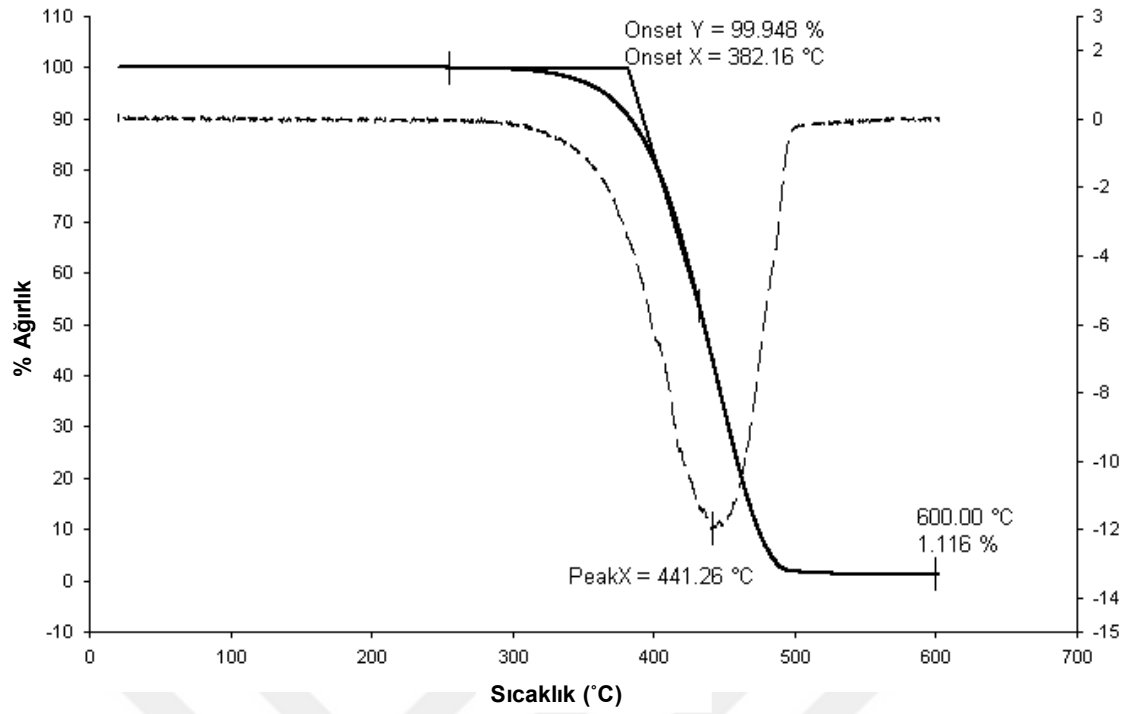
Şekil 4.32.b’de verilen CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşa ait termogramdan görüldüğü gibi yapıya CMS aşılınması ile üç basamaklı bozunma gerçekleşmiştir. CMS aşılınmış dokumasız PE/PP kumaş termal kararlılığını 270°C ’ye kadar korumaktadır. Termal bozunmanın ilk basamağının başlama sıcaklığı 260°C olup yaklaşık 340°C ’de son bulmaktadır. Maksimum bozunma sıcaklığı 316°C ’dir. İkinci basamağın başlama sıcaklığı ise yaklaşık 360°C olup yaklaşık 450°C ’de son bulmaktadır. Maksimum bozunma sıcaklığı 424°C ’dir. Termal bozunmanın üçüncü basamağının başlama sıcaklığı yaklaşık 500°C ’dir. Bitiş sıcaklığı ise 700°C olarak bulunmuştur. Maksimum bozunma sıcaklığı 650°C ’dir. Termal bozunma sonrasında 800°C ’deki kalan artık miktarı %0.693’dır.

Şekil 4.32.c’de verilen DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşa ait termogram görülmektedir. DMAPA modifikasyonu sonrasında iki basamaklı termal bozunma gerçekleştiği görülmektedir. DMAPA ile

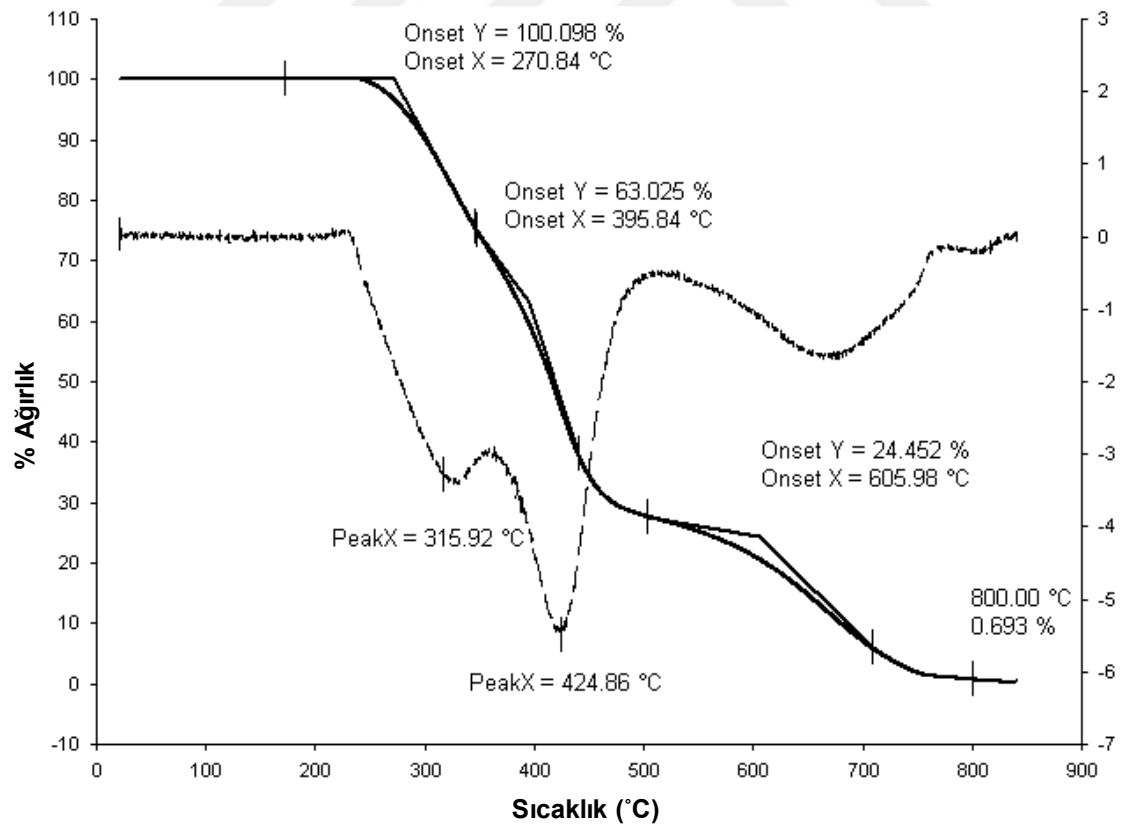
modifiye edilmiş CMS aşılantmış PE/PP dokumasız kumaş termal kararlılığını 200°C'ye kadar korumaktadır. Termal bozunmanın ilk basamağının başlama sıcaklığı yaklaşık 180°C olup yaklaşık 300°C'de son bulmaktadır. Maksimum bozunma sıcaklığı 210°C'dir. İkinci basamağın başlama sıcaklığı ise yaklaşık 390°C olarak tespit edilmiştir. Bu basamak yaklaşık 490°C'de son bulmaktadır. Maksimum bozunma sıcaklığı 453°C'dir. Termal bozunma sonrasında 900°C'deki kalan artık miktarı %0,142 dir.

Şekil 4.32.d'de verilen As(V) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşa ait termogram görülmektedir. As(V) adsorpsiyonu sonrasında iki basamaklı termal bozunma gerçekleştiği görülmektedir. As(V) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaş termal kararlılığını 247°C'ye kadar korumaktadır. Termal bozunmanın ilk basamağının başlama sıcaklığı yaklaşık 220°C olup yaklaşık 300°C'de son bulmaktadır. Maksimum bozunma sıcaklığı 270°C'dir. İkinci basamakta ise başlama sıcaklığı yaklaşık 390°C'dir. Bu basamak yaklaşık 500°C'de son bulmaktadır. Maksimum bozunma sıcaklığı 450°C'dir. Termal bozunma sonrasında 850°C'deki kalan artık miktarı %0,399'dur.

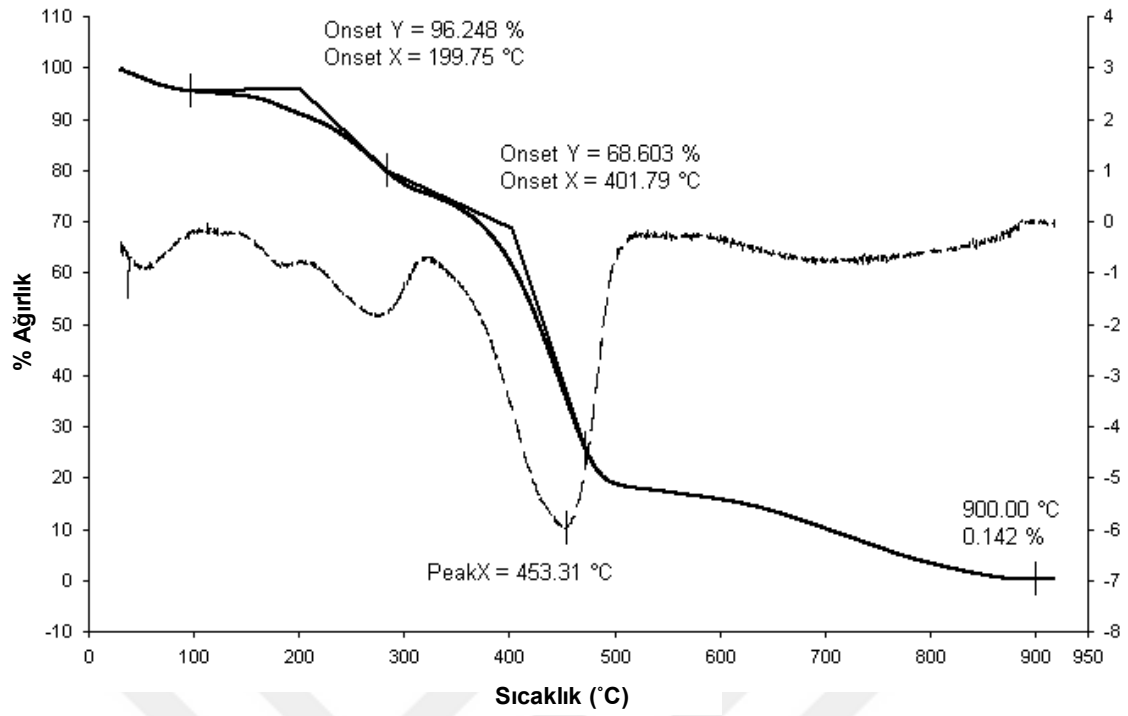
Şekil 4.32.e'de verilen Se(VI) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşa ait termogram görülmektedir. Se(VI) adsorpsiyonu sonrasında iki basamaklı termal bozunma gerçekleştiği görülmektedir. Se(VI) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaş termal kararlılığını 202°C'ye kadar korumaktadır. Termal bozunmanın ilk basamağının başlama sıcaklığı yaklaşık 190°C'de olup bu basamak yaklaşık 220°C'de son bulmaktadır. Maksimum bozunma sıcaklığı 206°C'dir. İkinci basamak ise yaklaşık 360°C'de başlamaktadır. Bu basamağın sonlanması ise 450°C'de gerçekleşmektedir. Maksimum bozunma sıcaklığı 385°C'dir. Termal bozunma sonrasında 850°C'deki artık miktarı yaklaşık %1,236'dır.



