



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**MODİFİYE EDİLMİŞ POLİ (ETİLEN TEREFTALAT) LİFLERİN
SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE SELENYUM
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve Nur YILMAZ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ

İKİNCİ DANIŞMAN

Prof. Dr. Metin ARSLAN

AKSARAY, 2021



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**MODİFİYE EDİLMİŞ POLİ (ETİLEN TEREFTALAT) LİFLERİN
SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE SELENYUM
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve Nur YILMAZ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ

İKİNCİ DANIŞMAN

Prof. Dr. Metin ARSLAN

AKSARAY, 2021

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 172305401 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi Merve Nur YILMAZ tarafından hazırlanan “**MODİFİYE EDİLMİŞ POLİ (ETİLEN TEREFTALAT) LİFLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SELENYUM ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Prof. Dr. Zülfikar TEMOÇİN

Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Doç. Dr. Muhsin KARAARSLAN

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi:/...../.....

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinalliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Merve Nur YILMAZ

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında her türlü yardımını, yakın ilgi ve manevi desteğini esirgemeyip hep yol gösterici olan ve kıymetli bilgilerini benimle paylaşan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ' ye sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında laboratuvar imkânlarını sonuna kadar hizmete sunan ve her türlü desteği sağlayan ikinci danışman hocam sayın Prof. Dr. Metin ARSLAN ve Kırıkkale Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu müdürü sayın Doç. Dr. Özgür SELVİ' e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında büyük bir sabırla destek olan ve beni bilgileriyle aydınlatan, manevi desteği ile güç veren sevgili arkadaşım Kübra GÜNAY' a manevi desteğini her zaman hissettiğim sevgili eşim Özkan YILMAZ' a ve kıymetli arkadaşım Gözde GÜVEN' e minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Her daim yanımda olan, bana sevgileri ve destekleri ile güç veren canım annem Döne ÇELİK' e ve canım kardeşim Sait Bera ÇELİK' e minnet ve teşekkürlerim sunarım.

Sevgisini hep hissettiğim, eğitim hayatım boyunca beni hep destekleyen, bana ilk adımı attıracak cesareti veren ve bu süreçte de her türlü desteği veren canım kardeşim Murat Can ÇELİK' e sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Merve Nur YILMAZ
AKSARAY, 2021

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
3. KURAMSAL ÇERÇEVE.....	8
3.1 Polimerler	8
3.2 Poliester Lifler	11
3.2.1 PET poliester lifleri.....	11
3.2.2 PET poliester liflerinin fiziksel özellikleri	13
3.2.3 PET poliester liflerinin kimyasal özellikleri.....	14
3.3 Aşı Kopolimerler	15
3.4 Adsorpsiyon.....	15
3.5 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)	16
3.6 Çalışmanın Amacı	17
4. MALZEME VE YÖNTEM	18
4.1 Deneyde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler	18
4.2 Deneyde Kullanılan Kimyasallar	18
4.3 Yöntem	19
4.3.1 PET liflerin şişirilme işlemi.....	19
4.3.2 Aşı kopolimerizasyon yöntemi	19
4.3.3 4-VP-g-PET liflere adsorpsiyon çalışması.....	19
4.3.3.1 Adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisi	20
4.3.3.2 Adsorpsiyon üzerine sürenin etkisi	20
4.3.3.3 Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi	20
4.3.3.4 Adsorpsiyona selenit başlangıç konsantrasyonunun etkisi	20
4.3.4 Desorpsiyon çalışması ve tekrarlanabilirlik.....	21
4.4 Polimerin Karakterizasyonu	21
4.4.1 FTIR Spektrum	21
4.4.2 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi	21
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	22
5.1 Adsorban Karakterizasyonu	22
5.2 Adsorpsiyona pH'ın Etkisi	23
5.3 Adsorbsiyona Aşılama Veriminin Etkisi.....	25
5.4 Adsorpsiyon Süresinin Etkisi	25
5.5 Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	28
5.6 Sıcaklığın Etkisi ve Termodinamik Özellikler	30
5.7 Desorpsiyon Çalışmaları ve Yeniden Kullanılabilirlik	32
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	34
KAYNAKLAR	35
ÖZGEÇMİŞ.....	43

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MODİFİYE EDİLMİŞ POLİ (ETİLEN TEREFTALAT) LİFLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE SELENYUM ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Merve Nur YILMAZ

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ
İkinci Danışman: Prof. Dr. Metin ARSLAN

ÖZET

Bu çalışmada 4-Vinil piridin aşıllı poli (etilen tereftalat), (4-VP-g-PET) lifler, radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve selenit (SeO_3^{2-}) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için yeni bir adsorban olarak kullanılmıştır. Sentezlenen liflerin yapısını incelemek için SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve FTIR (fourier dönüştürülmüş kızılötesi) spektroskopisi kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları kesikli tip deneysel çalışmalar ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada pH, aşılama verimi, adsorpsiyon süresi, başlangıç selenit derişimi ve sıcaklığın, adsorpsiyon verimine etkisi araştırılmıştır. Sulu çözeltilerden selenit adsorpsiyonunun en iyi pH 6'da gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca yüksek alkali ortamlarda, lifler pH_{pzc}'den (7,5) daha yüksek pH'larda önemli adsorpsiyon potansiyeli sergilemiştir. 3 saat içinde adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı ve genel adsorpsiyon mekanizmasının pseudo birinci dereceden kinetik modelle eşleştiği görülmüştür. Aşılama veriminin, selenyum adsorpsiyon miktarını yüzde 47'ye kadar arttırdığı ancak aşılama verimindeki ilave artışların liflerin adsorpsiyon potansiyelini azalttığı tespit edilmiştir. Sentezlenen liflerin maksimum selenit adsorpsiyon kapasitesi 28 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri ΔG^0 , ΔS^0 ve ΔH^0 değerleri sıcaklık çalışması ile elde edilen deneysel verilerin grafiksel yorumundan hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun ekzotermik olduğu görülmüştür. Olası adsorpsiyon mekanizmaları için pH, kinetik aktivite ve termodinamik parametrelerden elde edilen sonuçlar kullanılarak önerilerde bulunulmuştur. Oluşturulan 4VP-g-PET liflerin, selenitin sulu ortamdan uzaklaştırılması için umut verici bir alternatif adsorban olduğu değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poli (etilen tereftalat), Kopolimerizasyon, 4-Vinil Piridin, Selenit, Adsorpsiyon, Sulu çözelti.

Haziran, 2021; 43 sayfa

M.Sc. THESIS

SYNTHESIS CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF SELENIUM ADSORPTION OF MODIFIED POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) FIBERS

Merve Nur YILMAZ

Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nuri ÜNLÜ
Co-Supervisor: Prof. Dr. Metin ARSLAN

ABSTRACT

In this study, 4-Vinyl pyridine grafted poly (ethylene terephthalate), (4VP-g-PET) fibers were synthesized using the radical polymerization method and used as a novel adsorbent for removing selenite (SeO_3^{2-}) ions from aqueous solutions. SEM (scanning electron microscopy) and FTIR (fourier transformed infrared) spectroscopy were used to examine the structure of the synthesized fibers. Batch experiments were used to conduct adsorption research. pH, grafting yield, adsorption time, initial selenite concentration, and temperature were all investigated to see how they affected adsorption efficiencies. At pH 6, selenite was best isolated from aqueous solutions. Also in highly alkaline environments, fibers displayed significant adsorption potential at pHs higher than their pH_{pzc} (7,5). Within 3 hours, adsorption equilibrium was reached, and the overall adsorption mechanism matched the pseudo-first-order kinetic model. Grafting yield increased the amount of selenium adsorption by up to 47 percent, but further increases in grafting yield were found to damage the fibers' adsorption capability. The synthesized fibers' maximum selenite adsorption capacity was found to be 28 mg/g. Thermodynamic parameters ΔG^0 , ΔS^0 and ΔH^0 of the adsorption were also calculated from the graphical interpretation of the experimental data obtained from the effect of temperature studies. The adsorption reaction was discovered to be exothermic. The effect of pH, kinetic activity, and thermodynamic parameters were used to estimate possible adsorption mechanisms. The 4VP-g-PET fibers that were created may be a promising alternative adsorbent for removing selenite from aqueous media.

Keywords: Poly (ethylene terephthalate), Copolymerization, 4-Vinyl Pyridine, Selenite, Adsorption, Aqueous solution.

June, 2021; 43 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Polimerlerin önemli kullanım yerleri.....	9
Şekil 3.2. Amorf, yarı-kristal, kristal polimerlerde ısı geçişleri arasında gözlenen davranış değişiklikleri	10
Şekil 3.3. Terylene Sentez Mekanizması.....	12
Şekil 3.4. Dacron Sentez Mekanizması	13
Şekil 3.5. Aşı Kopolimer	15
Şekil 5.1. Orijinal PET liflerinin (a) ve aşılansız PET liflerinin (b) SEM görüntüleri.....	22
Şekil 5.2. Aşılansız PET ve PET-g-4VP liflerinin FTIR spektrumu.....	23
Şekil 5.3. pH'nın 4-VP-g-PET liflere selenit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi ([iyon] = 10 mg L ⁻¹ ; T = 25 °C; t = 5 saat; V=25 mL; 4-VP-g-PET aşılama verimi %65) (a) ve PET-g-4VP'nin pH _{pzc} 'si (b).....	24
Şekil 5.4. Aşılama veriminin 4-VP-g-PET liflere selenit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi ([iyon] = 20 mg L ⁻¹ ; T = 25 °C; t = 5 saat; V=25 mL	25
Şekil 5.5. Adsorpsiyon süresinin 4-VP-g-PET liflere selenit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi ([iyon] = 20 mg L ⁻¹ ; T = 25°C; V = 25 mL; pH = 6.0; 4-VP-g-PET aşılama verimi %47	26
Şekil 5.6. Pseudo- birinci derece kinetik (a), Pseudo- ikinci derece kinetik (b) ve Parçacık içi difüzyon kinetik modeli (c)	27
Şekil 5.7. Başlangıç iyon derişiminin selenit adsorpsiyonuna etkisi: (T = 25°C; V = 25 mL; pH = 6.0; t = 3 saat; 4-VP-g-PET aşılama verimi %47) (a) ve başlangıç iyon derişiminin selenit giderme verimine etkisi (b)	29
Şekil 5.8. Sıcaklığın selenit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi ([iyon] = 20 mg L ⁻¹ ; t = 3 saat; V = 25 mL; pH = 6.0; 4-VP-g-PET aşılama verimi %47) (a) selenit adsorpsiyonu için logK _D -1/T grafiği(b).....	30
Şekil 5.9. Selenitin 4-VP-g-PET liflerden 1M NaOH çözeltisinde zamana bağlı desprsiyonu (Adsorpsiyon koşulları: [iyon] = 10 mg L ⁻¹ ; t = 3 saat; V = 25 mL; pH = 6.0; 4-VP-g-PET aşılama verimi %47	32
Şekil 5.10. Döngü sayısının polimerlerin yeniden kullanılabilirliği üzerindeki etkisi(Adsorpsiyon koşulları: [iyon] = 10 mg L ⁻¹ ; t = 3 saat; V = 25 mL; pH = 6.0; 4-VP-g-PET aşılama verimi %47.....	33

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. PET 'in fiziksel özellikleri.....	14
Çizelge 5.1. Kinetik modeller için parametreleri.....	26
Çizelge 5.2. 4VP-g-PET liflere selenit adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler	31



SİMGELER VE KISALTMALAR

Al@Fe-MOF	Al ³⁺ ile modifiye edilmiş metal-organik bazlı adsorban
Al₂O₃	Alüminyum Oksit
Bz₂O₂	Benzoil Peroksit
CH₃COOH	Karboksilik Asit
DCE	Dikloretan
D-R	Dubinin-Radushkevich izotermi granüler
DSÖ	Dünya Sağlık Örgütü
EPA	Amerikan Çevre Koruma Ajansı
FTIR	Fourier Dönüştürülmüş Kızılötesi
GAC	Granüler Aktif Karbon
MAA	Metakrilik Asit
Na₂SeO₃.5H₂O	Sodyum Selenit Pentahidrat
OH⁻	Hidroksit
PAC	Toz Aktif Karbonun
PET	Poli (Etilen Tereftalat)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SeO₃⁻²	Selenit
SiO₂	Silika
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskopi
TiO₂	Titanyum Dioksit
4-VP	4-Vinil Pridin
4-VP-g-PET	4-Vinil Pridin Aşılanmış Poli (Etilen Tereftalat)
XRD	X-ışınları kırınımı spektroskopisi

1. GİRİŞ

Günümüzde ağır metal kirlilikleri, hızlı endüstrileşmeye bağlı olarak, özellikle endüstriyel atık suların yeterince arıtılmadan kontrolsüz bir şekilde doğaya salınması sonucu canlıların yaşamını tehdit eden önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Endüstriyel atıklardan bu kirliliklerin giderilmesine yönelik tedbirlerin yeterince alınmıyor olması da bu sorunu giderek daha da derinleştirmektedir. Ağır metal iyonları biyolojik olarak bertaraf edilemediklerinden çevre ve canlılar için toksiktirler. Dolayısıyla ağır metal kirliliklerinin sulu ortamlardan giderilmesi önemli bir bilimsel çalışma konusudur [1].

Cu, Pb, Cd, Cr, Hg, U, Sb, Ag, Be, Zn, Mn, Ni, Tl, V ve Se elementleri kirlilik oluşturan önemli ağır metaller olarak değerlendirilmektedir. Bu elementlerden bazıları ametal olmasına rağmen ağır metal grubu içerisinde zikredilmektedir [2].

Ağır metal kirlilikleri doğal yollardan da meydana gelebilmektedir. Ancak çevre sorunlarına yol açan ağır metal kirlilikleri çoğunlukla endüstriyel atıklardan kaynaklanmaktadır. Bu kirletici kaynakları; Demir, çelik, bakır, çinko, krom, kağıt ve boya endüstrileri, maden ocakları, metal kaplama sanayii, otomotiv, elektrik, elektronik sanayii gibi işletmelerin oluşturduğu atıklar olarak sıralamak mümkündür.

Ağır metallerin sulu ortamlardan giderilmesinde kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değiştiriciler, elektrobiriktirme, elektrokoagülasyon ve adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyonla giderme yöntemi etkinlik, ucuzluk ve kullanım kolaylığı açısından sağladığı avantajlar dolayısıyla tercih edilen bir yöntemdir.

Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında aktif karbon, şelatlaştırıcı reçineler, doğal ve sentetik polimerler ve biyosorbentlerin yer aldığı oldukça geniş yelpazede bir adsorban çeşitliliğine rastlamak mümkündür. Literatür incelemesi yapıldığında etkin, seçiciliği yüksek alternatif adsorbanların geliştirilmesine yönelik çalışmaların güncelliğini koruduğu görülmektedir [1].