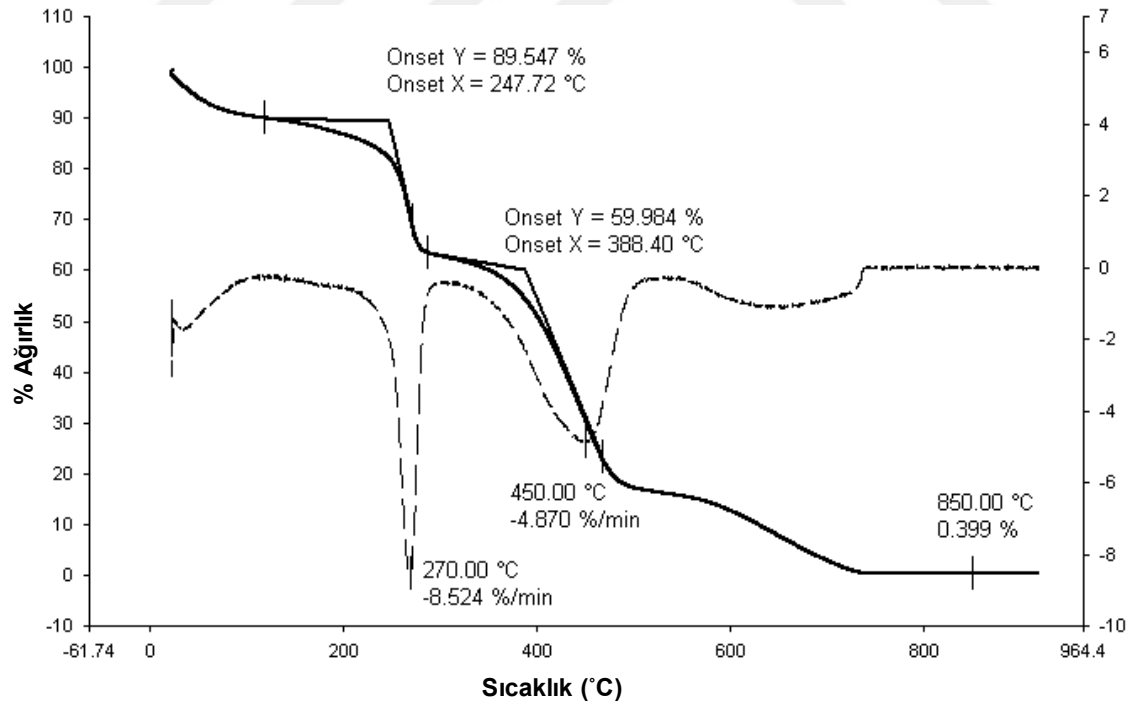
Şekil 4.32.a. PE/PP dokumasız kumaşa ait termogramı ve türevi.



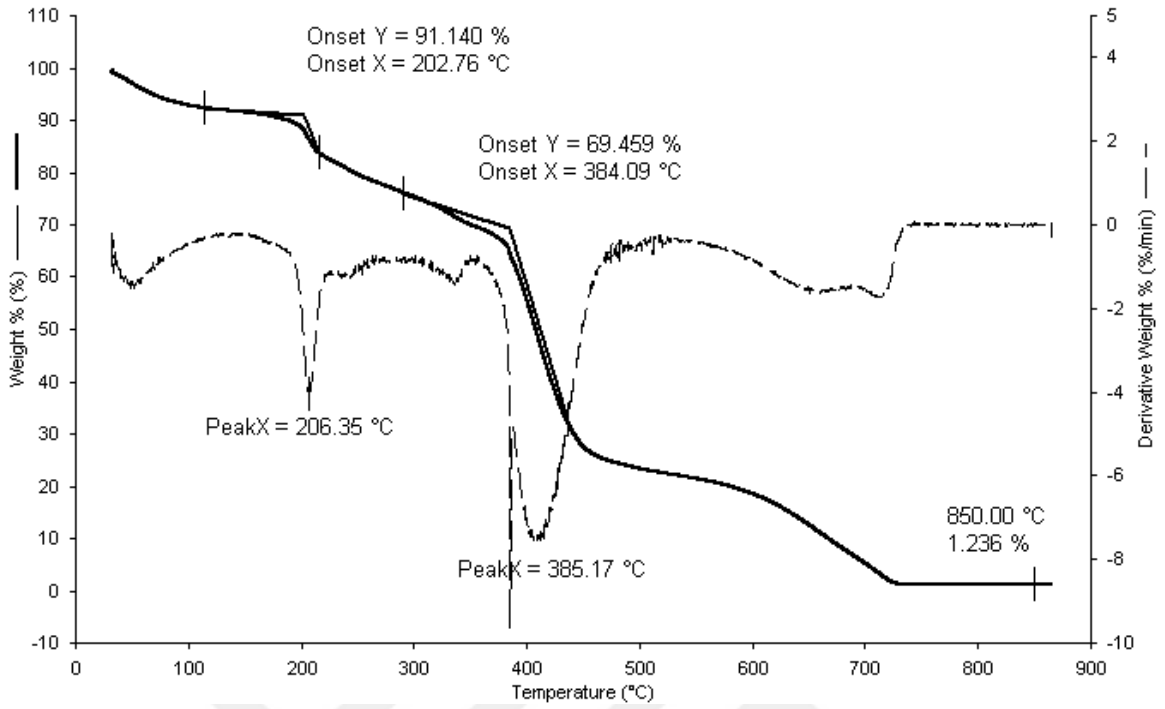
Şekil 4.32.b. CMS aşılantmış PE/PP dokumasız kumaşa ait termogramı ve türevi.



Şekil 4.32.c. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılanmış PE/PP dokumasız kumaşa ait termogramı ve türevi.



Şekil 4.32.d. As(V) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşa ait termogramı ve türevi.



Şekil 4.32.e. Se(VI) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşa ait termogramı ve türevi.

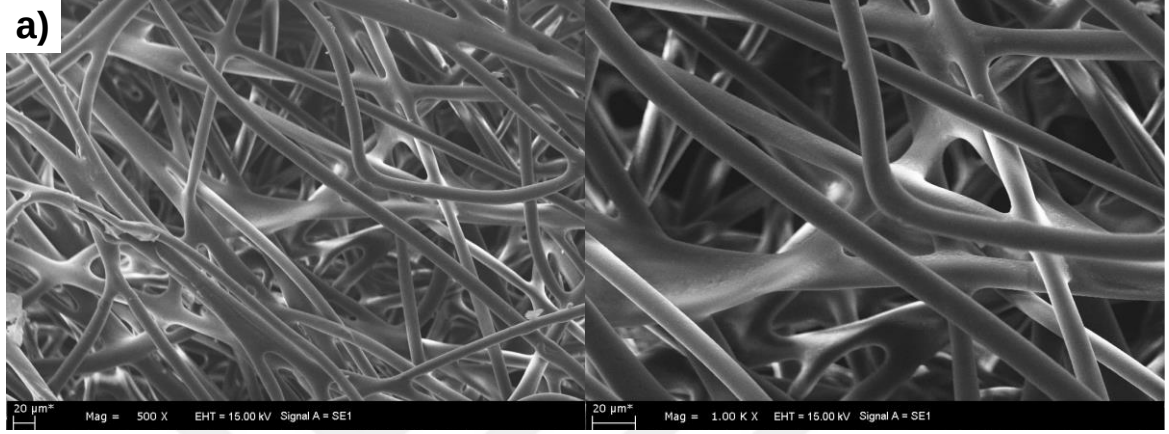
4.5.3. SEM Analizleri

PE/PP, CMS aşılantı PE/PP, DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP, As(V) adsorplamış PE/PP ve Se(VI) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşın yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiştir. Şekil 4.33.a.'da PE/PP dokumasız kumaşın, Şekil 4.33.b.'de CMS aşılantı PE/PP dokumasız kumaşın, Şekil 4.33.c.'de DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşın, Şekil 4.33.d.'de As(V) iyonu adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşın ve Şekil 4.33.e'de Se(VI) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşın 500x ve 1000x büyütme altında SEM görüntüleri verilmiştir.

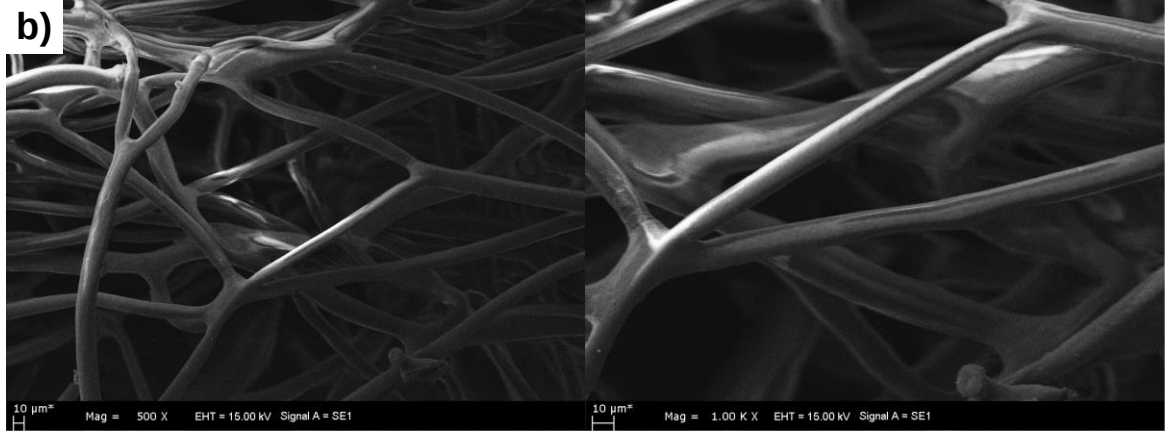
Ayrıca adsorplanan As(V) iyonlarının ve Se(VI) iyonlarının haritalama görüntüsü Şekil 4.34.a ve b'de verilmiştir. SEM görüntülerinden PE/PP dokumasız kumaşın ortalama lif çapı başlangıçta yaklaşık 13 μm olarak ölçülmüştür. Fakat PE/PP dokumasız kumaş yüzeyine CMS monomeri %130 aşılındıktan sonra kumaşın ortalama lif çapı yaklaşık 20 μm 'ye kadar artmıştır. DMAPA ile modifiye edilen PE/PP dokumasız kumaşın ortalama lif çapında fazla bir artış olmamıştır ve yaklaşık 21 μm olarak ölçülmüştür. As(V) adsorplanan kumaşın haritalama görüntüsü alınmış

ve yüzeyde bulunan adsorplanan As(V) iyonları turuncu renk ile işaretlenmiştir. Se(VI) kumaşın haritalama görüntüsü ise mavi renkle gösterilmiştir.