Son yıllarda adsorban olarak şelatlaştırıcı liflere olan ilgi artmıştır. Poli(Etilen Tereftalat) (PET) lifler, asitlere, ağartıcılara, deterjanlara, UV ışınlarına ve bakteriyel

bozunmalara karşı dayanıklılıkları ve farklı fonksiyonel gruplar eklenerek modifikasyonlara uygun yapıları dolayısıyla mükemmel fizikokimyasal özellikler göstermektedirler. Literatürde, PET liflerin sulu ortamlardan ağır metal iyonlarının ve boyaların giderilmesinde ve eser elementlerin zenginleştirilmelerinde adsorban olarak kullanıldığı pek çok çalışma yer almaktadır. Modifiye PET liflerin yüzeyinde oluşturulan piridin, karboksil, hidroksil gibi fonksiyonel grupların ağır metallerin ve boyaların giderilmesinde oldukça etkili oldukları görülmektedir. Uygun fonksiyonel gruplar eklenerek PET liflerin özelliklerinin geliştirilmesi çalışmaları halen güncelliğini korumaktadır. Aşı kopolimerizasyon yöntemi sıklıkla kullanılan bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. Aşı kopolimerizasyon yöntemi ile bir veya birkaç monomerin aşılması mümkün olabilmektedir. Bu sayede monomere ait özellikler PET liflere taşınabilmektedir. Aşı kopolimerizasyon çalışmalarında, aşılana monomer veya monomer karışımlarının PET liflere kattığı özelliklerin belirlenmesi yanında, aşılama koşullarının ve aşılama verimini etkileyen faktörlerin belirlenmesi de önem arz etmektedir [1].

Bu tez çalışması kapsamında, radikal polimerizasyon yöntemi ile 4-VP aşı PET lifler (4-VP-g-PET) hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Hazırlanan 4-VP-g-PET lifler adsorban olarak kullanılmış ve sulu ortamlardan selenit (SeO_3^{2-}) iyonlarını adsorplama özellikleri deneysel sonuçlar ışığında değerlendirilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Selenyum, bazı biyolojik süreçlerin düzgün bir şekilde tamamlanabilmesi için gerekli olan faydalı bir mikro besindir. Ancak fizyolojik değerlerden fazla olması durumunda canlılar için potansiyel bazı toksik etkiler gösterebilmektedir [3-6]. Fayda ve toksisite için belirlenen değerler arasındaki fark az olduğundan, canlı vücuduna içme suyu veya diyet yoluyla aşırı selenyum alımına bağlı sağlık sorunları yaşanmaması için dikkatli olunması gerekmektedir. Sucul canlılar ve çiftlik hayvanları için, selenyum fazlalığına bağlı bazı toksik etkiler, doğurganlık sorunları, genç ölümler ve fiziksel bozukluklar şeklinde rapor edilmiştir [6-11]. Fizyolojik seviyelerde selenyum, hücre içi redoks düzenlemesinde işlev görür. Bununla birlikte, daha yüksek seviyelerde selenyum, mitokondriyal disfonksiyon ve DNA hasarına neden olarak toksik etkiler göstermektedir. Bu nedenle, aşırı maruziyete bağlı selenyum fazla alımı kanserojeniz ile de ilişkilendirilmektedir [12, 13].

Selenyum doğada, elementel selenyum (Se^0), selenür (Se^{2-}) ve oksoanyonları selenat (SeO_4^{2-} , Se(VI)) ve selenit (SeO_3^{2-} , Se(IV)) olmak üzere çeşitli oksidasyon durumlarında bulunabilmektedir. Sulu ortamlarda genellikle selenit, Se(IV) ve selenat, Se(VI) formlarında bulunur ve bunlar arasında Se(IV) 'ün daha toksik olduğu bildirilmiştir [13, 14]. Bu durum, selenitin sülfhidril gruplarına daha fazla afinitesinin olması ve selenatlardan daha fazla hayvansal proteinlere tutulması ile izah edilmiştir [15-18].

İnsanlarda görülen toksik etkiler, el ve ayak parmaklarında uyuşma, dolaşım sistemi bozuklukları, saç ve tırnak kaybı olarak rapor edilmiştir [6, 19].

Günümüzde, hava, toprak ve suda meydana gelebilecek selenyum kirlilikleri, insan ve diğer canlıların yaşam kalitesini ve sağlığını tehdit edebilecek bir çevre sorunu olarak kabul edilmektedir [20]. Doğal kirlenme süreçleri bir kenarda tutulursa, tarımsal ilaçlama faaliyetleri, madencilik, petrokimyasal işlemler ve endüstriyel atık su deşarjı gibi antropojenik faaliyetin ağır metal kirliliklerinde ve selenyum kirliliklerinde başlıca sorumlu etken olduğu belirtilmektedir [21, 22]. Endüstriyel atık sularındaki selenyum içeriği, bazen kömürle çalışan elektrik santrallerinin atık sularında olduğu gibi 100 mg/L'ye ulaşabilmektedir [23].

Selenyum içme sularında genellikle oldukça düşük miktarlarda bulunur [24]. Bununla birlikte, selenyum kirliliğine maruz kalmış içme suyu tüketimine bağlı aşırı selenyum alımının, kandaki azalmış glutatyon peroksidaz (GPx) aktivitesini düşürdüğü belirlenmiştir. GPx, hücre içi redoks statüsünün belirlenmesinde görev alan, üreme sisteminde, kanserden ve viral enfeksiyonlardan korunmada ve önemli roller oynayan bir tür selenoproteindir [12].

Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ), içme suyunda selenyumun üst sınırını 40 µg/L ve Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) 50 µg/L olarak belirtse de birçok ülke uzun süreli selenyum maruziyetine bağlı nörolojik veya endokrinolojik sağlık sorunlarını ve kanser riskini azaltmak için bu üst sınırı 10 µg/L olarak belirlemiştir [24, 25]. Bütün bu değerlendirmeler göz önüne alındığında, selenyum kirliliklerinin önemli bir çevre sorunu haline geldiği ve selenyum kirliliklerinin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasının önemli olduğu açıkça görülmektedir.

Selenyum giderimine yönelik olarak adsorpsiyon, birlikte çöktürme, pıhtılaşma/filtrasyon, anyon değişimi, ters ozmoz ve elektrodializ gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ancak, bu yöntemler arasında adsorpsiyon yöntemi diğer yöntemlere göre ucuzluk, uygulama kolaylığı ve etkinliği gibi çeşitli avantajlara sahiptir [13].

Toksik maddelerin uzaklaştırılması için alternatif adsorbanlar geliştirme çabaları değerlidir. Literatürde, selenyum giderimi çalışmaları arasında adsorpsiyonla giderim çalışmalarının önemli yer tuttuğu ve bu çalışmalarda da esas olarak yeni ve verimli adsorbanların geliştirilmesinin hedeflendiği görülmektedir [26-34]. Bu çalışmalarda kullanılan adsorbanların, genel bir sınıflandırma ile metal-organik bazlı malzemeler, manyetik özelliklere sahip nanomalzemeler, polimerik nanomalzemeler veya kompozit nanomalzemeler olduğu gözlemlenmektedir.

Pasan vd. (2019), yaptıkları çalışmada kitosan-polietilenimin-grafen oksit hidrojel mikroküreler hazırlamışlar ve selenyum giderim özelliklerini incelemişlerdir. Kompozit adsorbanın selenyum adsorpsiyon kapasitesini optimum koşullarda 1,62 mg/g olarak belirtmişlerdir [6].

Kawamoto vd. (2019), Fe^{3+} adsorblanmış ticari bir katyon değiştirici reğine üzerine Se(IV) adsorpsiyon özelliklerini hem kesikli hem de kolon yöntemi ile araştırmışlardır. Selenyumun kolon yöntemiyle 0,1 ppm'lik çözeltiden 0,01 ppm'e düşürölerek etkin bir giderim yapıldığı rapor edilmiştir [3].

Saad vd. (2013), sülfonlanmış çapraz bağlı polietilenimin sentezleyerek maden atık suyundan selenit giderim etkinliğini araştırmışlardır. Atık sulardan selenit giderme verimini %81 olarak bulmuşlardır [18].

Kalaitzidou vd. (2019), demir oksid-hidroksit adsorbentler sentezleyerek karakterize etmişler ve selenite adsorpsiyon özelliklerini araştırmışlardır. Selenyumun adsorpsiyon sonrası etkin geri kazanımıyla yeşil kimyaya uygun bir adsorban olduğu yorumu yapılmıştır [35].

Wang vd. (2019), trimesik asit kullanarak Al^{3+} ile modifiye edilmiş metal-organik bazlı Al@Fe-MOF adsorbanını sentezleyerek selenit adsorpsiyon verimliliğini araştırmışlardır. Selenit giderme verimliliğini optimum şartlarda %77-112 arasında bulmuşlardır [36].

Fukushi vd. (2019), periklasin (MgO) yüksek pH şartlarında adsorpsiyon mekanizmasını, makroskopik deney şatlarında X-ışınları kırınımı spektroskopisi (XRD) ve Transmisyon Elektron Mikroskopisi (TEM) spektroskopisi kullanarak araştırmışlardır [24].

Gezer vd. (2011), tiyoüre-formaldehit reğine sentezleyerek selenit ve selenat iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorbanın selenit adsorpsiyon kapasitesini 833,3 mg/g ve selenat adsorpsiyon kapasitesini de 526,3 mg/g olarak bulmuşlardır [37].

Doraji vd. (2017), kitosan bazlı nanokompozit oyuk fiberler hazırlayarak sudan selenit giderme özelliklerini araştırmışlardır. Adsorpsiyona pH, adsorban dozu, süre gibi parametrelerin etkilerini araştırmışlardır. Adsorpsiyon kinetiğini pseudo-ikinci dereceden kinetik modelle açıklamışlardır [38].

Evans vd. (2019), tekerlek kağuçuğundan elde edilmiş karbon destekli manyetik nanopartiküller sentezleyerek selenit kirliliği içeren sudan selenit giderim çalışması

yapmışlardır. 5-50 mg/L konsantrasyon aralığında çözeltilerden pH 3 ve 5’de selenit giderimini %99 verimle gerçekleştirmişlerdir. Adsorbanın selenit adsorpsiyon kapasitesini 48 mg/g olarak belirtmişlerdir [39].

Matulova vd. (2019), goethite (demir oksihidroksit) üzerine selenit adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Selenit adsorpsiyon kapasitesini pH 3’te 45-550 $\mu\text{mol/L}$ çözelti derişim aralığında 80,3 $\mu\text{mol/g}$ olarak bulmuşlardır. Adsorpsiyon kinetiğini pseudo-ikinci dereceden kinetik modelle izah etmişlerdir [40].

Constantino vd. (2017), hidrotalsit (Mg-Al katmanlı çift hidroksit) adsorbana selenit ve selanat iyonlarının adsorpsiyon desorpsiyon şartlarını nitrat, fosfat ve sülfat gibi girişim yapabilecek iyonların varlığında incelemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini selenit için 494-563 meq/kg olarak rapor etmişlerdir [41].

Sheha vd. (2010), metal oksitler olarak demir oksit ve silikon oksitin üzerine selenyum (IV) adsorpsiyonunu kinetik ve izoterm modelleri açısından değerlendirmişlerdir. Adsorpsiyonda kinetik açıdan film difüzyon ve gözenek difüzyonunun her ikisinin de etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Adsorpsiyonun en iyi D-R (Dubinin-Radushkevich) izoterm modeline uyduğu sonucuna varmışlardır [42].

Wasewar vd. (2009), granüler aktif karbon (GAC) ile toz aktif karbonun (PAC) adsorpsiyonla selenyum giderme özelliklerini değişik adsorpsiyon koşullarında incelemişlerdir. Adsorpsiyona pH temas süresi, sıcaklık gibi parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Se (IV) ün düşük pH’larda adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını belirtmişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğinin pseudo-ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu belirtmişlerdir [43].

PET lifler, derişik asitlere, oksitleyici kimyasallara, radyasyona ve mikroorganizmalara karşı oldukça dayanıklı olması nedeniyle en yaygın kullanılan kumaş malzemeleridirler [44]. Çok sayıda çalışmada, PET lifler sulu çözeltilerden çeşitli boyaları ve ağır metalleri uzaklaştırmada adsorban olarak kullanılmıştır [38, 45]. Son yıllarda PET lifler kullanılarak amin, amid, karboksilik asit, epoksi, piridin ve hidroksil gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içeren lifli polimerler sentezlenmiş ve çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır [45-47]. PET liflere ait bazı

özelliklerin geliştirilmesi veya life yeni özelliklerin kazandırılması amacıyla başvurulmuş yollardan birisi de aş kopolimerizasyon yöntemidir. Tek monomer yanında iki veya daha fazla türde monomerin aynı anda PET lifler üzerine aşılmasına ilişkin çalışmalar değişik araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir.



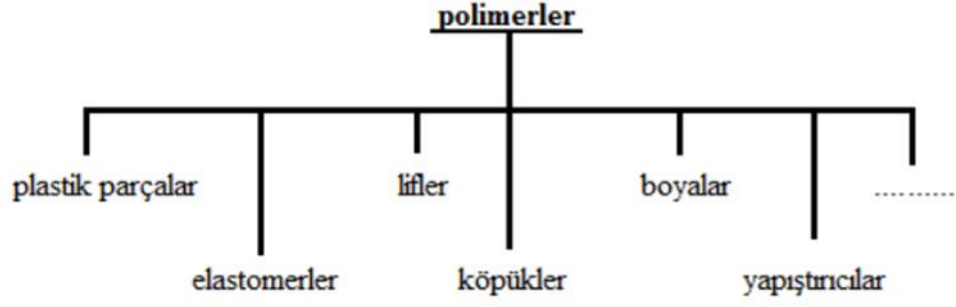
3.KURAMSAL ÇERÇEVE

3.1 Polimerler

Polimer terimi, Yunanca “poli” (çok) ve “meros” (parça) kelimelerinden türetilmiştir [48]. Polimerler, çok sayıda küçük moleküllerin kimyasal bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu makromoleküllerdir. Monomer adı verilen moleküller uygun koşullar oluştuğunda polimerizasyon tepkimesi sonucunda polimer moleküllerine dönüşürler [49]. Makromolekül olarak adlandırılan bir polimer molekülünde yüzlerce, binlerce bazen daha fazla monomer birbirine bağlanır [50]. Polimerler; hafif, maliyeti düşük, mekanik özellikleri genellikle yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlar için kullanılabilen, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, tekstil, endüstri, fizik mühendisliği gibi birçok alanın da ilgisini çeken materyallerdir.

Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür [51]. Bazı bilim insanları, polimer kelimesini kullanmak yerine bu materyalleri makromolekül veya büyük molekül olarak da adlandırmayı tercih etmektedir [52]. Çok eski zamanlardan beri önemini koruyan polimer bilimi günümüzde en popüler bilim disiplinleri arasında yer almaktadır [53]. Farklı alanlarda, farklı amaçlarla kullanılan polimerler, gelişen teknolojiyle bilim dünyasında etkinliğini daha da arttırmaktadır [54]. Polimer kullanımına tarihsel açıdan bakıldığında çok eski dönemlere dayandığı görülmektedir [55].

Eski dönemlerde endüstride en çok kullanılan doğal polimerler kauçuk, selüloz ve nişastadır [56]. Geçmişten günümüze kadar kullanılan polimerik ham maddelerin işlenmesindeki sorunlar, fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin yetersiz olması gibi nedenlerle doğal polimerler ihtiyacı karşılayamamış ve yerini bir takım fiziksel değişiklikler ile modifiye edilmiş doğal polimerlere diğer bir deyişle yarı sentetik polimerlere bırakmıştır [56]. Bugün polimerler karşımıza plastik parçalar, kauçuk, lif, boya, köpük, yapıştırıcı vs. olarak çıkmaktadır [57].



Şekil 3.1. Polimerlerin önemli kullanım yerleri [57].

Polimerler, kendi içlerinde farklı kriterler göz önünde bulundurularak sınıflandırıldığında; elde edilme yollarına göre doğal ve sentetik polimerler, ana zinciri oluşturan elementlere göre organik ve inorganik polimerler, sentez tepkimelerine göre basamaklı ve katılma polimerleri, ısı karşısındaki davranışlarına göre termoplastik ve termoset, zincirin fiziksel yapısına göre doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı polimerler olarak karşımıza çıkar [50]. Bunların dışında zincir yapısında ki monomer farklılığına göre homopolimer ve kopolimer şeklinde ayrı bir grup olarak ele alınabilir [51]. Homopolimer tek bir monomer türünün bir araya gelerek oluşturduğu polimerken, kopolimer iki ya da daha fazla monomer türünün bir araya gelerek oluşturduğu polimerlerdir. Kopolimerlerin zincir yapısına bakıldığında;

- Gelişigüzel kopolimerler

-A-B-B-A-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-B-B-B-B-

- Blok kopolimerler

-A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-B-B-B-B-

- Periyodik kopolimer

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

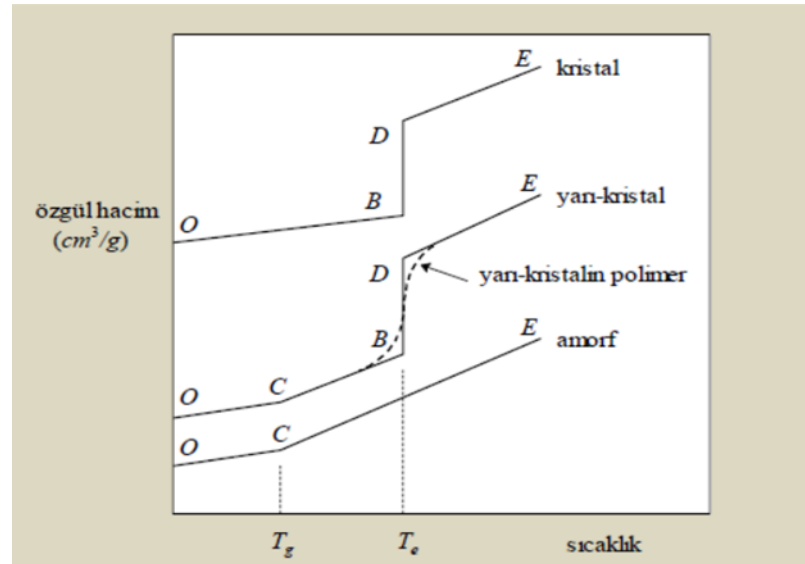
- Aşı kopolimerleri

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-

Şeklinde karşımıza çıkmakla beraber polimerler molekül kütesine göre de sınıflandırılmaktadır [51].

Farklı fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin sentezi üzerine yapılan araştırmalar son 20 yılda hızla artmıştır. Fonksiyonel gruplar içeren polimerler, ısı direncini ve mekanik direnci artırır ve yüksek katalitik etkiye sahiptir [58, 59]. Bu polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar, kirlilik kontrolü [60, 61] ve silah sistemlerinde kullanılması ile de önem kazanmıştır [62-64].

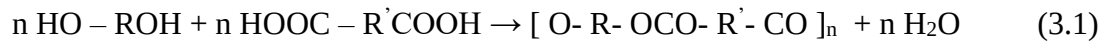
Kimyada, moleküler ağırlık kavramı, bir bileşiğin kendine özgü bir özelliğidir ve bileşikteki her molekül aynı boyuttur. Ancak, polimer kimyasında “molekül ağırlığı” kavramı hem yüzlerce hem de binlerce farklı büyüklükteki polimerin moleküllerini gösteren bir kütle özelliğidir. Bir polimerin moleküler ağırlığındaki değişiklik, polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde bir değişiklikle sonuçlanmayabilir. Esasen, polimerler için moleküler ağırlığı değerleri ortalama değerlerdir. Bu nedenle polimerler gibi makro moleküller için, moleküler ağırlıktan ziyade ortalama moleküler ağırlık kavramını benimsenmiştir [65]. Polimerler katı, sıvı veya çözelti formunda olabilir. Polimerlerde oluşacak yapısal farklılıklar, termal, mekanik ve fiziksel özellikleri belirlemede en önemli faktördür. Katı polimerler, amorf, kristal ve yarı kristal yapı olmak üzere üç farklı yapıda bulunabilmektedirler [66].



Şekil 3.2. Amorf, yarı-kristal, kristal polimerlerde ısı geçişleri arasında gözlenen davranış değişiklikleri [52].

3.2 Poliester Lifler

Poliester terimi, yaygın olarak dialkoller ile dikarboksilik asitlerin kondenzasyonu sonucu oluşan uzun zincirli bir polimerleri ifade etmek için kullanılmaktadır. [67]. Poliesterler, elektrik ve otomobil gibi birçok endüstride, özellikle sentetik elyaf pazarında iyi bilinen bir polimerlerdir. Poliester elyaf üretiminde kullanılan en önemli poliester, PET polimeridir. Polistirenin eldesi aşağıda gösterilmiştir [68].



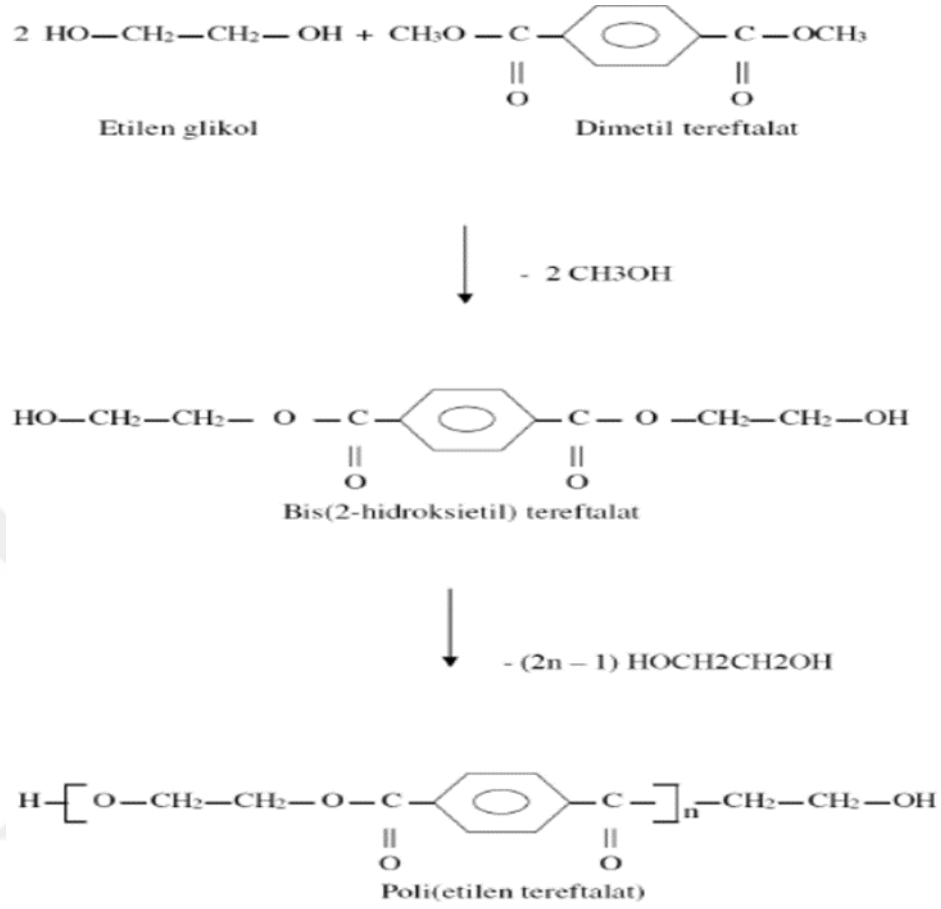
Yaygın kullanım alanı bulan polimerik malzemeler arasında lifler önemli bir yere sahiptir. En genel anlamda lifler, çok büyük boy/çap oranlarına sahip, esnek, makroskopik bakımdan homojen malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Lif tanımına dâhil olan malzemeler için uzunluk/çap oranının 100'den büyük olması gerektiği varsayılır [69]. Normal poliester liflerin ortalama polimerizasyon derecesi 100 ve ortalama moleküler ağırlığı yaklaşık 20.000'dir. Bununla birlikte, ortalama polimerizasyon derecesi 300 ve moleküler ağırlığı 55.000 olan özel yüksek mukavemetli poliester elyaflar da ticari olarak temin edilebilir.

Amorf poliesterin ilk camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık 70 °C'dir, ancak bu değer gerilmiş ve kurlenmiş poliester lifler için yaklaşık 80-85 °C'ye yükselir. Lifler, germe ve sabitleme sırasında kristal bir yapıya sahiptir, ancak amorf bölgedeki makromoleküllerin konumu da büyük ölçüde değişir. Polimerin bir küreye mümkün olduğunca yakın bir yapıda düzenlendiği amorf bölge "izotropik amorf" olarak adlandırılır ve polimerin açılmamış bir konformasyonda düzenlendiği amorf bölge düzenli olarak "anizotropik amorf" olarak adlandırılmaktadır [68].

3.2.1 PET poliester lifler

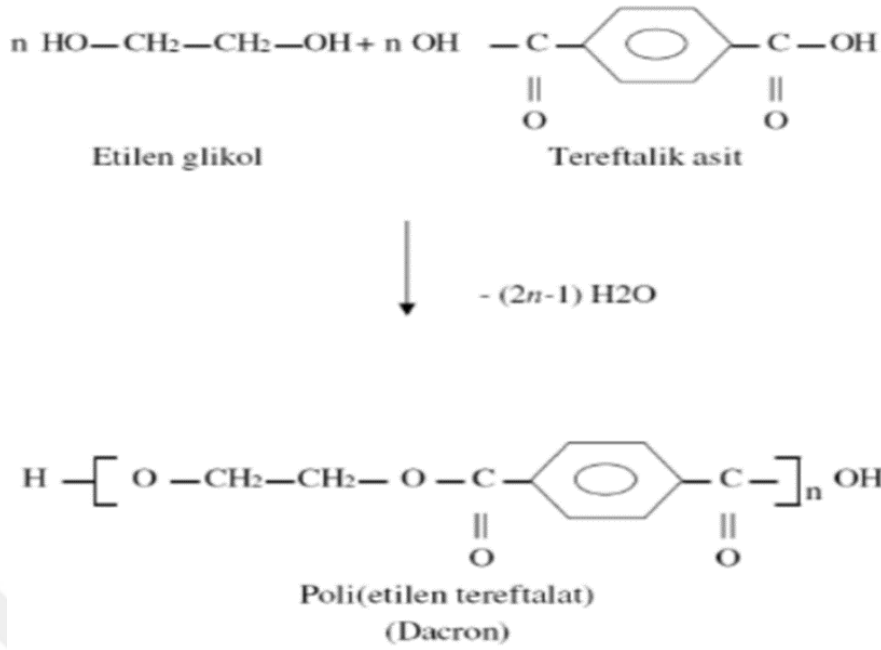
Poliesterden lif oluşturma üzerine ilk araştırma 1930'larda Carothers tarafından yapılmıştır [68]. Bununla birlikte, Carothers'ın sentezlediği alifatik poliester, düşük bir erime noktasına ve düşük moleküler ağırlığa sahiptir, bu nedenle lif üretimi için yeterlidir. Ayrıca Carothers sentezlediği poliesterin özelliklerinin daha zayıf olduğunu keşfetti [67, 70]. Daha sonra, 1940'ların başında, Whinfield ve Dickson'ın

İngiltere'deki grubu daha verimli olan poli (etilen tereftalat) (PET) lifler sentezlemişlerdir (Şekil 3. 3.) [52].



Şekil 3.3. Terylene Sentez Mekanizması [52].

Terylene üretimi için gerekli olan poli (etilen tereftalat), kesikli polimerizasyon uygulanarak iki aşamada üretilir. İlk adım, dimetil tereftalat ve fazla etilen glikolün dimetil tereftalat erime noktasından daha yüksek bir basınçta ısıtılmasıdır. Transesterifikasyon reaksiyonu, erimeden sonra sıcaklığın 180-210 °C veya daha yüksek bir sıcaklığa yükseltilmesiyle ilerler. Sıcaklığın 270 °C'nin yükseltilmesi, transesterifikasyon reaksiyonunu teşvik eder ve sistemi erimiş halde tutar. Tipik olarak antimon tipi katalizörler ve TiO₂ gibi opak katkı maddeleri de bu aşamada eklenir. Ardından basıncı 1,5 mm/Hg'ye düşürülür. Bu sırada etilen glikol sistemden çekilir ve denge sağa kayar. İstenen molar kütleye ulaşılan kadar ısıtmaya devam edilir. Moleküler ağırlık kontrolü genellikle karıştırıcı tarafından tüketilen gücün izlenmesiyle gerçekleştirilir [69].



Şekil 3.4. Dacron sentez mekanizması [52].

PET poliester lifleri tekstil endüstrisinde kullanılan olan en önemli sentetik liflerden birisidir [71]. PET lifler güneş ışığına, mikroorganizmalara, kuvvetli asitlere ve oksitleyici ajanlara karşı iyi bir direnç gösterirler [72]. Bu özelliklere rağmen PET lifler, düşük nem tutma özelliği ve yapısında reaktif fonksiyonel grup bulunmaması gibi bazı dezavantajlara sahiptir [73]. İstenilen bazı fonksiyonel gruplar; metil metakrilat [74, 75], akrilik asit [76], akrilamit [77], akrilonitril [78], gibi farklı monomerlerin aşılınmasıyla PET liflerin yüzeyinde oluşturulabilmektedir [74].