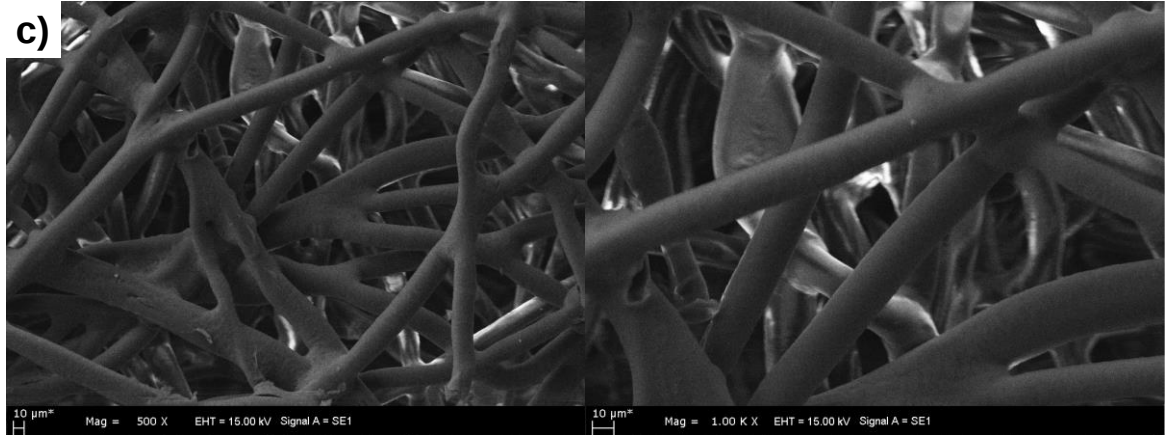
SEM görüntüleri incelendiğinde PE/PP dokumasız kumaş yüzeyine yapılan CMS aşılması ve DMAPA modifikasyon işlemleri sonucunda kumaş yapısında herhangi bozunma olmadığı görülmüştür.



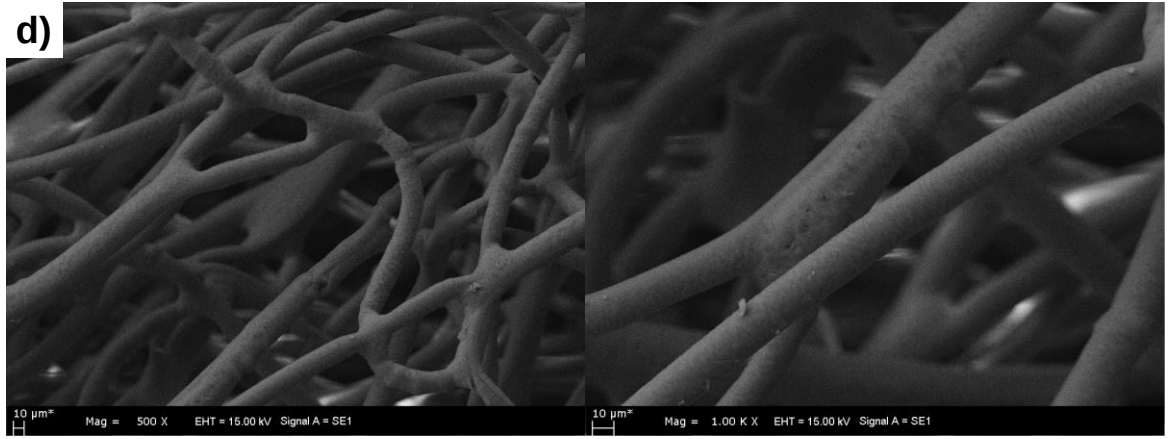
Şekil 4.33.a. PE/PP dokumasız kumaşın 500x ve 1000x'deki SEM görüntüleri.



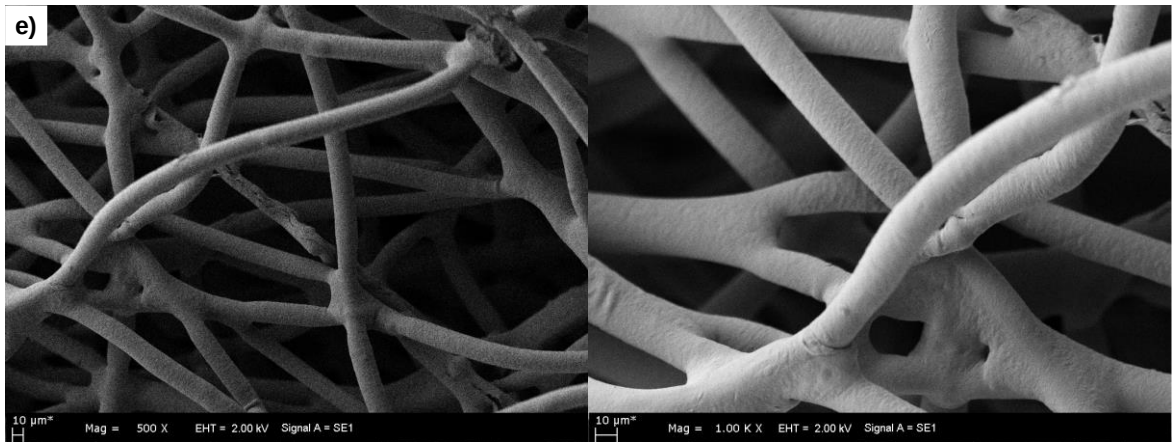
Şekil 4.33.b. CMS aşılantmış PE/PP dokumasız kumaşın 500x ve 1000x'deki SEM görüntüleri. Aşılama derecesi:%130.



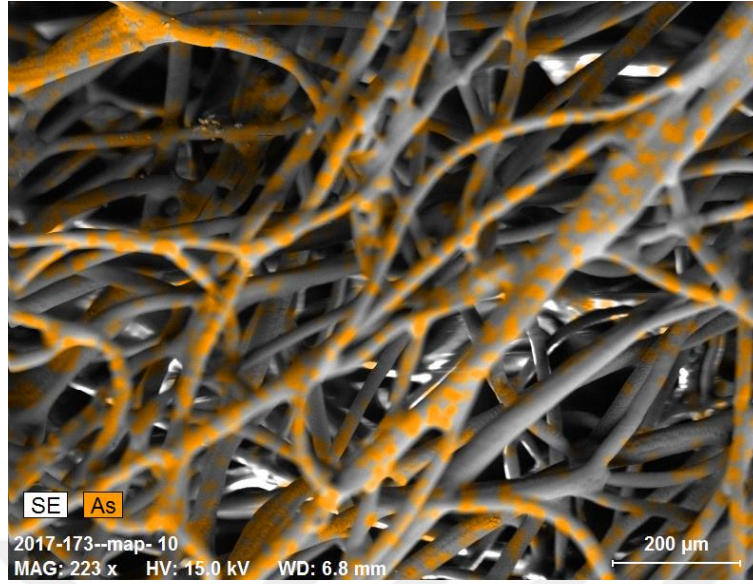
Şekil 4.33.c. DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılانmış PE/PP dokumasız kumaşın 500x ve 1000x'deki SEM görüntüleri. Modifikasyon miktarı:%90.



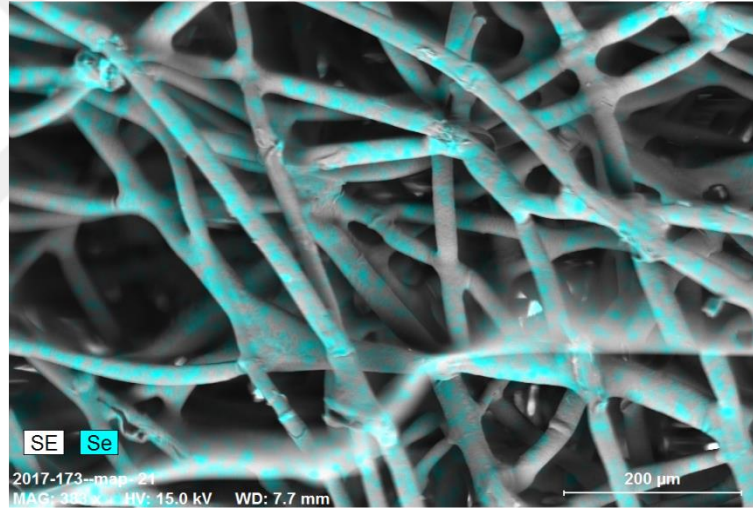
Şekil 4.33.d. As(V) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşın 500x ve 1000x'deki SEM görüntüleri.



Şekil 4.33.e. Se(VI) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşın 500x ve 1000x'deki SEM görüntüleri.



Şekil 4.34.a. As(V) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşın haritalama görüntüsü.