3.2.2 PET Poliester liflerinin fiziksel özellikleri

PET liflerin yoğunluğu 1,36 ila 1,45 g/cm³ arasındadır. Bu değer, PET fiberlerin kristal alanlarının oranına bağlıdır. PET lifleri termoplastik polimerlerdir ve ısının etkisi altında elektriksel dirençleri değişir Erime noktası 252 ile 256 °C arasındadır. PET lif, yüksek elastik özelliklere ve düşük su tutma kapasitesine sahiptir (%0 ila %1 bağıl nem) [79].

Diğer naylon olmayan sentetik ve doğal liflere göre daha yüksek aşınma direncine sahiptir. Alev alması zordur ve alev söndükten sonra yanmaya devam etmez. Işığa, bakterilere ve haşerelere karşı dayanıklıdır ve bozulmazlar [80]. Mikroskop altında

bakıldığında şeffaf kesitli bir cam tüp şeklini alır. Statik elektrik biriktirme eğilimindedirler. Yaklaşık 200°C’de yumuşaklık gösterirler. Bükülme ve kıvrılmaya karşı dirençli olmaları dolayısıyla, kırışıklara karşı direncilidirler [79]. PET lifleri, erime noktasının üstündeki sıcaklıklarda ayrışır. Piroliz, PET liflerinde ester bağlarının rastgele zincir kırılmaları biçiminde meydana gelir [1].

Çizelge 3.1. PET’in fiziksel özellikleri [81].

Uzama	12-60
Esneklik	90-96 (%2 uzamada)
PET yoğunluğu (amorf g/cm ³)	1,335
PET lif yoğunluğu (Tamamen kristal, g/cm ³)	1,38-1,40
Camsı geçiş sıcaklığı (amorf, °C)	67
Camsı geçiş sıcaklığı (Kristaliteye bağlı, °C)	80-115
Erime noktası	258-260

3.2.3 PET poliestер liflerinin kimyasal özellikleri

Polyester lifler, sıcak ve soğuk zayıf asit çözeltilerine karşı dayanıklıdırlar. Konsantre organik asitlerden oda sıcaklığında etkilenmezler. Bu özellik, polyester ve selülozik lifler arasında ayırım yapmak için kullanılır. Sabun ve deterjanlara karşı dayanıklıdırlar. Ancak polimer zincirinde bulunan ester bağları nedeniyle güçlü bazlara karşı dayanıksızdırlar [67].

PET elyaf güneş ışığına karşı dayanıklıdır. Ultraviyole ışınlarının bir miktar etkisi vardır. Ateşlendiğinde erir ve siyah bir alev yayar. Duman, tatlı bir koku ile karakterizedir. Polyester lifleri boyalarla kimyasal olarak reaksiyona giremez. Pet lifleri boyama işlemi dispers boyalarla yapılır [69].

3.3 Aşı Kopolimerler

Aşı kopolimerleri, polimer yapısına aktif bölgeler aracılığıyla monomerlerin eklenmesi ile oluşur [71]. Aşı kopolimerleri çeşitli şekillerde sentezlenebilir, ancak monomerin bağlanma yerine bağlı olarak blok kopolimerden ayrışırlar. Dallanmış polimerler genellikle aşı kopolimerleridir [81]. Aşı kopolimerlerde, polimer omurgasında meydana gelen dallanmalar bir düzene bağlı değil, gelişi güzeldir. [80]. Kopolimerin dallı yapısı viskoziteyi düşürür [82, 83].



Şekil 3.5. Aşı Kopolimer.

3.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir maddenin yüzeyinde ya da iki faz arasındaki ara yüzde konsantrasyonundaki artıştır. Bu tanımda kullanılan ara yüz, bir sıvı ile bir gaz, katı ya da sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. Başka bir tanımla adsorpsiyon, moleküllerin veya iyonların fiziksel yada kimyasal etkileşimler sonucu bir yüzeye bağlanmasıdır [84].

Adsorban terimi, tutunmanın gerçekleştiği maddeler için kullanılır. Adsorplayan madde için adsorbent terimi de kullanılır. Desorpsiyon işlemi ise adsorplanan maddenin ortama geri döndürülmesi işlemine yani yüzey konsantrasyonunun azaltılması işlemine denir [84].

Adsorpsiyon işlemi sırasında adsorban yüzeyinde adsorpsiyon işlemi gerçekleştikçe, yeni adsorplanacak iyon yada moleküller için daha az alan kalacağından adsorbanın etkinliği giderek azalır. Adsorbanın etkin adsorpsiyon özelliklerini geri kazanması işlemine “rejenerasyon” denir. Adsorpsiyon kuvveti, yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinde önemli etkenlerden biri de

adsorbanın yüzey alanıdır. Yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin artması beklenir. Busebeple, gözenekli adsorbanlarda yüzey alanına bağlı olarak yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılabilir [85].

Adsorban olarak 10 ila 1500 m²/g arasında yüzey alanına sahip gözenekli malzemeler kullanmak mümkündür. Yaygın olarak kullanılacak olan adsorbanlar arasında aktif karbon, silika (SiO₂), alüminyum (Al₂O₃), zeolitler ve moleküler elekleri bulunmaktadır. Adsorpsiyonun etkinliği genel olarak, adsorbanın yapısına, yüzey özelliklerine, dozajına, pH'a, temas süresine, adsorplanan maddenin derişimine, işlem sıcaklığına ve basıncına bağlıdır [85].

3.5 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

İndüktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopisi genellikle suda veya organik çözücülerde çözülebilen örneklerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılır [86]. Argon gazı ile meydana gelen plazma ortamında oluşan uyarılmış serbest atom ya da iyonların emisyon yaymaları temeline dayanan bir elementel analiz metodudur [87].

İndüktif eşleşmiş plazma ile yapılan çalışmalarda diğer emisyon kaynaklarının birçoğundan daha iyi kantitatif analitik veriler elde edilebilir. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP- OES) ağır metal tayini için oldukça uygun olup birçok araştırmacı tarafından tercih edilmektedir.

ICP kaynağı, argon gibi inert gazlardan yüksek enerjili ve yüksek frekanslı iyonlaşmış bir plazmayı üretir. Analiz edilmek istenen numune plazmanın merkezine enjekte edildiğinde, 10.000 °K sıcaklıktaki plazma, numunedeki elementlerin ayrışmasını, atomlaşmasını ve uyarılmasını sağlar.

Bu olay, numunedeki elementlerin kendilerine özgü frekansta ışığı yayması ile sonuçlanır. Bu ışık şiddeti, numune içerisindeki elementlerin derişimi ile doğru orantılıdır ve bir emisyon spektrometresi ile ölçülür. Spektrometre özgün frekansları farklı dalga boylarına ayırabilmeyi ve nicel sonuç alabilmeyi sağlar [86].

3.6 Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışmasında atık sularda önemli kirleticilerden olan ağır metal iyonlarını gidermek için, orijinal bir adsorban sentezlenmesi ve selenit (SeO_3^{2-}) iyonlarını adsorplama özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmada, 4-VP monomer karışımının PET lifler üzerine benzoil peroksit başlatıcısıyla aşılması, aşılama verimine etki eden parametrelerin belirlenmesi, kinetik çalışma yapılması, aşılama liflerin karakterizasyonu ve liflerin özelliklerindeki değişimlerin incelenmesi ile 4-VP aşılama PET liflerin batch (kesikli) yöntemi kullanılarak sulu çözeltiden SeO_3^{2-} iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılması ve reaktif liflerin selenit iyonlarını adsorplama kapasitesi üzerine değişik parametrelerin etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Deneyde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler

Deneyde kullanılan düzenekler şu şekildedir:

Termostat (Sirkulasyonlu yağ ve su banyosu Selectra nitronic OR),

Etüv (Elektromag M 5040B),

Analitik Terazı (RADWAG AS 220.R2),

Monomer Distilasyon Sistemi,

Polimerizasyon Sistemi (100 mL’lik gaz girişli pyreks tüp, geri soğutucu),

Sokslet Sistemi,

FTIR Spektrofotometresi (Vertex 70V, Bruker marka, Amerika),

pH metre (HANNA marka 221 model dijital),

Azot Gazı Tüpü,

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (JSM5600 model, Jeol marka, Japonya),

İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES).

4.2 Deneyde Kullanılan Kimyasallar

Deneyde kullanılan kimyasallar aşağıdaki gibidir:

PET (SASA (Sun’i ve Sentetik Elyaf A.Ş.),

Aseton (Sigma-Aldrich),

1,2-Diklor Etan (DCE) (Fluka),

Deiyonize su (dH₂O),

4-Vinil Piridin (Fluka),

Metanol (Sigma-Aldrich),

Benzoil Peroksit (BPO) (MERCK),

Sodyum selenit pentahidrat,

Hidrojen Klorür (HCl) (Sigma-Aldrich),

Sodyum Hidroksit (NaOH) (Sigma Aldrich),

Potasyum Klorür (Sigma-Aldrich).

4.3 Yöntem

4.3.1 PET liflerin şişirilme işlemi

0,30 ± 0,01 g kütlesinde hassas terazide tartılan PET lifler 6 saat süreyle sokslet sisteminde asetonda yıkandı. Yıkama işleminden sonra lif numuneleri sabit tartıma getirildi ve lifler şişirilme işlemi için 100 ml'lik pyreks tüplere konuldu. Lif numunelerinin şişirilme işlemi DCE içerisinde 90 °C'de 2 saat boyunca gerçekleştirildi. İşlem sonucunda lif üzerinde kalmış olan fazla çözücü filtre kağıdı yardımıyla alınarak bir sonraki işlem olan aşırı kopolimerizasyon ortamına alındı [52].

4.3.2 Aşırı kopolimerizasyon yöntemi

PET lifler üzerine vinil monomeri aşılama işleminde azot gazı girişi olan 100 ml'lik polimerizasyon tüpleri kullanıldı. PET lifler, içerisinde monomer ve su bulunan polimerizasyon tüplerine konuldu. Polimerizasyon tüpleri sabit sıcaklıktaki (70°C'de) su banyosunda azot gazı geçirilerek termal dengeye gelmesi için 20 dakika beklendi. Benzoyl peroksit (Bz₂O₂)'nin aseton içerisinde uygun derişimdeki çözeltisinden 2 ml ilave edilerek toplam hacim 20 ml'ye tamamlandı, geri soğutucu altında azot atmosferinde belirli sürelerde aşılama işlemi yapıldı. Belirlenen aşılama süresi sonunda lifler polimerizasyon tüplerinden alınarak liflerin yüzeyinde kalan çözücü, monomer ve homopolimer metanol ile sokslet cihazında yıkanarak uzaklaştırıldı. Lifler etüvde kurutularak tartıldı [1]. Aşılama yüzdesi, orijinal ve aşılama lif tartımlarının farkından aşağıdaki denklem ile hesaplandı.

$$\% A_{ş1} = [(g_A - g_0)/g_0] \times 100 \quad (4.1)$$

g_A = Aşılama lifin kuru kütlesi

g_0 = Orijinal lifin kuru kütlesidir

4.3.3 4-VP-g-PET liflere adsorpsiyon çalışması

SeO₃²⁻ kaynağı olarak Na₂SeO₃.5H₂O çözeltisi kullanıldı. Önce selenit derişimi 500 mg/L olan stok selenit çözeltisi hazırlandı. Daha sonra deneyde kullanılacak derişimlerde seyreltildi. Çözücü olarak deiyonize su (dH₂O) kullanıldı. Adsorpsiyon işlemlerinin tamamı kesikli (batch) proses ile 50 ml lik erlenlerde gerçekleştirildi. Adsorban olarak kullanılacak PET lifler 0,1± 0,01g tartılarak içerisinde 25 ml selenit

  zeltisi bulunan erlenin içine atıldı, ağzı kapatıldı ve karıştırıcıda 100 rpm hızda belirli derişim, pH ve zamanda karıştırıldı. Numuneler alındı ve numunelerdeki iyon konsantrasyonu indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile tayin edildi [88].

4.3.3.1 Adsorpsiyon  zerine pH etkisi

Adsorpsiyona pH'ın etkisi pH 2-13 arasında çözeltiler hazırlanarak araştırıldı. Adsorpsiyon esnasında pH değişirken diğer değişkenler sabit tutuldu. 0.1 ± 0.01 g a ırlı ındaki PET lifler, 25 ml'lik selenit çözeltilerinde 100 rpm hızındaki su banyosunda çalkalandı. Adsorplanan selenit miktarına karşılık pH grafiği çizilerek optimum pH değeri belirlendi.

4.3.3.2 Adsorpsiyon  zerine sürenin etkisi

Diğer değişkenler sabit tutularak 0.1 ± 0.01 g a ırlı ındaki PET lifler, 25 ml'lik selenit çözeltilerinde 100 rpm hızındaki çalkalayıcı su banyosunda çalkalandı. Deneyler 0-6 saat arasında adsorpsiyon sürelerinde gerçekleştirildi. Adsorplanan selenit miktarına karşılık sürenin grafiği elde edilerek denge zamanı belirlendi.

4.3.3.3 Adsorpsiyon  zerine sıcaklığın etkisi

Diğer değişkenler sabit tutularak belirlenen pH ve zaman değerinde 25-55  C sıcaklık aralığında sabit miktarda artan sıcaklık değerlerinde çalışmalar yapıldı. Adsorplanan selenit miktarına karşılık sıcaklık grafiği çizilerek sıcaklığın etkisi izlendi.

4.3.3.4 Adsorpsiyona selenit başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Belirlenen uygun pH, sürede ve oda sıcaklığında PET liflere selenit adsorpsiyon özellikleri farklı selenit başlangıç derişimlerinde (10-200 mg/L) araştırıldı. Adsorplanan selenite miktarına karşılık selenit başlangıç derişimi çizilerek dengeye ulaşılan selenit derişimi saptandı.

4.3.4 Desorpsiyon çalışması ve tekrarlanabilirlik

Desorpsiyonun etkinliğini belirlemek için aşağıdaki denklem kullanıldı:

$$\% \text{ Desorpsiyon} = [\text{desorpsiyon ortamına salınan boya miktarı (mg)} / \text{adsorplanan boya miktarı (mg)}] \times 100$$

Selenit desorpsiyon işlemi 0.1 g selenit aşılınmış liflerin 25 mL 1 M NaOH çözeltisine daldırılmasıyla gerçekleştirildi. Selenit iyonları, farklı zamanlarda (0 ila 90 dakika arasında) liflerden desorbe edildi.

4.4 Polimerin Karakterizasyonu

4.4.1 FTIR spektrum

PET, 4-VP aşılınmış PET liflerinin FTIR spektrumları elde edildi. Lifler yaklaşık 1 mm boyutta kesildi, ATR-FTIR cihazında spektrumlar alındı. Spektrumlar bir Bruker Vertex 70V FTIR fotometrede kaydedildi.

4.4.2 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) Analizi

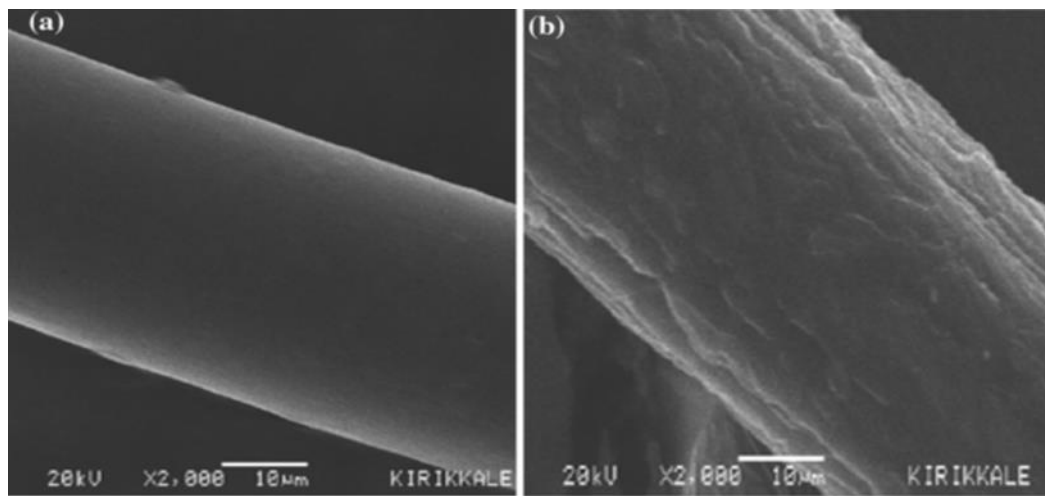
Orijinal ve 4-VP-g-PET liflerin yüzey morfolojisini araştırmak için SEM analizi JEOL Model JSM 5600 marka SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

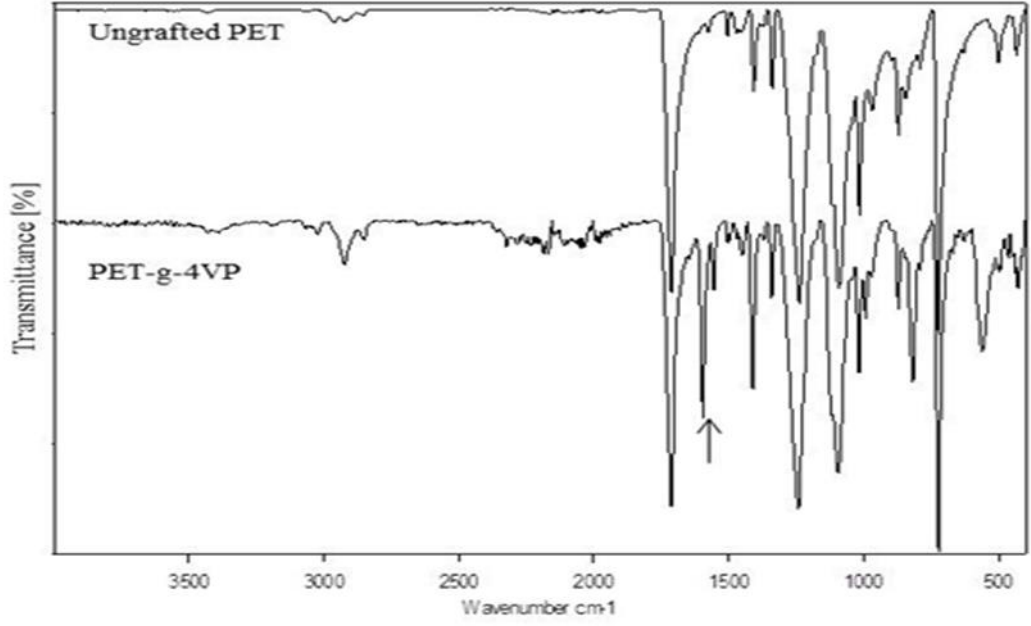
Bu tez çalışması, 4-VP aşılanmış PET liflerin (4-VP-g-PET) sentezi, karakterizasyonu ve liflerin selenit (SeO_3^{2-}) iyonlarını sulu ortamlardan giderme şartlarının belirlenmesi çalışmalarından oluşmaktadır. Sentezlenen PET lifler (4-VP-g-PET) SEM ve FTIR kullanılarak karakterize edilmiştir. Selenit adsorpsiyonuna etki eden pH, aşılama verimi, adsorpsiyon süresi, başlangıç selenit derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır. Deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyon kinetiğı belirlenmiş ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. pH, termodinamik parametreler ve kinetik özellikler dikkate alınarak adsorpsiyon için mekanizma önerisinde bulunulmuştur. Son olarak 4-VP-g-PET liflerden selenitin desorpsiyon şartları ve PET liflerin tekrar kullanılabilme özellikleri belirlenmiştir.

5.1 Adsorban Karakterizasyonu

Orijinal PET ve modifiye PET liflerin morfolojik özellikleri SEM kullanılarak incelenmiştir. Şekil 5.1, liflerin SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi, aşılanmamış PET liflerin yüzeyi pürüzsüz iken aşılama sonrası liflerin yüzey morfolojisinin değiştiğı, kaba ve heterojen hale geldiğı ve kütle artışı meydana geldiğı gözlemlenmiştir. Modifiye PET lif yüzeyinde meydana gelen bu artış, 4-VP'in PET liflerin yüzeyine aşılandığını göstermektedir.



Şekil 5.1. Orijinal PET lifin (a) ve aşılanmış PET lifin (b) SEM görüntüleri.



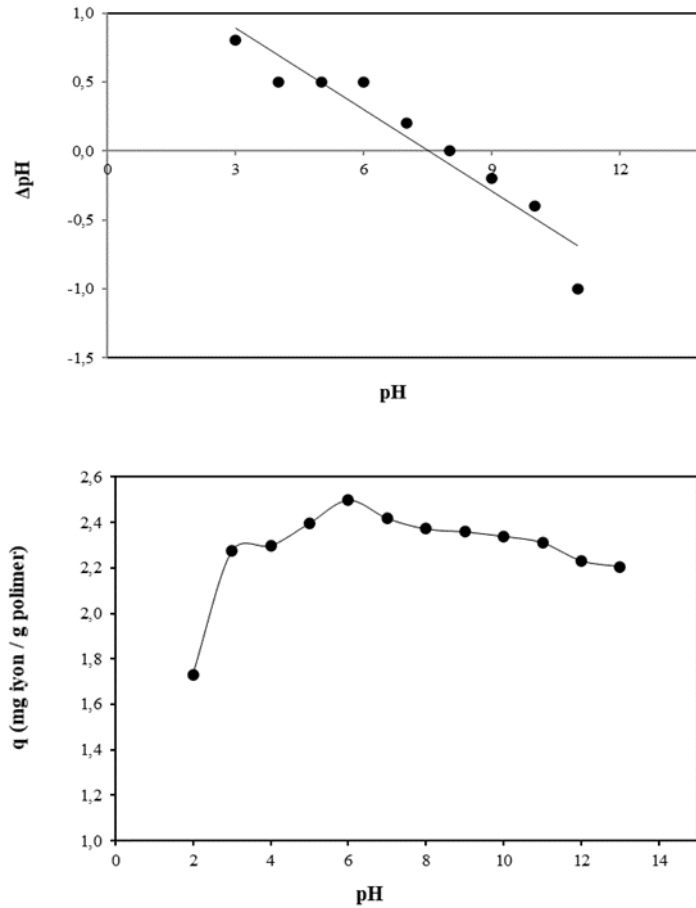
Şekil 5.2. Aşılınmamış PET ve 4-VP-g-PET liflerinin FTIR spektrumu.

Şekil 5.2. PET liflerin ve modifiye edilmiş PET liflerin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Orijinal PET liflere ait spektrumunda yer alan 2960 ve 2880 cm^{-1} , te görülen pikler, CH_2 gruplarına ait simetrik ve asimetrik CH titreşim bantlarına karşılık gelmektedir. 1711 cm^{-1} deki pik C=O, 1402 cm^{-1} 'deki pik ise CH_2 gruplarına ait titreşim bantlarına karşılık gelmektedir. PET liflerinin FTIR spektrumu, 4VP ile aşılandıktan sonra farklılaşmıştır. PET liflere ait spektrumda, 1600 cm^{-1} 'de gözlemlenen yeni pik, 4VP monomerlerinin rezonans pikidir. FTIR spektrumunda gözlenen bu değişim 4VP monomerlerinin PET liflerine başarıyla aşılandığını göstermektedir.

5.2 Adsorpsiyona pH'ın Etkisi

Ortamdaki hidrojen iyonu derişimi, adsorpsiyon çalışmalarında önemli bir faktördür. Aşılı lifler üzerine pH'ın selenit adsorpsiyonuna etkisi 2 ile 13 arasında değişen pH değerlerinde araştırılmıştır. 4VP-g-PET liflerinin pH_{pzc} değeri 7,5 olarak belirlenmiştir, Şekil 5.3 (b) [46]. Bu durum, pH 7'den düşük pH değerlerine sahip çözeltilerde adsorbanın pozitif yüklü olduğunu ve bu çözeltilerden elektrostatik etkileşim yoluyla anyonik türlerin giderebileceğini göstermektedir. Şekil 5.3 (a) 'da gösterildiği gibi, aşılınmış liflerin seleniti giderme etkinliği, pH 6 değerine kadar artmış ve ardından azalmaya başlamıştır. Ancak, Şekil 5.3 (a)'da çalışılan pH

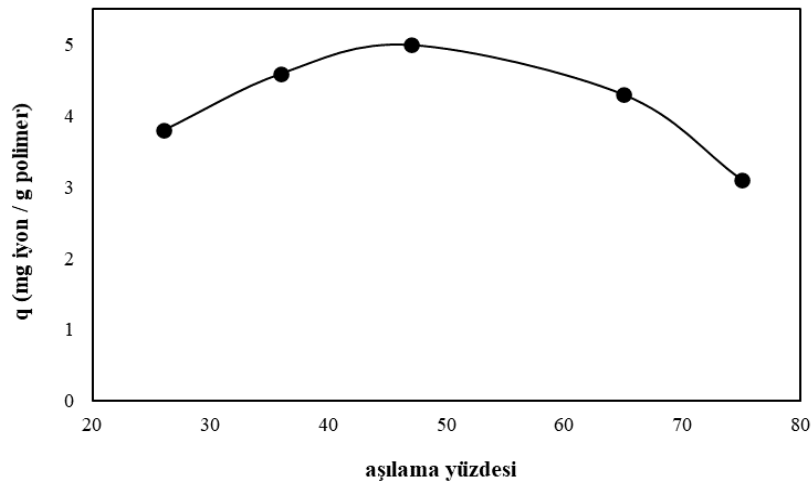
aralığının tamamı göz önüne alındığında, pH 3-13 aralığında pH'taki değişimlerin, adsorbanın selenyum adsorpsiyon miktarını sınırlı ölçüde etkilediği, pH_{pzc} değerinden yüksek pH değerlerinde de önemli ölçüde adsorpsiyonun gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum, adsorbanın pH_{pzc} değerinden daha yüksek pH'larda seleniti uzaklaştırabileceği anlamına gelmektedir. Genellikle, yüksek pH'larda yüzeyde artan negatif yükler nedeniyle alkali çözeltilerden anyonik türlerin giderilmesi zordur [24]. Dolayısıyla, adsorbanın bu davranışı, yüksek pH'larda selenitin giderilmesinde kullanılabileceği için avantajlı bir özelliktir. Ayrıca bu tür bir pH-kapasite profili, adsorpsiyondaki etkileşim türünün sadece iyon-iyon etkileşimi olamayacağını, ligand değişimi, hidrojen bağ oluşumu ya da kompleks oluşumu gibi diğer etkileşim türlerinin de adsorpsiyonda yer alabileceğini akla getirmektedir.



Şekil 5.3. pH'ın 4-VP-g-PET liflere selenit adsorpsiyonu üzerine etkisi([iyon] = 10 mg L⁻¹; T = 25 °C; t = 5 saat; V=25 mL; 4-VP-g-PET aşılama verimi %65) ve (b) 4-VP-g-PET'in pH_{pzc} 'si (a).

5.3 Adsorbsiyona Aşılama Veriminin Etkisi

Aşılama verimi, 4-VP-g-PET üzerinde bulunan fonksiyonel gruplarının sayısını ve adsorbanın yapısal özelliklerini değiştireceğinden selenit adsorpsiyonuna aşılama veriminin etkisi araştırılmıştır. Bunun için farklı aşılama verimine sahip PET lifler kullanılarak pH 6'da, 5 saatlik adsorpsiyon süresinde adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Sonuçlar Şekil 5.4'te verilmiştir. Şekil 5.4'tede görüldüğü gibi selenit adsorpsiyon miktarı belirli bir aşılama verimine (%47) kadar artmış ve daha sonra azalmaya başlamıştır. Artan aşılama verimi ile adsorpsiyon miktarında meydana gelen artış, artan 4-VP işlevselliği ile açıklanabilir. Belirli bir aşılama veriminden sonra adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen azalma, aşırı dallanmaya bağlı sterik engeller ve ekstra difüzyon bariyerleri ile ilişkilendirilmiştir. Literatürde benzer yorumlar yapılmıştır [45, 46]

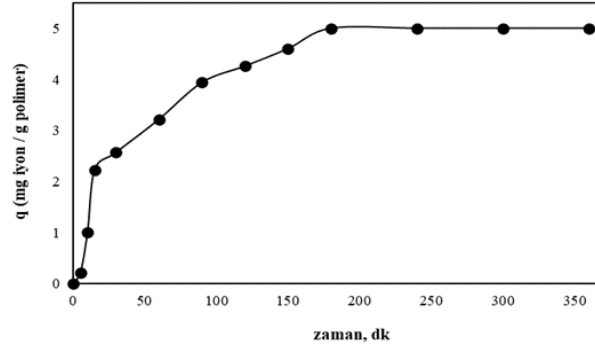


Şekil 5.4. Aşılama veriminin 4-VP-g-PET liflere selenit adsorpsiyonu üzerine etkisi ([iyon] = 20 mg L⁻¹; T = 25 °C; t = 5 saat; V=25 mL).