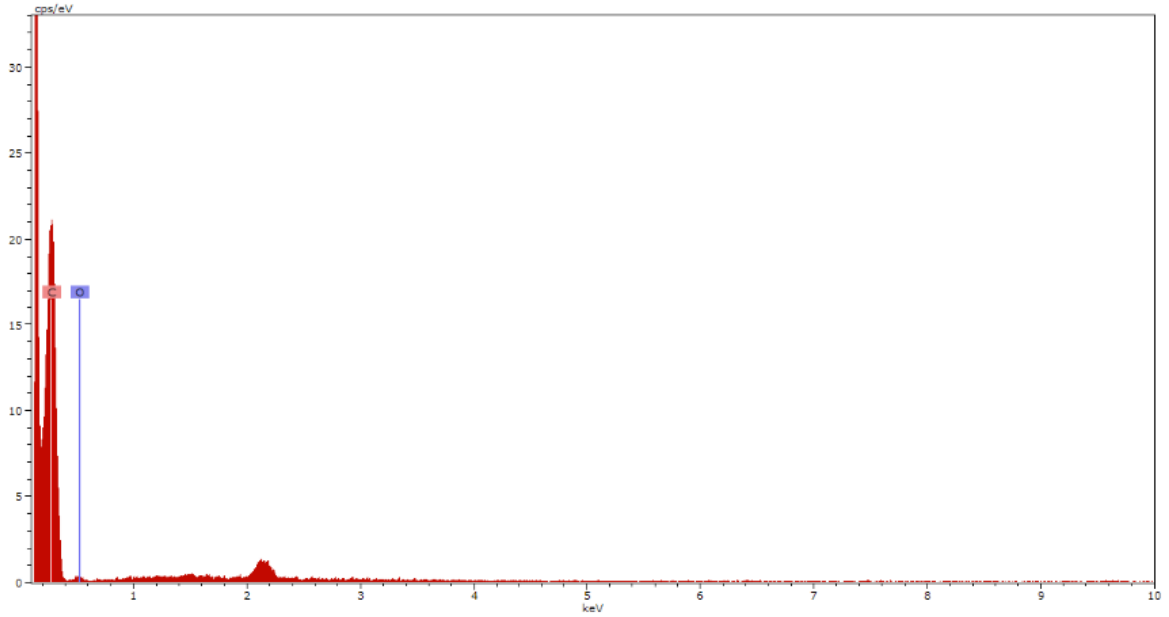


Şekil 4.34.b. Se(VI) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşın haritalama görüntüsü

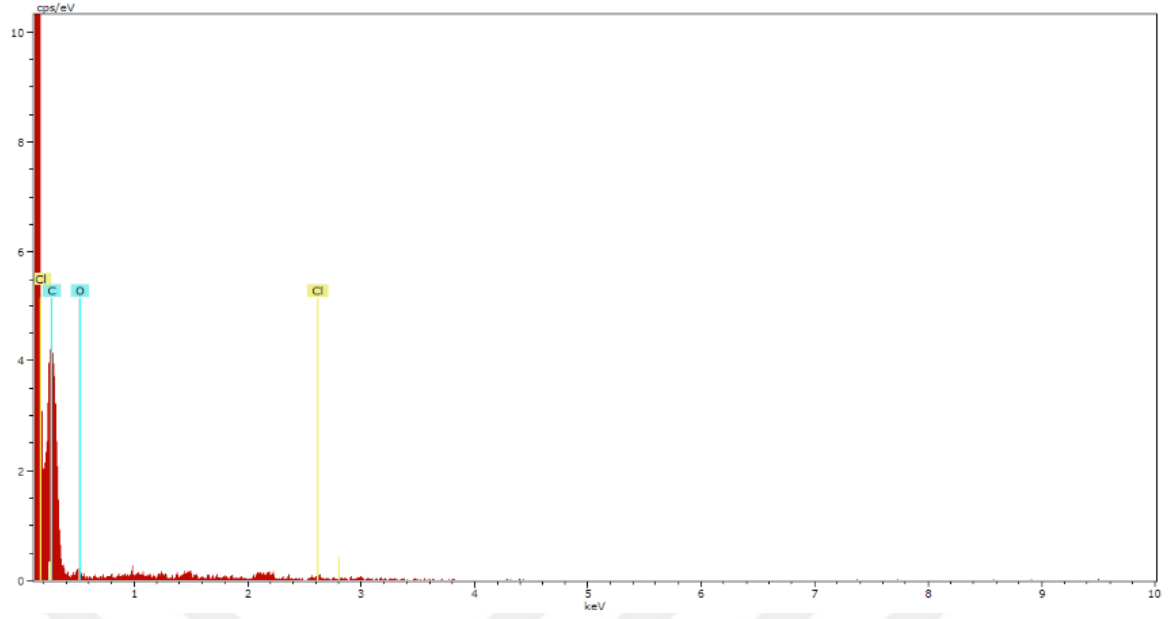
4.5.4. EDX Analizleri

PE/PP dokumasız kumaş, CMS aşılantmış PE/PP dokumasız kumaş, DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaş, As(V) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaş ve Se(VI) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşların EDX spektrumları sırasıyla Şekil 4.35'te verilmiştir. Elementlerin % bileşimleri ise Çizelge 4.5'te yer almaktadır. Şekil 4.35'te yaklaşık 2keV gözlenen pik SEM analizleri için kumaşların altın ile kaplanmasından kaynaklanan altın pikidir.

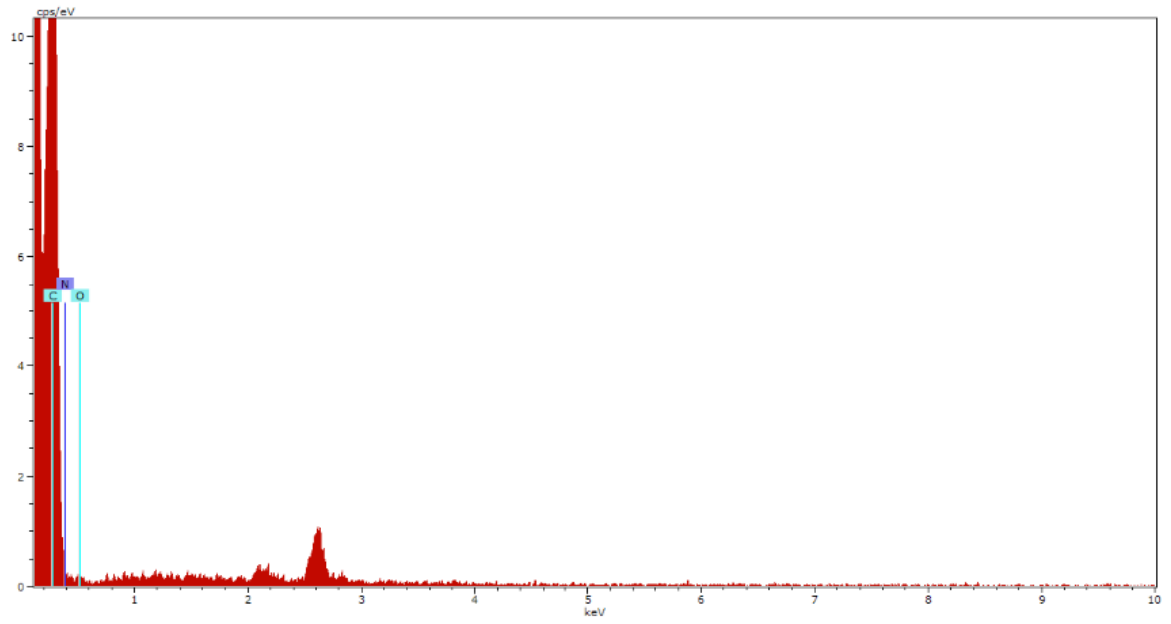
Şekil 4.35.a'da spektrumda PE/PP dokumasız kumaşın yapısında bulunan C (%95,93) ve O (%4,065) elementlerinin pikleri gözlenmektedir. Dokumasız PE/PP kumaşın CMS ile aşılmasından sonra C (%78,48) elementinin pik şiddetini azaldığı, O (%16,71) elementinin pik şiddetinin arttığı ve yapıya Cl (% 4,79) elementinin katıldığı Şekil 4.35.b'de görülmektedir. DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşta C (%89,43) elementinin pik şiddetinin arttığı, O (%4,78) elementinin pik şiddetinin azaldığı ve N (% 5,78) elementinin arttığı Şekil 4.35.c'de görülmektedir. As(V) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşta C(% 69,92) elementinin pikinin azaldığı, O (%18,69) elementlerinin pik şiddetinin artığını N(%6,77) elementinin pikinin yaklaşık olarak aynı kaldığını ve yapıya As (% 4,59) elementinin katıldığı Şekil 4.35.d'de görülmektedir. Se(VI) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşta C(%73,69) elementinin pikinin azaldığı, O (%16,24) elementlerinin pik şiddetinin artığını N(%5,51) elementinin pikinin yaklaşık olarak aynı kaldığını ve yapıya Se(% 4,54) elementinin katıldığı Şekil 4.35.e'de görülmektedir. EDX spektrumlarında elde edilen bilgiler ışığında aşılama, modifikasyon ve adsorpsiyon işlemlerinin başarıyla gerçekleştiği tespit edilmiştir.



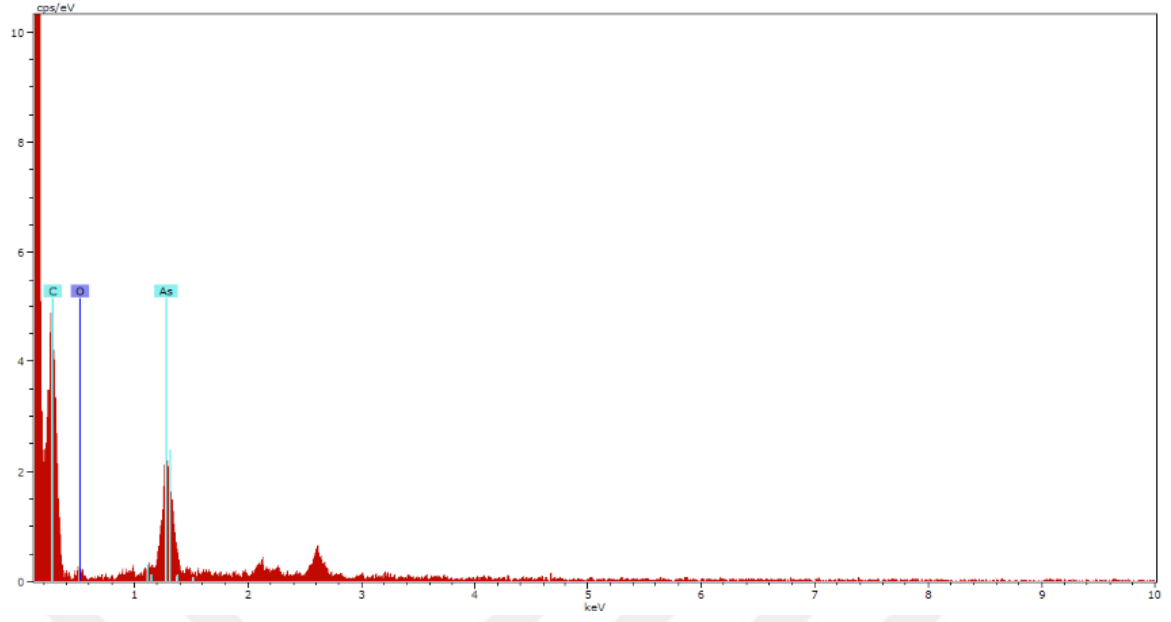
Şekil 4.35.a. PE/PP dokumasız kumaşın EDX spektrumu.



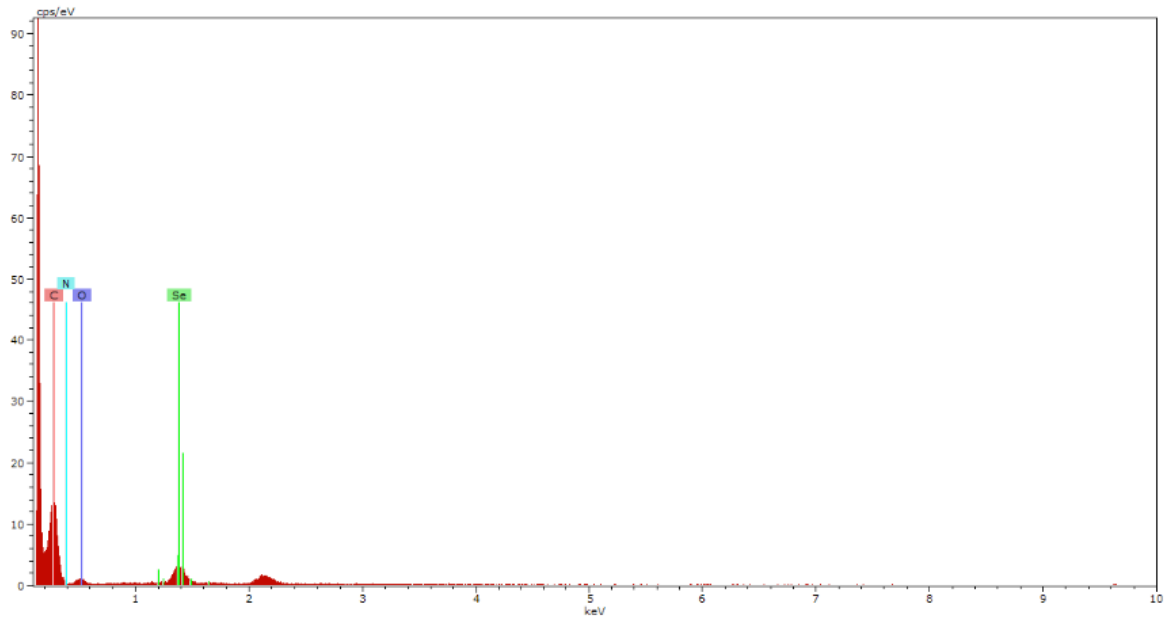
Şekil 4.35.b. CMS aşılannmış PE/PP dokumasız kumaşın EDX spektrumu.



Şekil 4.35.c. DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşın EDX spektrumu.



Şekil 4.35.d. As(V) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşın EDX spektrumu.



Şekil 4.35.e. Se(VI) adsorplamış PE/PP dokumasız kumaşın EDX spektrumu.

Çizelge 4.6. EDX analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi.

Örnek	Elementlerin Bileşimi (%Kütle)				
	C	O	N	Cl	As(V)/Se(VI)
PE/PP dokumasız kumaş	95,93	4,065	-	-	-
CMS aşılانmış PE/PP dokumasız kumaş	78,48	16,71	-	4,79	-
DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılı kumaş	89,43	4,78	5,78	-	-
As(V) adsorplamış kumaş	69,92	18,69	6,77	-	4,59
Se(VI) adsorplamış kumaş	73,69	16,24	5,51	-	4,54

4.5.5. Elemental Analiz Sonuçları

PE/PP, CMS aşılانmış PE/PP, DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşın %N, %C ve %H elementel analiz sonuçları Çizelge 4.6'de verilmiştir. PE/PP; C ve H elementlerinden oluşmaktadır. Deneysel olarak PE/PP için % 88,17 C ve %12,96 H olduğu tespit edilmiştir. PE/PP kumaşın CMS ile aşılانması sonucu elde edilen %170 CMS aşılانmış kumaşın yapısında ise %81,16 C ve %8,7655 H olduğu tespit edilmiştir. Burada CMS ile aşılانması ile C ve H miktarlarında azalma gözlenmiştir. Bunun sebebi aşılانan monomerin yapısında Cl varlığıdır. Aşılانmış PE/PP dokumasız kumaşın DMAPA ile modifikasyonu sonucunda kumaş yapısında N elementi tespit edilmiştir. DMAPA-CMS-PE/PP kumaşta %4,95 N elementinin gözlenmesi, DMAPA moleküllerinin, CMS aşılانmış PE/PP dokumasız kumaşın yüzeyine başarılı bir şekilde modifiye olduğunu göstermektedir. PE/PP dokumasız kumaşın yüzeyindeki DMAPA fonksiyonel gruplarının miktarı 2,75 mmol DMAPA/g kumaş olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7. Elemental analiz sonuçları.

	%N	%C	%H
PE/PP	0,00	88.17	12.96
CMS-PE/PP	0,00	81.16	8.76
DMAPA-CMS-PE/PP	4.95	71.21	8.67

4.5.6. XPS Analizleri

PE/PP dokumasız kumaşlara 4-(klorometil) stiren aşılama, 3-(dimetilamino)-1-(propilamin) ile gerçekleştirilen kimyasal modifikasyon As(V) iyonlarının adsorpsiyonu ve Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonu nedeniyle dokumasız kumaşın yüzeyinde oluşabilecek kimyasal değişimler XPS ile incelenmiştir. Şekil 4.36.'te PE/PP, CMS-PE/PP, DMAPA-CMS-PE/PP, As(V)-DMAPA-CMS-PE/PP, Se(VI)-DMAPA-CMS-PE/PP polimerik yapıların XPS spektrumları verilmiştir. Dokumasız kumaşların yüzeylerinde tespit edilen elementlerin yüzde bileşimleri Çizelge 4.7.'de ve bu elementlere karşılık gelen enerji değerleri ise Çizelge 4.8.'te verilmiştir. Şekil 4.36.a'da PE/PP'nin XPS spektrumunda 284,86 eV, 531,89 eV değerlerinde gözlenen iki pik sırasıyla, C (1s, %96,24) ve O (1s, %3,76) elementlerine karşılık gelmektedir. CMS ile meydana gelen %130 aşılama dereceli aşılama reaksiyonu ile PE/PP dokumasız kumaşın yüzeyinde oluşan polimerik yapının XPS spektrumu Şekil 4.36.b'de verilmiştir. CMS-PE/PP'nin XPS spektrumunda 285,93 eV, 533,21 eV, 201,08 eV değerlerinde gözlenen üç pik sırasıyla, C (1s, %86,41), O (1s, %9,75) ve Cl (2p, % 3,85) elementlerine karşılık gelmektedir. Şekil 4.36.a ve 4.36.b spektrumları karşılaştırıldığında, CMS'nin aşılama ile Cl elementlerinin yapıya dahil olması CMS'nin PE/PP yüzeyine başarılı bir şekilde aşılama olduğunu göstermektedir. Şekil 4.36.c'de %90 modifikasyon dönüşüm oranlı DMAPA-CMS-PE/PP'nin XPS spektrumunda 285,17 eV, 532,3 eV, 399,5 eV ve 197,73 eV değerlerinde gözlenen dört pik sırasıyla, C (1s, % 84,95), O (1s, %7,19), N (1s, % 6,29) ve Cl (2p, % 1,57) elementlerine karşılık gelmektedir. DMAPA-CMS-PE/PP dokumasız kumaşlarının 250 ppm As(V) çözeltisi ile muamele edildikten sonra alınan XPS spektrumu Şekil 4.36.d'de verilmiştir. As(V)-DMAPA-CMS-PE/PP'nin XPS spektrumunda 284,89 eV, 531,66 eV, 399,89 eV, 197,20 eV, 45,03 eV değerlerinde gözlenen dört pik sırasıyla, C (1s, % 81,8), O (1s, % 11,13), N (1s, % 4,18) ve As (3d, % 1,78) elementlerine

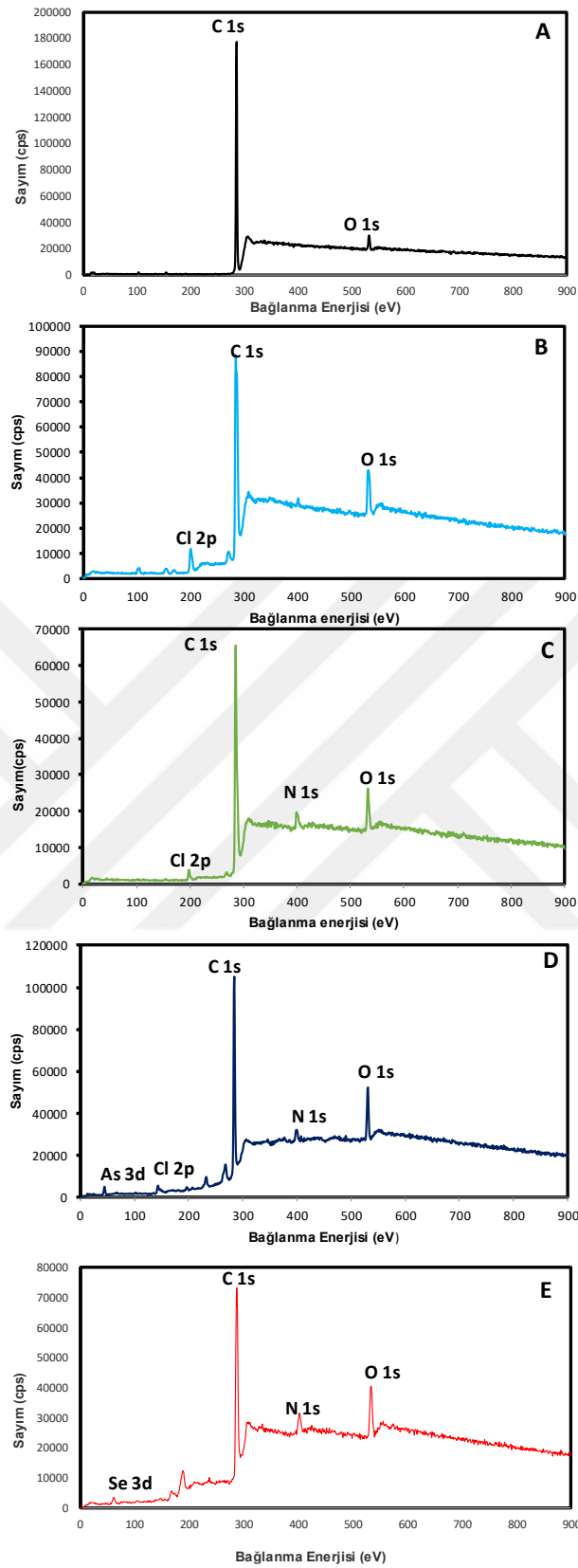
karşılık gelmektedir. Bu spektrumda 45,03 eV değerinde arsenik elementine karşılık gelen bir pikin gözlenmesi ve oksijen pikindeki artış, DMAPA-CMS-PE/PP dokumasız kumaş yüzeyine As(V) iyonlarının (AsO_4^{3-}) adsorplandığını göstermektedir. DMAPA-CMS-PE/PP dokumasız kumaşlarının 250 ppm Se(VI) çözeltisi ile muamele edildikten sonra alınan XPS spektrumu Şekil 4.36.e’de verilmiştir. Se(VI)-DMAPA-CMS-PE/PP’nin XPS spektrumunda 286,29 eV, 532,77 eV, 401,33 eV ve 60,37 eV değerlerinde gözlenen dört pik sırasıyla, C (1s, % 80,07), O (1s, % 11,49), N (1s, % 7,24) ve Se (3d, % 1,19) elementlerine karşılık gelmektedir. Bu spektrumda 60,37 eV değerinde selenyum elementine karşılık gelen bir pikin gözlenmesi ve oksijen pikindeki artış, DMAPA-CMS-PE/PP dokumasız kumaş yüzeyine Se(VI) iyonlarının (SeO_4^{2-}) adsorplandığını göstermektedir.