5.4 Adsorpsiyon Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması, adsorbanın uygulanabilirliğini değerlendirmede ve adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen olası faktörlerin anlaşılmasında değerli bilgiler verecektir. Bu nedenle aşılı PET liflerin selenit iyonlarını gidermede adsorpsiyon süresinin etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.5.'de, adsorpsiyon süresine (dakika) karşı selenit iyonlarının adsorbe edilen miktarı (mg/g) verilmiştir. Adsorbanın 15 dakika içinde adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık yarısına ulaştığı ve sonrasında daha yavaş bir adımla (180 dakikada) dengeye ulaştığı görülmektedir. İlk 15

dakikadaki hızlı adsorpsiyon, liflerin üzerinde bulunan ve selenit iyonlarının kısa sürede ulaşabildiği kolay erişilebilir 4-VP birimlerine atfedilebilir.



Şekil 5.5. Adsorpsiyon süresinin 4-VP-g-PET liflere selenit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi ([iyon] = 20 mg L⁻¹; T = 25°C; V = 25 mL; pH = 6.0; 4-VP-g-PET aşılama verimi %47).

Şekil 5.5'deki adsorpsiyon verilerinin, pseudo birinci dereceden (eşitlik 5.1.), pseudo ikinci dereceden (eşitlik 5.2.) ve parçacık içi difüzyon (eşitlik 5.3.) kinetik modellere uygunluğu araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon sürecinin daha iyi anlaşılmasını sağlamak için yorumlanmıştır.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t \quad (5.1.)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5.2)$$

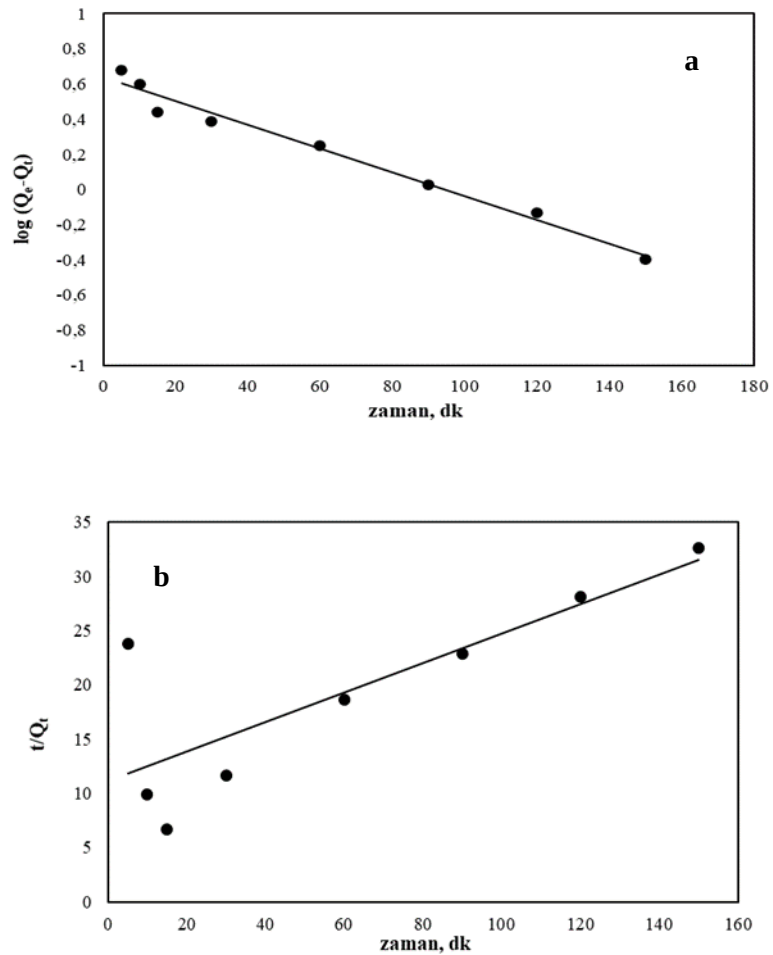
$$Q_t = k_{id} t^{1/2} \quad (5.3)$$

Çizelge 5.1. Kinetik modeller için parametreler

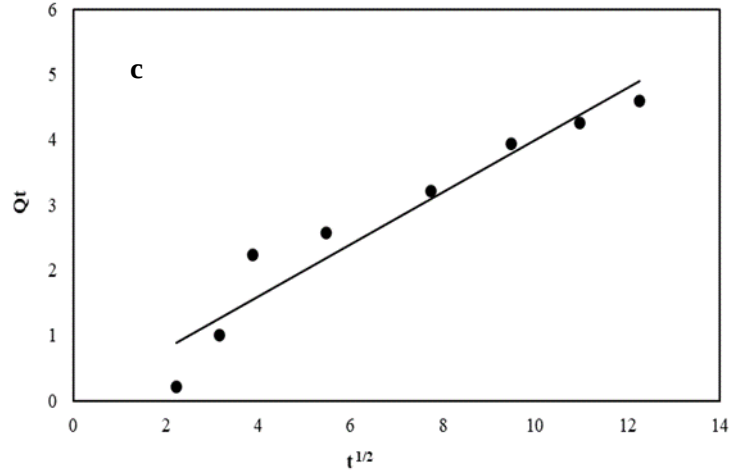
Pseudo- birinci dereceden kinetik				Pseudo- ikinci dereceden kinetik		Parçacık İçi Difüzyon	
Q _e (deneysel) (mg g ⁻¹)	Q _e (teorik) (mg g ⁻¹)	k ₁ (dk ⁻¹)	R ²	k ₂ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	R ²	k _{id} (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	R ²
5,0	4,3	0,0154	0,98	0,00164	0,65	0,399	0,93

Q_t ve Q_e , mg/g lif cinsinden sırasıyla t zamanında ulaşılan adsorpsiyon kapasitesi ve denge adsorpsiyon kapasitesidir. k_1 pseudo birinci dereceden hız sabiti ve k_2 pseudo ikinci dereceden hız sabiti ve k_{id} , parçacık içi difüzyon hız sabitidir. Şekil 5.6. (a), (b) ve (c)'de kinetik modellere ait grafikler verilmiştir. Çizelge 5.1 de de grafiksel sonuçlardan hesaplanan kinetik modellere ait sabitlerin listesi verilmiştir.

Şekil 5. 6 ve Çizelge 5.1 birlikte değerlendirildiğinde pseudo birinci dereceden kinetik modelin kinetik verilerle korelasyonunun daha yüksek olduğu (R^2 0,98) ve Q_e (teorik) ve Q_e (deneysel) değerlerinin uyumunun diğer modellere göre daha iyi olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, pseudo-birinci dereceden kinetik modelin, kinetik verileri açıklamada en uygun model olduğu değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, selenitin PET-g-4VP lifleri üzerine adsorpsiyonunun birinci dereceden bir reaksiyon ile gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.6. Pseudo- birinci derece kinetik (a) Pseudo- ikinci derece kinetik (b).



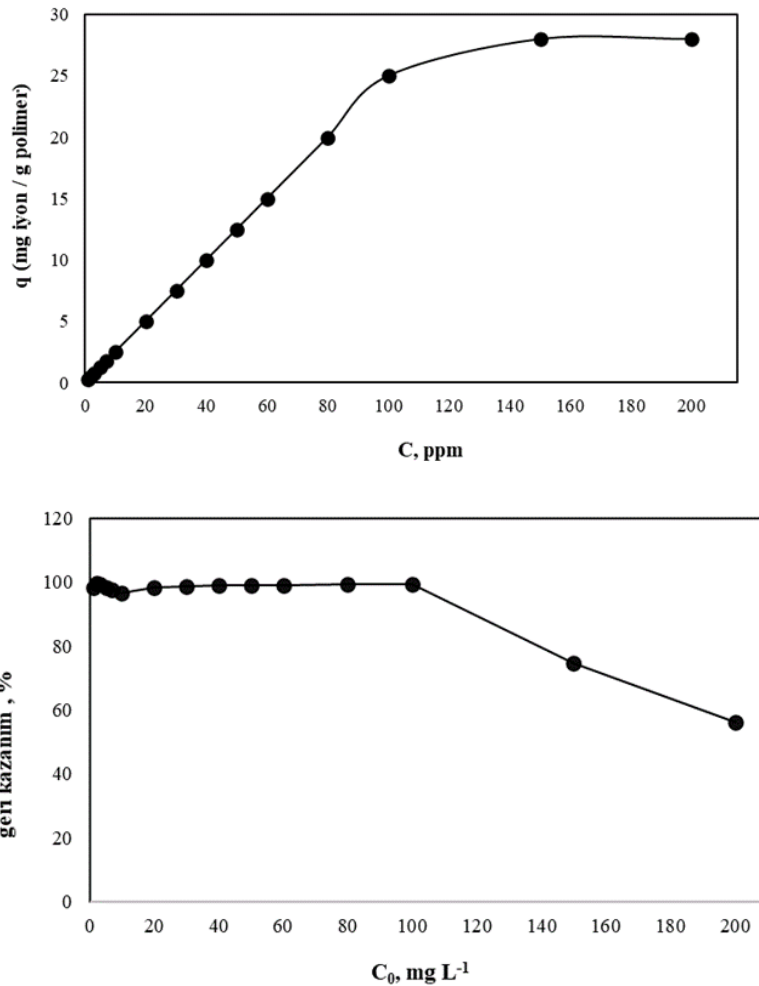
Şekil 5.6 (devam) Parçacık içi difüzyon kinetik modeli (c).

Sıradan bir değiştiricide değişim mekanizması hızlı bir işlem iken polimerik şelatlaştırıcı değiştiricilerde bu süreç daha yavaş bir mekanizmayla parçacık içi difüzyon veya ikinci dereceden bir kinetik ile gerçekleşir. Bu yüzden polimerik değiştiricilerde kinetik süreçlerin gelişiminde, ulaşılabilir adsorpsiyon konumlarının varlığı ve polimerin yapısal özellikleri oldukça belirleyici faktörlerdir [2]. PET lifler filamentli yapılara sahip olduğundan parçacık içi difüzyonun adsorpsiyon hızına etkisi de değerlendirilmiştir. Şekil 5.6. (c) 'de, kinetik çalışmalardan elde edilen deneysel verilerin Q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ grafiği görülmektedir. Parçacık içi difüzyon kinetik modele ait grafiğin 0.93 gibi oldukça yüksek bir R^2 değerine sahip olması, parçacık içi difüzyonun hız belirleyen basamak olmamasına rağmen adsorpsiyon hızının belirlenmesinde etkili olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, 4VP-g-PET lifleri üzerine selenit adsorpsiyonunun iki aşamada gerçekleştiği; birinci aşamada iyon-iyon etkileşimini içeren hızlı bir adsorpsiyonun gerçekleştiği ardından, sıradan bir değiştiriciden farklı olarak daha yavaş bir değişim prosesi ile adsorpsiyon sürecinin tamamlandığı yorumu yapılmıştır. Dolayısıyla adsorpsiyon mekanizmasının bu iki süreci içine alan bir mekanizma ile açıklanabileceği sonucuna varılmıştır.

5.5 Başlangıç Derişiminin Etkisi

Derişimin PET-g-4VP lifleri tarafından selenyum uzaklaştırılması üzerindeki etkisi (%47 aşılama verimi ile), önceden belirlenen optimum pH kullanılarak oda sıcaklığında 1 mg/L ila 200 mg/L arasındaki derişimlerde araştırıldı. Şekil 5. 7. 'de görüldüğü gibi, adsorbe edilen selenit miktarı, belirli bir derişime (150 mg/L) kadar

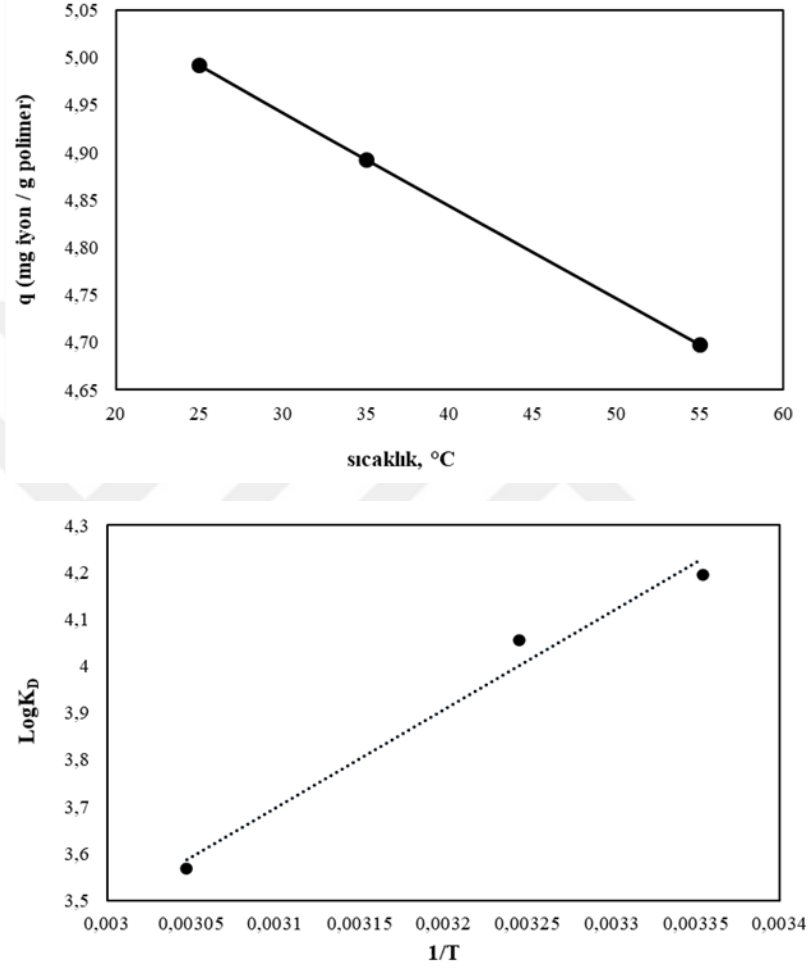
kütle etkisinden dolayı başlangıç selenit iyon derişiminin bir fonksiyonu olarak artmış ancak daha sonra derişim artışından etkilenmeyerek sabit kalmıştır. Bu durum lifler üzerindeki adsorpsiyon bölgelerinin doğunluğundan kaynaklanır ve liflerin optimum denge selenit adsorpsiyon kabiliyetini gösterir. Sonuç olarak, 4-VP-g-PET liflerinin deneysel adsorpsiyon kapasitesinin, 150 mg/L ve daha yüksek başlangıç selenit derişimlerinde liflerin gramı başına 28 mg olduğu belirlenmiştir. Şekil 5. 7. (b) 'de gösterildiği gibi, lifler seleniti 1 mg/L ila 100 mg/L arasında değişen başlangıç selenit derişimleri için yaklaşık % 96-99 oranında uzaklaştırdığı belirlenmiştir. Liflerin bu yüksek adsorpsiyon kabiliyeti ve giderim verimliliği 4VP-g-PET liflerin, selenit iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılabilecek yeni, alternatif bir adsorban olabileceğini göstermektedir.



Şekil 5.7. Başlangıç iyon derişiminin selenit adsorpsiyonuna etkisi: (T = 25°C; V = 25 mL; pH = 6.0; t = 3 saat; 4-VP-g-PET aşılama verimi %47) (a) ve başlangıç iyon derişiminin selenit giderme verimine etkisi (b).

5.6 Sıcaklığın Etkisi ve Termodinamik Özellikler

Çeşitli sıcaklıklarda sıcaklığın selenit adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.8. 'de gösterildiği gibi, sıcaklık arttıkça selenit adsorpsiyon potansiyelindeki azalma, adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.8. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi ([iyon] = 20 mg L⁻¹; t = 3 saat; V = 25 mL; pH = 6.0; 4-VP-g-PET aşılama verimi %47) (a) selenit adsorpsiyonu için log K_D - $1/T$ grafiği (b).

Sıcaklık çalışmasından elde edilen sonuçlar aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak değerlendirilmiş ve termodinamik parametreler, ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanmıştır:

$$\log K_D = \frac{\Delta S^0}{2.303R} - \frac{\Delta H^0}{2.303RT} \quad (5.4)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5.5)$$

$$K_D = \left(\frac{C_i - C_f}{C_f} \right) \times \frac{V}{m} \quad (5.6)$$

K_D dağılım katsayısını ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) eşitlik 5.6 kullanılarak hesaplanmıştır. Burada, R gaz sabitini ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), C_i ve C_f başlangıç ve son selenit derişimlerini, V çözelti hacmini (cm^3), ve m, adsorbanın (g) kütlesini belirtir. Termodinamik parametreler ΔH^0 ve ΔS^0 , eşitli 5.4'ten yararlanılarak, şekil 5.8' de görüldüğü gibi $\log K_D$ 'ye karşı $1/T$ grafiğı çizilen grafiğın eğim ve kesim noktalarından hesaplanmıştır. ΔG^0 değerleri denklem 5.5 kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler çizelge 5.2'de verilmiştir. ΔG^0 ve ΔS^0 değerlerinin negatif değerleri selenit adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşen bir işlem olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.2. 4VP-g-PET liflere selenit adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.

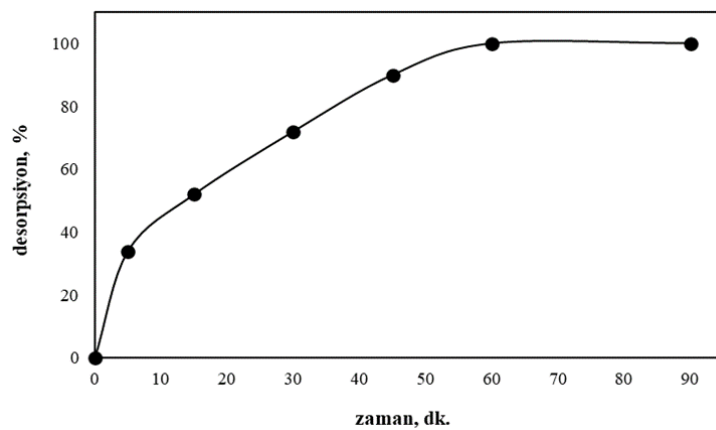
ΔH^0 (kJ mol^{-1})	ΔS^0 ($\text{J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	T (K)	ΔG^0	R^2
-40,16	-53,72	298	-24,15	0,98
		308	-23,61	
		328	-22,54	

Adsorpsiyon entalpi değışimi (ΔH^0) $-40,16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu enerji miktarı, bazı kabullere göre kemisorpsiyon enerjisi mertebesindedir ve selenit ile 4VP-g-PET lifler arasında güçlü etkileşimlerin olduğunu göstermektedir. Selenyum bir ametal ve lewis bazı olduğundan, pH_{pzc} 'nin altındaki pH'larda adsorpsiyonun daha çok protonlanmış 4-VP fonksiyonel gurupları üzerinden elektrostatik etkileşimler yoluyla meydana geldiğı düşünölmektedir. Bununla birlikte, Şekil 5.3.'te de gösterildiğı gibi, aşılannış lifler, pH_{pzc} 'den daha yüksek pH değerlerinde ve oldukça alkali koşullarda bile önemli ölçüde selenit adsorpsiyon aktivitesi gösterdiğinden adsorpsiyonda farklı

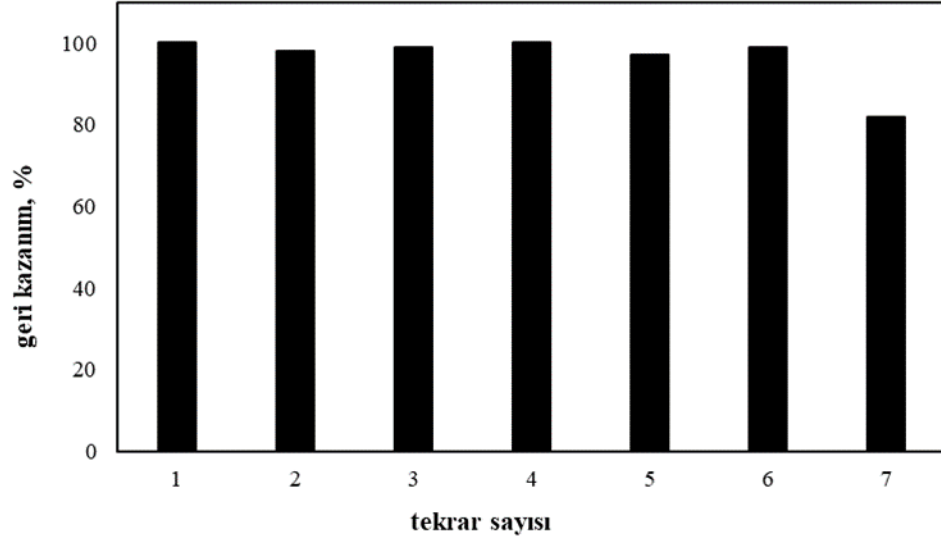
etkileşim türlerinin varlığı da dikkate alınmalıdır. Alkali ortamlarda bu tür bir adsorpsiyon davranışının, hidrojen bağı oluşumu veya ligand değişim mekanizması içeren bir adsorpsiyon mekanizması ile açıklanabileceği düşünülmektedir. Dolayısıyla alkali ortamda selenit adsorpsiyonunun dış yüzey kompleksleşme mekanizması ile gerçekleştiği sonucuna varılmıştır [24].

5.7 Desorpsiyon Çalışmaları ve Yeniden Kullanılabilirlik

Bir adsorbanın desorpsiyonunun ve yeniden kullanılabilirliğinin analizleri, adsorbanın daha sonraki uygulamalar için uygun olup olmadığını anlamak ve ekonomik değerini değerlendirmek için gereklidir. Bir adsorban için çoklu kullanım ve rejenerasyon kolaylığı istenen özelliklerdir. 4-VP-g-PET lifleri üzerinde adsorbe edilen selenit, 1 M NaOH kullanılarak desorbe edilebilmektedir. Şekil 5.9., desorpsiyon süresi ile desorpsiyon yüzdeleri göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi adsorbe edilen selenit bir saat içerisinde %100 verimle desorbe edilebilmektedir. Şekil 5.10, liflerin yeniden kullanılabilirliğini ve adsorpsiyon sonrası selenit geri kazanım verimliliğini göstermektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, 4-VP-g-PET lifleri, adsorpsiyon-desorpsiyon davranışında önemli bir kayıp olmaksızın adsorpsiyon-desorpsiyon döngülerinde altı kez kullanılabilmiştir. Bu bulgular, 4-VP-g-PET liflerin test edilen koşullar altında dayanıklı ve yenilenebilir olduğunu ve sulu çözeltilerden selenit gidermek için kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 5.9. Selenitin 4-VP-g-PET liflerden 1M NaOH çözeltisinde zamana bağlı desorpsiyonu (Adsorpsiyon koşulları: $[iyon] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $t = 3 \text{ saat}$; $V = 25 \text{ mL}$; $pH = 6.0$; 4-VP-g-PET aşılama verimi %47).



Şekil 5.10. Döngü sayısının polimerlerin yeniden kullanılabilirliği üzerindeki etkisi(Adsorpsiyon koşulları: $[iyon] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $t = 3 \text{ saat}$; $V = 25 \text{ mL}$; $\text{pH} = 6.0$; 4-VP-g-PET aşılama verimi %47).

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Aşı kopolimerizasyon yöntemi ile 4-vinil pridin monomerleri aşılınmış PET lifler (4-VP-g-PET) sentezlenerek karakterize edilmiş ve sulu çözeltilerden selenit iyonlarını adsorplama özellikleri belirlenmiştir. Aşılınmış PET liflere selenit adsorpsiyonunun en yüksek pH 6'da gerçekleştiği ve adsorpsiyon dengesinin 3 saatte sağlandığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 28 mg selenit/g lif olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen adsorbanın, yüksek alkali koşullarda bile selenit iyonlarını giderdiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon pseudo-birinci dereceden bir kinetik reaksiyonla gerçekleştiği, ancak, parçacık içi difüzyonunda adsorpsiyon sürecinde etkili olduğu görülmüştür. Optimum şartlarda adsorpsiyonun elektrostatik etkileşimlerin etkili olduğu hızlı bir adsorpsiyonu takiben daha yavaş bir süreçle dengeye ulaştığı görülmüştür. Alkali ortamlarda modifiye PET liflere adsorpsiyon mekanizması dış yüzey kompleks oluşumu ile açıklanmıştır. Modifiye PET liflere adsorpsiyonun ekzotermik karakterde olduğu belirlenmiştir. Adsorbanın selenit giderme verimliliğinin oldukça yüksek olduğu, 1-100 mg/L selenit derişim aralığında %96 ila %99 arasında giderimin gerçekleştiği görülmüştür. Adsorplanan selenitler, 1 M NaOH ile kolaylıkla desorbe edilebilmiştir. PET liflerin rejenerasyonla etkinliğini kaybetmeden 6 kez kullanılabildiği gösterilmiştir. PET liflerin uygun modifikasyonlarla anyonik ve katyonik türlerin giderilmesinde etkili olabileceği, geliştirilen adsorbanında selenit gideriminde kullanılabilecek alternatif bir adsorban olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Arslan, M., 2008. Bazı Ağır Metal İyonlarının 4-Vinil Piridin ve 2-Hidroksietilmetakrilat Aşılantısı Poli (Etilen Tereftalat) Lifleri İle Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
2. Ünlü, N., 2004. Bazı toksik metallerin Fonksiyonel grup bağlanmış sporopolenlerin üzerine adsorpsiyonu ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
3. Kawamoto, D., Yamanishi, Y., Ohashi, H., Yonezu, K., Honma, T., Sugiyama, T., Kobayashi, Y., Okaue, Y., Miyazaki, A. ve Yokoyama, T., 2019. A new and practical Se(IV) removal method using Fe^{3+} type cation exchange resin, Journal of Hazardous Materials, 378, 120593.
4. Conley, JM., Funk, DH. ve Buchwalter, DB., 2009. Selenium bioaccumulation and maternal transfer in the mayfly centropilum triangulifer in a life-cycle periphyton-biofilm trophic assay, Environmental Science & Technology, 43, 7952-7957.
5. DeForest, DK., Gilron, G., Armstrong, SA. ve Robertson, EL., 2011. Species sensitivity distribution evaluation for selenium in fish eggs: considerations for development of a Canadian tissue-based guideline, Integrated Environmental Assessment and Management, 8, 6-12.
6. Pasan, CB., Jem-Valerie, DP., Enrico, TN., Raj, GN., Konrad, JK. ve Debora, FR., 2010. Graphene oxide nanocomposite hydrogel beads, ACS Applied Polymer Materials, 1, 2668-2679.
7. Basu, R., Haque, SE., Tang, J., Ji, J. ve Johannesson, KH., 2007. Evolution of selenium concentrations and speciation in groundwater flow systems: Upper Floridan (Florida) and Carrizo Sand (Texas) aquifers, Chemical Geology, 246,147-169.
8. Ackerman, JT., Eagles-Smith, CA., Herzog, MP. ve Hartman, CA., 2016. Maternal transfer of contaminants in birds: Mercury and selenium concentrations in parents and their eggs, Environmental Pollution, 210, 145-154.
9. Brady, C., Petrie, S., Schummer, M., Badzinski, S., Belzile, N. ve Chen, Y-W., 2013. Effects of dietary selenium on the health and survival of captive wintering lesser scaup, Environmental Pollution, 175, 8-15.
10. King, KA., Custer, TW., Weaver DA., 1994. Reproductive success of barn swallows nesting near a selenium-contaminated lake in east Texas, USA, Environmental Pollution, 84, 53-58.

11. Ware, LL., Petrie, SA., Bailey, RC., Badzinski, SS., Schummer, ML., Chen, Y-W.ve Belzile, N., 2012. Effects of elevated selenium on body condition, oxidative stress, and organ health in greater scaup wintering at Lake Ontario, *Wildlife Society Bulletin*, 36, 506-511.
12. Lee, KH. ve Jeong, D., 2012. Bimodal actions of selenium essential for antioxidant and toxic pro-oxidant activities: the selenium paradox, *Molecular Medicine Reports*, 5, 299-304.
13. He, Y., Xiang, Y., Zhou, Y., Yang, Y., Zhang, J., Huang, H., Shang, C., Luo, L., Gao, J. ve Tang, L., 2018. Selenium contamination, consequences and remediation techniques in water and soils: A review, *Environmental Research*, 164, 288-301.
14. Awual, MR., Hasan, MM. ve Khaleque, MA., 2015. Efficient selenium(IV) detection and removal from water by tailor-made novel conjugate adsorbent, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 209, 194-202.
15. Maier, KJ., Foe, CG. ve Knight, AW., 1993. Comparative toxicity of selenate, selenite, seleno-DL-methionine, and seleno-DL-cystine to *Daphia Magna*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 755–763.
16. Painter, EP., 1941. The chemistry and toxicity of selenium compounds with special Reference to the selenium problem, *Chemical Reviews*, 28, 179-213.
17. Skorupa, JP., 1998. Selenium Poisoning of Fish and Wildlife in Nature: Lessons from Twelve Real-World Examples. In *Environmental Chemistry of Selenium*, edited by W.T. Frankenburger Jr and R.A. Engberg, 315-354, Marcel Dekker, New York, USA.
18. Saad, D., Cukrowska, E. ve Tutu, H., 2013. Modified cross-linked polyethylenimine for the removal of selenite from mining wastewaters, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 95, 409-421.
19. In EPA 816-F-09-004 2009. National Primary Drinking Water Regulation Table. Agency, U. S. E. P., Ed. p 7. https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf
20. Santos, S., Ungureanu, G., Boaventura, R. ve Botelho, C., 2015. Selenium contaminated waters: an overview of analytical methods, treatment options and recent advances in sorption methods, *Science of the Total Environment*, 521, 246-260.
21. Winkel, LHE., Johnson, CA., Lenz, M., Grundl, T., Leupin, OX., Amini, M. ve Charlet, L., 2012. Environmental selenium research: from microscopic processes to global understanding, *Environmental Science & Technology*, 46, 571-579.
22. Lounsbury, AW., Yamani, JS., Johnston, CP., Larese-Casanova, P. ve Zimmerman, JB., 2016. The role of counter ions in nano-hematite synthesis:

Implications for surface area and selenium adsorption capacity, *Journal of Hazardous Materials*, 310, 117-124.