Çizelge 4.8. XPS analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi.

	Yüzeydeki Elementlerin Bileşimi (%)					
	C 1s	O 1s	N 1s	Cl 2p	As 3d	Se 3d
PE/PP	96,24	3,76	-	-	-	-
CMS-PE/PP	86,41	9,75	-	3,85	-	-
DMAPA-CMS-PE/PP	84,95	7,19	6,29	1,57	-	-
As(V)-DMAPA-CMS-PE/PP	81,8	11,13	4,18	1,12	1,78	-
Se(VI)-DMAPA-CMS-PE/PP	80,07	11,49	7,24	-	-	1,19

Çizelge 4.9. XPS analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bağlanma enerjileri.

	Bağlanma Enerjileri (eV)					
	C 1s	O 1s	N 1s	Cl 2p	As 3d	Se 3d
PE/PP	284,86	531,89	-	-	-	-
CMS-PE/PP	285,93	533,21	-	201,08	-	-
DMAPA-CMS-PE/PP	285,17	532,3	399,5	197,73	-	-
As(V)-DMAPA-CMS-PE/PP	284,89	531,66	399,89	197,20	45,03	-
Se(VI)-DMAPA-CMS-PE/PP	286,29	532,77	401,33	-	-	60,37



Şekil 4.36. a) PE/PP, b) CMS-PE/PP, c) DMAPA-CMS-PE/PP, d) As(V)-DMAPA-CMS-PE/PP, e) Se(VI)- DMAPA-CMS-PE/PP' nin XPS spektrumları. Aşılama derecesi:%130, Modifikasyon miktarı:%90.

5.SONUÇLAR

- Bu çalışmada radyasyon ile başlatılan aşı polimerizasyonu yöntemi kullanılarak 3-(dimetilamino)-1-propilamin (DMAPA) ile modifiye edilmiş 4-(klorometil) stiren (CMS) aşılınmış polietilen kaplı polipropilen dokumasız kumaşlar hazırlanmıştır.
- 10 kGy gama ışınlamasına maruz bırakılarak birlikte ışınlama yöntemi ile toluen kullanılarak hazırlanan CMS çözeltilerinde en yüksek derişim olan %70 monomer derişimde %170 aşılama derecesine ulaşıldığı görülmüştür.
- Yapılan çalışmalar sonucunda en yüksek modifikasyon miktarı % 70 DMAPA / % 30 IPA derişimli modifikasyon çözeltisi ile elde edilmiştir. 24 saat sonunda % 100 (2,75 mmol DMAPA/ g polimer) dönüşümü gerçekleştiği hesaplanmıştır.
- As(V) adsorpsiyonu için en yüksek tutunma pH 4,00' te 30,57 mg As(V)/g polimer olarak görülürken As(III) adsorpsiyonunun çok düşük değerlerde olduğu yaklaşık 2 mg As(III)/g polimer değerlerinde olduğu görülmüştür.
- 10 ppm As(V) çözeltisi ile yapılan çalışmalarda 150 dakikadan itibaren denge adsorpsiyon değerine ulaşmaya başlandığı gözlenmiş ve 360 dakika sonunda denge adsorpsiyon değerine ulaşılmıştır. As(V) iyonlarının DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşlar üzerine olan adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğu tespit edilmiştir.
- 25°C 'de 1 ppm As(V) başlangıç derişiminde As(V) iyonlarının adsorpsiyonu 2,97 mg As(V)/g polimer olarak bulunmuştur. As(V) iyonlarının başlangıç derişimi artırıldığında As(V) iyonlarının polimerik malzemeye adsorpsiyonun da doğrusal olarak arttığı tespit edilmiştir. 250 ppm As(V) için 25, 35 ve 45 °C' da elde edilen adsorpsiyon miktarları sırasıyla, 110,57, 127,87, 133,00 mg As(V)/g polimer olarak bulunmuştur.
- As(V) iyonlarının DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP dokumasız kumaşların üzerine olan adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Langmuir modeline göre DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların 25°C'deki maksimum teorik As(V) adsorplama kapasitesinin 111 mg As(V)/g polimer, 35°C'deki maksimum teorik As(V) adsorplama

kapasitesinin 130 mg As(V)/g polimer, 45°C'deki maksimum teorik As(V) adsorplama kapasitesinin 133 mg As(V)/g polimer olarak hesaplanmıştır.

- As(V) iyonlarının DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların üzerine olan adsorpsiyonunun girişim deneyinde, As(V) adsorpsiyonunu azaltan anyonların etkisi sıra ile Grafikteki sırasının $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^- = \text{NO}_3^-$ şeklinde olduğu görülmüştür.
- As(V) iyonlarının DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların üzerine olan adsorpsiyonunun iyonik şiddet etkisi deneyinde, iyon derişimi arttıkça As(V) adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir.
- Yapılan desorpsiyon çalışmaları sonucunda %100 desorpsiyon miktarının %3 (V/V) HNO_3 ile elde edildiği gözlenmiştir.
- Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü çalışmalarında 5 döngü sonucunda adsorpsiyon kapasitesinde çok fazla azalma olmadığı gözlenmiştir. Desorpsiyon miktarı %90 üzerinde bulunmuştur.
- Çeşme suyu çalışmalarında, eklenen As(V) iyonlarının derişimlerinin artmasıyla As(V) iyonlarının adsorpsiyonu da artmıştır.
- Se(VI) adsorpsiyonu için en yüksek tutunma pH 4,00'te 32.52 mg Se(VI)/g polimer olarak tespit edilmiştir.
- 10 ppm Se(VI) çözeltisi ile yapılan çalışmalarda 360 dakika sonunda denge adsorpsiyon değerine ulaşılmıştır. 25°C'de dengedeki Se(VI) adsorpsiyon miktarı 19,09 mg Se(VI)/g polimer olarak tespit edilmiştir.
- Se(VI) iyonlarının DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşlar üzerine olan adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğu tespit edilmiştir.

- 25°C 'de 1 ppm Se(VI) başlangıç derişiminde Se(VI) iyonlarının adsorpsiyonu 2,86 mg Se(VI)/g polimer olarak bulunmuştur. Se(VI) iyonlarının başlangıç derişimi artırıldığında Se(VI) iyonlarının polimerik malzemeye adsorpsiyonun da doğrusal olarak arttığı tespit edilmiştir. 250 ppm Se(VI) için elde edilen adsorpsiyon miktarı 107,68 mg Se(VI)/g polimer olarak bulunmuştur.
- Se(VI) iyonlarının DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların üzerine olan adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Langmuir modeline göre DMAPA ile modifiye edilmiş dokumasız PE/PP kumaşların 25°C'deki maksimum teorik Se(VI) adsorplama kapasitesinin 108,69 mg Se(VI)/g polimer olarak hesaplanmıştır.
- Se(VI) iyonlarının DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların üzerine olan adsorpsiyonunun girişim deneyinde, Se(VI) adsorpsiyonunu azaltan anyonların etkisi sıra ile Grafikteki sırasının $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > PO_4^{3-}$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir.
- Se(VI) iyonlarının DMAPA ile modifiye edilmiş PE/PP dokumasız kumaşların üzerine olan adsorpsiyonunun iyonik şiddet etkisi deneyinde, iyon derişimi arttıkça Se(VI) adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir.
- Yapılan desorpsiyon çalışmaları sonucunda en uygun desorpsiyon ajanı %3 (V/V) HNO_3 olarak bulunmuştur
- Gövde polimer PE/PP dokumasız kumaş, CMS aşılınmış PE/PP, DMAPA ile modifiye edilmiş CMS aşılınmış PE/PP, As(V) adsorplanmış ve Se(VI) adsorplanmış PE/PP dokumasız kumaşların yapıları FT-IR, TGA, SEM, EDX, elemental Analiz, XPS yöntemleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre CMS aşılınması, DMAPA modifikasyonu, As(V) ve Se(VI) adsorpsiyonlarının başarıyla gerçekleştirildiği gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Viraraghavan, T., Subramanian, K., Aruldoss, J., Arsenic in drinking water-problems and solutions, *Water Science and Technology*, 40, 69-76, **1999**.
- [2] Kavaklı, P. A., Güven, O., Removal of concentrated heavy metal ions from aqueous solutions using polymers with enriched amidoxime groups, *Journal of applied polymer science*, 93, 1705-1710, **2004**.
- [3] Kavaklı, P. A., Seko, N., Tamada, M., Güven, O., Adsorption efficiency of a new adsorbent towards uranium and vanadium ions at low concentrations, *Separation science and technology*, 39, 1631-1643, **2005**.
- [4] Shiraishi, T., Tamada, M., Saito, K., Sugo, T., Recovery of cadmium from waste of scallop processing with amidoxime adsorbent synthesized by graft-polymerization, *Radiation physics and Chemistry*, 66, 43-47, **2003**.
- [5] Seko, N., Basuki, F., Tamada, M., Yoshii, F., Rapid removal of arsenic (V) by zirconium (IV) loaded phosphoric chelate adsorbent synthesized by radiation induced graft polymerization, *Reactive and Functional Polymers*, 59, 235-241, **2004**.
- [6] Hegazy, E.-S. A., Kamal, H., Maziad, N., Dessouki, A., Membranes prepared by radiation grafting of binary monomers for adsorption of heavy metals from industrial wastes, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 151, 386-392, **1999**.
- [7] Nasef, M. M., Güven, O., Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions, *Progress in Polymer Science*, 37, 1597-1656, **2012**.
- [8] Seko, N., Tamada, M., Yoshii, F., Current status of adsorbent for metal ions with radiation grafting and crosslinking techniques, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 236, 21-29, **2005**.
- [9] Kavaklı, C., Kavaklı, P. A., Turan, B. D., Hamurcu, A., Güven, O., Quaternized dimethylaminoethyl methacrylate strong base anion exchange fibers for As (V) adsorption, *Radiation Physics and Chemistry*, 102, 84-95, **2014**.
- [10] Kanazawa, A., Ikeda, T., Endo, T., Antibacterial activity of polymeric sulfonium salts, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31, 2873-2876, **1993**.
- [11] Nishikubo, T., Kondo, T., Inomata, K., Study of polymeric photosensitizers. 5. Synthesis of multifunctional photosensitizers bonded on cross-linked polymer beads and their application for photoisomerization of potassium sorbate, *Macromolecules*, 22, 3827-3833, **1989**.
- [12] TAODA, H., HAYAKAWA, K., KAWASE, K., YAMAKITA, H., Photochemical conversion and storage of solar energy by azobenzene, *Journal of chemical engineering of Japan*, 20, 265-270, **1987**.
- [13] Cheng, C., Egbe, M., Grasshoff, J., Guarrera, D., Pai, R., Warner, J., Taylor, L., Synthesis of 1-(vinylbenzyl) thymine, a novel, versatile multi-