23. Córdoba, P., Ochoa-Gonzalez, R., Font, O., Izquierdo, M., Querol, X., Leiva, C., López-Antón, M.A., Díaz-Somoano, M., Martínez-Tarazona, M.R., Fernandez, C. ve Tomás, A., 2012. Partitioning of trace inorganic elements in a coal-fired power plant equipped with a wet Flue Gas Desulphurisation system, *Fuel*, 92, 145-157.
24. Fukushi, K., Miyashita, S., Kasama, T., Takahashi, Y. ve Morodome, S., 2019. Superior removal of selenite by periclase during transformation to brucite under high-pH conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 371, 370-380.
25. Vinceti, M., Crespi, C.M., Bonvicini, F., Malagoli, C., Ferrante, M., Marmiroli, S. ve Stranges, S., 2013. The need for a reassessment of the safe upper limit of selenium in drinking water, *Science of the Total Environment*, 443, 633-642.
26. Balistrieri, L.S. ve Chao, T.T., 1990. Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 739-751.
27. Glasauer, S., Doner, H.E. ve Gehring, A.U., 1995. Adsorption of selenite to goethite in a flow through reaction chamber, *European Journal of Soil Science*, 46, 47-52.
28. El-Shafey, E.I., 2007. Sorption of Cd(II) and Se(IV) from aqueous solution using modified rice husk, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 546-555.
29. Zhang, N., Lin, L-S. ve Gang, D., 2008. Adsorptive selenite removal from water using iron-coated GAC adsorbents, *Water Research*, 42, 3809-3816.
30. Kashiwagi, Y. ve Kokufuta, E., 2000. Selective determination of selenite and selenate in wastewater by graphite furnace AAS after iron(III) hydroxide coprecipitation and reductive coprecipitation on palladium collector using hydrazinium sulfate, *Analytical Sciences*, 16, 1215-1219.
31. Li, J., Wang, X., Zhao, G., Chen, C., Chai, Z., Alsaedi, A., Hayat, T. ve Wang, X., 2018. Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions, *Chemical Society Reviews*, 47, 2322-2356.
32. Cui, W., Li, P., Wang, Z., Zheng, S. ve Zhang, Y., 2018. Adsorption study of selenium ions from aqueous solutions using MgO nanosheets synthesized by ultrasonic method, *Journal of Hazardous Materials*, 341, 268-276.
33. Xiao, W., Yan, B., Zeng, H. ve Liu, Q., 2016. Dendrimer functionalized graphene oxide for selenium removal, *Carbon*, 105, 655-664.

34. Holmes, AB.ve Gu, FX., 2016. Emerging nanomaterials for the application of selenium removal for wastewater treatment, *Environmental Science: Nano*, 3, 982-996.
35. Kalaitzidou, K., Nikolettopoulos, AA., Tsiftsakis, N., Pinakidou, F. ve Mitrakas, M., 2019. Adsorption of Se(IV) and Se(VI) species by iron oxy-hydroxides: effect of positive surface charge density, *Science of the Total Environment*, 687, 1197-1206.
36. Wang, R., Xu, H. ve Zang, K., 2018. High- quality Al@Fe- MOF prepared using Fe-MOF as a micro- reactor to improve adsorption performance for selenite, *Journal of Hazardous Materials*, 364, 272- 280
37. Gezer, N., Gülfen, M. ve Aydın, AO., 2011. Adsorption of Selenite and Selenate Ions onto Thiourea-Formaldehyde Resin, *Journal of Polymer Science*, 122, 2, 1134- 1141.
38. Doraji, S., Amani-Ghadim, AR. ve Hanifehpour, Y., 2017. Performance of chitosan based nanocomposite hollow fibers in the removal of selenium(IV) from water, *Chemical Engineering Research and Desing*, 117, 309-317.
39. Evans, S., Ivancevic, M. ve Yan, J., 2019. Magnetic adsorbents for selective removal of selenite from contaminated water, *Separation science and Technology*, 54, 13.
40. Matulova, M., Urik, M. ve Bujdos, M., 2019. Selenite sorption onto goethite: isotherm and ion-competitive studies, and effect of ph on sorption kinetics, *Chemical Papers*, 73, 2975-2985.
41. Costantino, L., Quirino, J. ve Monteiro, A., 2017. Sorption-desorption of selenite and selenate on mg-al layered double hydroxide in competition with nitrate, sulfate and phosphate, *Chemosphere*, 181, 617- 634.
42. Sheha, RR. ve El Shazly, E.A., 2010. Kinetics and equilibrium modeling of Se (IV) removal from aqueous solutions using metal oxides, *Chemical Engineering journal*, 160, 1, 63-71.
43. Wasewar, K., Presad, B. ve Gulipalli, S., 2009. Removal of selenium by adsorption onto granular activated carbon (GAC) and powdered activated carbon (PAC), *Clean - Soil, Air, Water*, 37, 11, 872-882.
44. Temoçin Z. ve Yiğitoğlu M., 2010. Studies on selective uptake behavior of Hg(II) and Pb(II) by functionalized poly(ethylene terephthalate) fiber with 4-vinyl pyridine/2-hydroxyethylmethacrylate, *Water Air Soil Pollution*, 210, 463-472.
45. Ünlü, N., Günay, K. ve Arslan, M., 2020. Efficient removal of cationic dyes from aqueous solutions using a modified poly(ethylene terephthalate) fibers adsorbent, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 59, 527-535.

46. Günay, K., Arslan, M., Bozkaya, O., Aluç, Y. ve Gün Gök, Z., 2019. Elimination of carcinogenic bromate ions from aqueous environment with 4-vinyl pyridine-g-poly(ethylene terephthalate) fibers, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 31644-31653.
47. Bozkaya, O., Günay, K., Arslan, M. ve Gün Gök, Z., 2021. Removal of anionic dyes with glycidyl methacrylate-grafted polyethylene terephthalate (PET) fibers modified with ethylenediamine. *Research on Chemical Intermedates*, 47, 2075-2090.
48. Saçak, M., 1998. *Polimer Kimyasına Giriş*, A.Ü.F.F. Döner Sermaye işletmesi Yayınları, No.50, Ankara.
49. Chanda, M., 2000. *Advanced Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, New York, USA.
50. Çalış, S. ve Tuncay, M., 1999. İlaç taşıyıcı sistemlerde kullanılan biyoparçalanabilir sentetik ve doğal polimerler, *FABAD Journal of Pharmaceutical Sciences*, 24, 109-123.
51. Günay, K., 2018. Antibakteriyel özelliğe sahip modifiye edilmiş poli (etilen tereftalat) liflerin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
52. Taştan, S., 2020. Modifiye edilmiş poli (etilen tereftalat) lifler ile proteinlerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
53. Akdeniz, S., 2010. Aşı Kopolimerizasyonla poliester liflerin asidik ve bazik fonksiyonel gruplarla fonksiyonlandırılması ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.
54. Saçak, M., 2002, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Fersa Matbaacılık San. ve Tic. Ltd. Sti, Ankara.
55. Ataoğlu, E. B., 2015. Akrilamid ter- polimer ile mikrokapsül hazırlama ve su arıtımında kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
56. Özyıldırım, H. ve Zaim, Ö., 2016. Polimer destekli organokalayhidrür bileşiklerinin yapımı ve halka kapanma reaksiyonlarında kullanımı, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2 (1), 13-23.
57. Shi X., Kiesman W. F., Levina A. ve Xin Z., 2013. Catalytic asymmetric petasis reactions of vinylboronates, *Journal of Organic Chemistry*, 78, 9415–942.
58. Şen, F., Palancıoğlu, H., ve Aldaş, K., 2010. Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*. 7 (1): 11-118.

59. Maurya, M.R., Kumar A., Manikandan P. ve Chand S., 2004. Synthesis and characterization and catalytic potential of oxovanadium(IV) based coordination polymers having a bridging methylene group, *Applied Catalyses, A: General*, 277 (1-2): 45-53.
60. Arslan, M., 2011. Immobilization horseradish peroxidase on amine-functionalized glycidyl methacrylate-g-poly (ethylene terephthalate) fibers for use in azo dye decolorization, *Polymer Bulletin*, 66, 865-879.
61. Arslan, M., 2011. Preparation and application of glycidyl methacrylate and methacrylic acid monomer mixture grafted poly (ethylene terephthalate) fibers for removal of methylene blue from aqueous solution, *Journal Applied Polymer Science*, 119, 3034-3042.
62. Nurkeeva, Z.S., Khutoryanskiy, V.V., Mun, G. ve Sherbakova, M.V., 2004. Polycomplexes of poly (acrylic acid) with streptomycin sulfate and their antibacterial activity, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutic*, 57 (2), 45-249.
63. Aynacı, E., 2009. (Aminometil)Polistirene Takılı Schiff Bazı ve O'nun Ni(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve β -Galaktosidaz Enziminin İmmobilizasyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
64. Güneş, H. H., 2012. Polistirenin Çift Fonksiyonlaşması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
65. Saçak, M., 2002. Lif ve elyaf kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara.
66. Buzoğlu, L., 2012. Blok Kopolimer Sentezi ve Biyolojik Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
67. Yağcı, E. 2012. 4-Vinil Piridin Aşılınmış Poli (Etilen Tereftalat) Liflere Gümüş Adsorpsiyonu Yapılarak Antibakteriyel Özelliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
68. Başer, İ., 2002. Elyaf bilgisi. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayını, İstanbul.
69. Tarakçıoğlu, I., 1986. Poliester Liflerinin Üretimi ve Terbiyesi. Tekstil Terbiyesi ve Makinaları. 3.Cilt, Ege Üniversitesi Matbaası, İzmir.
70. Soysal, A., 2015. Bazı Endüstriyel Enzimlerin İmmobilizasyonu için Aşı Kopolimerizasyonla Lifsi Bir Destek Maddesinin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
71. Yiğitoğlu, M. ve Temoçin, Z., 2010. Removal of benzidine-based azo dye from aqueous solution using amide and amine-functionalized poli (etilen tereftalat) (PET) fibers, *Fibers and Polymers*, 11(7), 996-1002.

72. Bozkaya, O., Yiğitoğlu, M. ve Arslan, M., 2012. Investigation on selective adsorption of Hg (II) ions using 4-vinyl pyridine grafted poly (ethylene terephthalate) fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 124 (2), 1256 – 1264.
73. Arslan, M., Yiğitoğlu, M., Şanlı, O. ve Ünal, H.İ., 2003. Kinetics of swelling assisted of 4-vinyl pyridine onto poly (ethylene terephthalate) fibers using a benzoyl peroxide initiator, *Polymer Bulletin*, 51(3), 237-244.
74. Yiğitoğlu, M. ve Arslan, M., 2009. Selective removal of Cr (VI), Cu (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions by 4-vinyl pyridine/2-hydroxyethylmethacrylate monomer mixture grafted poly (ethylene terephthalate) fiber, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 435-444.
75. Temoçin, Z., Yiğitoğlu, M., 2009. Studies on selective uptake of Hg (II) and Pb (II) by functionalized poly (ethylene terephthalate) fiber with 4-vinyl pyridine/2-hydroxyethylmethacrylate. *Water Air Soil Pollut.* 210:463-472, 2009.
76. Arslan, M., Yiğitoğlu, M., 2008. Use of methacrylic acid grafted poly (ethylene terephthalate) fibers for removal of basic dyes from aqueous solution. *Journal Applied Polymer Science*. 110: 30-38, DOI: 10.1002/app.28421.
77. Temoçin, Z. ve Yiğitoğlu, M., 2009. Studies on the activity and stability of immobilized horseradish peroxidase on poly (ethylene terephthalate) grafted acrylamide fiber, *Bioprocess And Biosystems Engineering*, 32 (4), 467-474.
78. Arslan, M. ve Günay, K., 2017. Synthesis and characterization of PET fibers grafted with binary mixture of 2-methylpropenoic acid and acrylonitrile by free radical: its application in removal of cationic dye, *Polymer Bulletin*, 74, 1221-1236.
79. Yağcı, M., 2012. 4-Vinil Piridin Aşılantmış PET Liflere Gümüş Adsorpsiyonu Yapılarak Antibakteriyel Özelliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
80. Newkome, G., Moorefield, C. ve Vogtle, F., 2001. *Dendrimers and Dendrons*. Wiley, New York, USA.
81. Stann, M., 2000. *Polymer Blends*, Wiley, New York, USA.
82. Calleja, F. ve Roslaniec, Z., 2000. *Block Copolymers*. Marcel Dekker, New York, USA.
83. Craver, C. ve Carraher, C., 2000. *Advanced Polymer Science*, Elsevier, New York, USA.
84. Czelej, K., Cwieka, K. ve Kurzydowski K.J., 2016. CO₂ stability on the Ni low-index surfaces: van der Waals corrected DFT analysis, *Catalysis Communications*, 80 (5), 33-38.

85. Czelej, K., Cwieka, K., Colmenares, J.C. ve Kurzydowski K.J., 2016. Insight on the interaction of methanol-selective oxidation intermediates with Au- or/and Pd containing monometallic and bimetallic Core@Shell catalysts, Langmuir. 32 (30), 7493-7502.
86. Kamar, V., 2016. ICP-OES İle Ökse Otunda Ağır Metal Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
87. Biçer, Ü., 2018. Karamanda Üretilen Bazı Pekmez Çeşitlerinde Ağır Metal İçeriklerinin ICP-OES Ve AAS Metodlarıyla Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman.
88. Unicam, 1991. Atomic Absorption Spectroscopy Methods Manual, Unicam Limited, United Kingdom



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Merve Nur YILMAZ

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Sinop Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri
Öğretmenliği 2012-2016.

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, 2018-

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Kongrelerde Sunulan Bildiriler

Merve Nur Yılmaz, Kübra Günay, Metin Arslan ve Nuri Ünlü, 4vp Modifiye Edilmiş Pet Liflerin Sulu Ortamlardan Selenyum Adsorpsiyon Davranışı, 14. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (Online Poster Bildiri), 10-12 Haziran 2021. Konya Teknik Üniversitesi, KONYA.