- functional monomer, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33, 2515-2519, **1995**.
- [14] Noël, C., Ching, K. C., Large, M., Reyx, D., Kajzar, F., Synthesis and characterization of polymers containing 4-cyanobiphenyl-based side groups for nonlinear optical applications, 3. Poly (p-chloromethylstyrene) derivatives, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 198, 1665-1678, **1997**.
- [15] Kihara, K., Toda, H., Mori, M., Hashimoto, M., Mizogami, S., The bile acid binding and hypocholesterolemic activity of anion—exchange resins bearing the imidazolium salt group, *European journal of medicinal chemistry*, 23, 411-415, **1988**.
- [16] Tabrizi, M. N., Davaran, S., Entezami, A. A., Synthesis of diclofenac polymeric prodrugs and their hydrolysis reactivity, *Iran Polym J*, 5, 243-251, **1996**.
- [17] Nouri Molalar, M., Ghashangi, Z., Nasirtabrizi, M. H., Parchehbaf Jadid, A., Synthesis and Characterization of Acrylic Copolymers of 4-Chloromethyl Styrene with Incorporation of Phthalimide Groups and Amination of Resulted Polymers, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 31, 35-40, **2012**.
- [18] Bhattacharya, A., Rawlins, J. W., Ray, P., *Polymer grafting and crosslinking*: John Wiley & Sons, 2008.
- [19] Barros, J., Fachine, G., Alcantara, M., Catalani, L., Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels produced by Fenton reaction, *Polymer*, 47, 8414-8419, **2006**.
- [20] Misra, B., Mehta, I., Khetarpal, R., Grafting onto cellulose. VIII. Graft copolymerization of poly (ethylacrylate) onto cellulose by use of redox initiators. Comparison of initiator reactivities, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 22, 2767-2775, **1984**.
- [21] Thomas, T. L., Mishra, A., ANS fluorescence as a tool to monitor cross-linking polymerization of acrylamide, *European polymer journal*, 38, 1805-1810, **2002**.
- [22] Misra, B., Jassal, J., Dogra, R., Grafting onto cellulose. VII. Graft copolymerization of methyl acrylate by use of metal chelates as initiators, *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 16, 1093-1106, **1981**.
- [23] Kurkuri, M. D., Lee, J.-R., Han, J. H., Lee, I., Electroactive behavior of poly (acrylic acid) grafted poly (vinyl alcohol) samples, their synthesis using a Ce (IV) glucose redox system and their characterization, *Smart materials and structures*, 15, p.417, **2006**.
- [24] Athawale, V., Rathi, S., Graft polymerization: starch as a model substrate, **1999**.
- [25] Naghash, H. J., Massah, A., Erfan, A., Free-radical crosslinking copolymerization of acrylamide and N, N'-methylenebis acrylamide by used Ce (IV)/polyethylene glycol and Ce (IV)/diethylmalonate redox initiator systems, *European polymer journal*, 38, 147-150, **2002**.

- [26] Misra, B., Jassal, J., Dogra, R., Sood, D. S., Grafting onto cellulose. VI. Graft copolymerization of vinyl acetate by use of metal chelates as initiators, *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 14, 1061-1070, **1980**.
- [27] Pradhan, A. K., Pati, N. C., Nayak, P. L., Grafting vinyl monomers onto nylon 6. IV. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto nylon 6 using the V5+–thiourea redox system, *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 1839-1843, **1982**.
- [28] Kumar, G., Smith, P. J., Payne, G. F., Enzymatic grafting of a natural product onto chitosan to confer water solubility under basic conditions, *Biotechnology and Bioengineering*, 63, 154-165, **1999**.
- [29] Chao, A.-C., Shyu, S.-S., Lin, Y.-C., Mi, F.-L., Enzymatic grafting of carboxyl groups on to chitosan—to confer on chitosan the property of a cationic dye adsorbent, *Bioresource technology*, 91, 157-162, **2004**.
- [30] Freddi, G., Anghileri, A., Sampaio, S., Buchert, J., Monti, P., Taddei, P., Tyrosinase-catalyzed modification of Bombyx mori silk fibroin: grafting of chitosan under heterogeneous reaction conditions, *Journal of biotechnology*, 125, 281-294, **2006**.
- [31] Jayakumar, R., Prabakaran, M., Reis, R., Mano, J., Graft copolymerized chitosan—present status and applications, *Carbohydrate Polymers*, 62, 142-158, **2005**.
- [32] Hegazy, E. S. A., El-Assy, N. B., Rabie, A. G. M., Ishigaki, I., Okamoto, J., Kinetic study of preirradiation grafting of acrylic acid onto poly (tetrafluoroethylene–perfluorovinyl ether) copolymer, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 22, 597-604, **1984**.
- [33] Gupta, B., Büchi, F. N., Scherer, G. G., Cation exchange membranes by pre-irradiation grafting of styrene into FEP films. I. Influence of synthesis conditions, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 32, 1931-1938, **1994**.
- [34] Choi, S. H., Nho, Y. C., Kim, G. T., Adsorption of Pb²⁺ and Pd²⁺ on polyethylene membrane with amino group modified by radiation-induced graft copolymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 643-650, **1999**.
- [35] Liu, Q., Zhu, Z., Yang, X., Chen, X., Song, Y., Temperature-sensitive porous membrane production through radiation co-grafting of NIPAAm on/in PVDF porous membrane, *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 707-713, **2007**.
- [36] Grasselli, M., Betz, N., Electron-beam induced RAFT-graft polymerization of poly (acrylic acid) onto PVDF, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 236, 201-207, **2005**.
- [37] Barner, L., Zwaneveld, N., Perera, S., Pham, Y., Davis, T. P., Reversible addition–fragmentation chain-transfer graft polymerization of styrene: Solid phases for organic and peptide synthesis, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40, 4180-4192, **2002**.

- [38] Ishigaki, I., Sugo, T., Takayama, T., Okada, T., Okamoto, J., Machi, S., Graft polymerization of acrylic acid onto polyethylene film by preirradiation method. II. Effects of oxygen at irradiation, storage time after irradiation, molar's salt, and ethylene dichloride, *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 1043-1051, **1982**.
- [39] Bozzi, A., Chapiro, A., Synthesis of perm-selective membranes by grafting acrylic acid into air-irradiated Teflon-FEP films, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 32, 193-196, **1988**.
- [40] Takács, E., Wojnárovits, L., Borsa, J., Papp, J., Hargittai, P., Korecz, L., Modification of cotton-cellulose by preirradiation grafting, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 236, 259-265, **2005**.
- [41] Taniguchi, M., Pieracci, J., Samsonoff, W. A., Belfort, G., UV-assisted graft polymerization of synthetic membranes: mechanistic studies, *Chemistry of materials*, 15, 3805-3812, **2003**.
- [42] Yamagishi, H., Crivello, J. V., Belfort, G., Development of a novel photochemical technique for modifying poly (arylsulfone) ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 105, 237-247, **1995**.
- [43] Kubota, H., Fukushima, Y., Kuwabara, S., Factors affecting liquid-phase photografting of acrylic acid on cellulose and its derivatives, *European polymer journal*, 33, 67-71, **1997**.
- [44] He, D., Ulbricht, M., Surface-selective photo-grafting on porous polymer membranes via a synergist immobilization method, *Journal of Materials Chemistry*, 16, 1860-1868, **2006**.
- [45] Rohr, T., Ogletree, D. F., Svec, F., Fréchet, J. M., Surface functionalization of thermoplastic polymers for the fabrication of microfluidic devices by photoinitiated grafting, *Advanced Functional Materials*, 13, 264-270, **2003**.
- [46] Gupta, B., Hilborn, J. G., Bisson, I., Frey, P., Plasma-induced graft polymerization of acrylic acid onto poly (ethylene terephthalate) films, *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 2993-3001, **2001**.
- [47] Thoraues, R., Chapter III. Standard Measurements of the Cobalt 60 Gamma Radiation, *Acta Radiologica*, 51, 63-78, **1959**.
- [48] Chen, X., Gholamkhash, B., Han, X., Vamvounis, G., Holdcroft, S., Polythiophene-graft-Styrene and Polythiophene-graft-(Styrene-graft-C60) Copolymers, *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 1792-1797, **2007**.
- [49] Xia, L., Zhou, Z., Dai, J., Synthesis of Hyperbranched Multiarm Star Block Copolymers and Their Application as a Drug-Delivery System, *Advances in Polymer Technology*, 32, **2013**.
- [50] Taniguchi, I., Ootera, Y., Chowdhury, F. A., Tomizaki, K.-y., Kai, T., Kazama, S., Polymeric membranes composed of polystyrenes tethering amino acids for preferential CO₂ separation over H₂, *Polymer bulletin*, 69, 405-415, **2012**.

- [51] Mahkam, M., Chemical modification of styrene based polymers with attaching antimicrobial 4-hydroxybenzoic acid group as a side chain.
- [52] Mohamed, N. H., Tamada, M., Ueki, Y., Seko, N., Emulsion graft polymerization of 4-chloromethylstyrene on kenaf fiber by pre-irradiation method, *Radiation Physics and Chemistry*, 82, 63-68, **2013**.
- [53] Sata, T., Teshima, K., Yamaguchi, T., Permselectivity between two anions in anion exchange membranes crosslinked with various diamines in electrodialysis, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 34, 1475-1482, **1996**.
- [54] Ueki, Y., Mohamed, N. H., Seko, N., Tamada, M., Rapid biodiesel fuel production using novel fibrous catalyst synthesized by radiation-induced graft polymerization, *International Journal of Organic Chemistry*, 1, p.20, **2011**.
- [55] Hamabe, Y., Matsuura, R., Jyo, A., Tamada, M., Katakai, A., Properties of bifunctional phosphonate fibers derived from chloromethylstyrene grafted polyolefin fibers, *Reactive and Functional Polymers*, 69, 1-8, **2009**.
- [56] Zhang, Q., Zhang, S., Chen, S., Li, P., Qin, T., Yuan, S., Preparation and characterization of a strong basic anion exchanger by radiation-induced grafting of styrene onto poly (tetrafluoroethylene) fiber, *Journal of colloid and interface science*, 322, 421-428, **2008**.
- [57] JYO, A., AOKI, S., KISHITA, T., YAMABE, K., TAMADA, M., SUGO, T., "Phosphonic acid fiber for selective and extremely rapid elimination of lead (II)," in *Analytical Sciences/Supplements Proceedings of IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2001 (ICAS 2001)*, 2002, pp. i201-i204.
- [58] Herman, H., Slade, R. C., Varcoe, J. R., The radiation-grafting of vinylbenzyl chloride onto poly (hexafluoropropylene-co-tetrafluoroethylene) films with subsequent conversion to alkaline anion-exchange membranes: optimisation of the experimental conditions and characterisation, *Journal of Membrane Science*, 218, 147-163, **2003**.
- [59] Tanaka, Y., Regularity in ion-exchange membrane characteristics and concentration of sea water, *Journal of membrane science*, 163, 277-287, **1999**.
- [60] Saiwan, C., Muchan, P., Tontiwachwutikul, P., New poly (vinylbenzylchloride/divinylbenzene) adsorbent for carbon dioxide adsorption. II. Effect of amine functionalization, *Energy Procedia*, 63, 2317-2322, **2014**.
- [61] Janků, S., Škeříková, V., Urban, J., Nucleophilic substitution in preparation and surface modification of hypercrosslinked stationary phases, *Journal of Chromatography A*, 1388, 151-157, **2015**.
- [62] Okubo, M., Iwasaki, Y., Yamamoto, Y., Preparation of micron-size monodisperse polymer microspheres having cationic groups, *Colloid and Polymer Science*, 270, 733-737, **1992**.

- [63] Matsuguchi, M., Uno, T., Aoki, T., Yoshida, M., Chemically modified copolymer coatings for mass-sensitive toluene vapor sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131, 652-659, **2008**.
- [64] Sakai, Y., Matsuguchi, M., Hurukawa, T., Humidity sensor using cross-linked poly (chloromethyl styrene), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 66, 135-138, **2000**.
- [65] Xiong, C., Chen, X., Liu, X., Synthesis, characterization and application of ethylenediamine functionalized chelating resin for copper preconcentration in tea samples, *Chemical engineering journal*, 203, 115-122, **2012**.
- [66] Veličković, Z., Vuković, G. D., Marinković, A. D., Moldovan, M.-S., Perić-Grujić, A. A., Uskoković, P. S., Ristić, M. Đ., Adsorption of arsenate on iron (III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal*, 181, 174-181, **2012**.
- [67] Organization, W. H., Guidelines for Drinking-water Quality [electronic resource]: incorporating 1st and 2nd addenda, Vol. 1, Recommendations, **2008**.
- [68] Gallardo, M. V., Bohari, Y., Astruc, A., Potin-Gautier, M., Astruc, M., Speciation analysis of arsenic in environmental solids Reference Materials by high-performance liquid chromatography–hydride generation–atomic fluorescence spectrometry following orthophosphoric acid extraction, *Analytica Chimica Acta*, 441, 257-268, **2001**.
- [69] Feeney, R., Kounaves, S. P., On-site analysis of arsenic in groundwater using a microfabricated gold ultramicroelectrode array, *Analytical chemistry*, 72, 2222-2228, **2000**.
- [70] Zhang, N., Blowers, P., Farrell, J., Ab initio study of carbon– chlorine bond cleavage in carbon tetrachloride, *Environmental science & technology*, 39, 612-617, **2005**.
- [71] Rajkovic, L., Mitrovic, M., Stevanovic, S., Dimitrijevic, S., Comparative study of arsenic removal from drinking water (precipitation, sorption and membrane extraction treatments), *JOURNAL-SERBIAN CHEMICAL SOCIETY*, 58, 131-131, **1993**.
- [72] Issa, N. B., Rajaković-Ognjanović, V. N., Jovanović, B. M., Rajaković, L. V., Determination of inorganic arsenic species in natural waters—Benefits of separation and preconcentration on ion exchange and hybrid resins, *Analytica chimica acta*, 673, 185-193, **2010**.
- [73] Lafferty, B. J., Loeppert, R., Methyl arsenic adsorption and desorption behavior on iron oxides, *Environmental science & technology*, 39, 2120-2127, **2005**.
- [74] Mohan, D., Pittman Jr, C. U., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review, *Journal of hazardous materials*, 142, 1-53, **2007**.
- [75] Horzum, N., Demir, M. M., Nairat, M., Shahwan, T., Chitosan fiber-supported zero-valent iron nanoparticles as a novel sorbent for sequestration of inorganic arsenic, *RSC Advances*, 3, 7828-7837, **2013**.

- [76] Pena, M. E., Korfiatis, G. P., Patel, M., Lippincott, L., Meng, X., Adsorption of As (V) and As (III) by nanocrystalline titanium dioxide, *Water Research*, 39, 2327-2337, **2005**.
- [77] Camacho, L. M., Gutiérrez, M., Alarcón-Herrera, M. T., de Lourdes Villalba, M., Deng, S., Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA, *Chemosphere*, 83, 211-225, **2011**.
- [78] Baskan, M. B., Pala, A., Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite, *Desalination*, 281, 396-403, **2011**.
- [79] Wei, Y.-T., Zheng, Y.-M., Chen, J. P., Enhanced adsorption of arsenate onto a natural polymer-based sorbent by surface atom transfer radical polymerization, *Journal of colloid and interface science*, 356, 234-239, **2011**.
- [80] Pirlä, M., Martikainen, M., Ainassaari, K., Kuokkanen, T., Keiski, R. L., Removal of aqueous As (III) and As (V) by hydrous titanium dioxide, *Journal of colloid and interface science*, 353, 257-262, **2011**.
- [81] El-Reash, Y. A., Otto, M., Kenawy, I., Ouf, A., Adsorption of Cr (VI) and As (V) ions by modified magnetic chitosan chelating resin, *International journal of biological macromolecules*, 49, 513-522, **2011**.
- [82] Vu, D., Li, X., Wang, C., Efficient adsorption of As (V) on poly (acrylo-amidino ethylene amine) nanofiber membranes, *Chinese Science Bulletin*, 58, 1702-1707, **2013**.
- [83] Deng, S., Yu, G., Xie, S., Yu, Q., Huang, J., Kuwaki, Y., Iseki, M., Enhanced adsorption of arsenate on the aminated fibers: sorption behavior and uptake mechanism, *Langmuir*, 24, 10961-10967, **2008**.
- [84] Gerente, C., Andres, Y., Mckay, G., Le Cloirec, P., Removal of arsenic (V) onto chitosan: From sorption mechanism explanation to dynamic water treatment process, *Chemical Engineering Journal*, 158, 593-598, **2010**.
- [85] Santos, S., Ungureanu, G., Boaventura, R., Botelho, C., Selenium contaminated waters: an overview of analytical methods, treatment options and recent advances in sorption methods, *Science of the Total Environment*, 521, 246-260, **2015**.
- [86] Moore, L., Mahmoudkhani, A., "Methods for removing selenium from aqueous systems," in *Proceedings Tailings and Mine Waste*, 2011.
- [87] Lemly, A. D., Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue, *Ecotoxicology and environmental safety*, 59, 44-56, **2004**.
- [88] Stuart, B., *Infrared spectroscopy*: Wiley Online Library, 2005.
- [89] Peter, M., Sherwood, A., Paul van der Heide: X-ray photoelectron spectroscopy: An introduction to principles and practices, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405, p.2415, **2013**.
- [90] Gabbott, P., *Principles and applications of thermal analysis*: John Wiley & Sons, 2008.

- [91] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., Joy, D. C., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*: Springer, 2017.
- [92] Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R., *Principles of instrumental analysis*: Cengage learning, 2017.
- [93] Kavaklı, C., Barsbay, M., Tilki, S., Güven, O., Kavaklı, P. A., Activation of Polyethylene/Polypropylene Nonwoven Fabric by Radiation-Induced Grafting for the Removal of Cr (VI) from Aqueous Solutions, *Water, Air, & Soil Pollution*, 227, p.473, **2016**.
- [94] Ociński, D., Jacukowicz-Sobala, I., Mazur, P., Raczyk, J., Kociołek-Balawejder, E., Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water–Characterization of physicochemical properties and adsorption studies, *Chemical Engineering Journal*, 294, 210-221, **2016**.
- [95] Sun, X., Yang, L., Xing, H., Zhao, J., Li, X., Huang, Y., Liu, H., Synthesis of polyethylenimine-functionalized poly (glycidyl methacrylate) magnetic microspheres and their excellent Cr (VI) ion removal properties, *Chemical engineering journal*, 234, 338-345, **2013**.
- [96] Zimmermann, A. C., Mecabô, A., Fagundes, T., Rodrigues, C. A., Adsorption of Cr (VI) using Fe-crosslinked chitosan complex (Ch-Fe), *Journal of Hazardous Materials*, 179, 192-196, **2010**.
- [97] Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., Arce, F., Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 476-486, **2005**.
- [98] Gierczyk, B., Cegłowski, M., Zalas, M., New Gel-Like Polymers as Selective Weak-Base Anion Exchangers, *PloS one*, 10, p.e0122891, **2015**.
- [99] Raposo, J. C., Olazábal, M. A., Madariaga, J. M., Complexation and Precipitation of Arsenate and Iron Species in Sodium Perchlorate Solutions at 25° C, *Journal of solution chemistry*, 35, 79-94, **2006**.
- [100] Miller, F. A., Wilkins, C. H., Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions, *Analytical chemistry*, 24, 1253-1294, **1952**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Serhad TİLKİ

Doğum Yeri : Balıkesir

Doğum Tarihi : 06/09/1986

e-posta : serhadtilki@hacettepe.edu.tr

Adresi : ata mah. 3772. Sok. söğütbahçe konutları B/40 yenimahalle /Ankara

Medeni hal: : Evli

Eğitim

Lise : Fatma-Emin Kutvar Anadolu Lisesi

Lisans : Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü(2005-2009)

Yüksek Lisans : Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2009-2012)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce- iyi

İş Deneyimi

2010 – 2012: Araştırma görevlisi, Selçuk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

2012-2017: Araştırma görevlisi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya bölümü

2018- halen: Araştırma görevlisi, Amasya Üniversitesi ,Kimya bölümü

Deneyim Alanları

1. Sulu çözeltilerden polimerik şelatlaştırıcı adsorbentler ile ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması
2. Radyasyonla başlatılan aş polimerizasyonu kullanılmasıyla şelatlaştırıcı adsorbent malzeme hazırlaması.
3. Toksik anyonların uzaklaştırılması için polimerik ligand değiştirici hazırlanması

4. Radyasyonla başlatılan aşı polimerizasyonu
5. Plazma polimerizasyonu
6. Elektrospinning sistemi ile naofiber hazırlanması
7. Yarı iletken nanokristal sentezi
8. Opto-elektronikler
9. Işık yayan diyotların hazırlanması

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 27/06/2018

Tez Başlığı / Konusu: **ARSENİK VE SELENYUM İYONLARININ ADSORPSİYONUNDA KULLANILAN FONKSİYONEL POLİMERİK ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ**

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 105 sayfalık kısmına ilişkin, 27/06/2018 tarihinde ~~şahsen~~/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezin benzerlik oranı % 9 'dur.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar ~~hariç~~/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

27.06.2018

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Serhad TILKI
Öğrenci No: N12145385
Anabilim Dalı: KİMYA
Programı: DOKTORA
Statüsü: ☐ Y.Lisans ☒ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof.Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI

(Unvan, Ad Soyad, İmza)