

**MERKAPTO GRUBU MODİFİYE EDİLMİŞ HİDROKSİETİLSELÜLOZ'UN
SENTEZİ VE ARSENİK ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASININ
ARAŞTIRILMASI**

**SYNTHESIS OF MERCAPTO MODIFIED HYDROXYETHYLCELLULOSE
AND INVESTIGATION OF ITS USE FOR ARSENIC ADSORPTION**

ONUR MEVLÜT ÖZER

**YRD. DOÇ. DR. CENGİZ UZUN
TEZ DANIŞMANI**

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

ONUR MEVLÜT ÖZER'in hazırladığı "Merkapto Grubu Modifiye Edilmiş Hidroksietilselüloz'un Sentezi ve Arsenik Adsorpsiyonunda Kullanılmasının Araştırılması" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI' nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Başkan



Yrd. Doç. Dr. Cengiz UZUN
Danışman



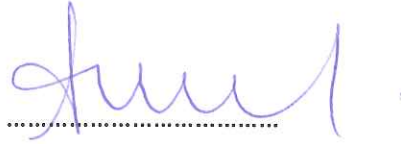
Prof. Dr. Bekir SALİH
Üye



Prof. Dr. Belma IŞIK
Üye



Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI
Üye



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

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Aileme...

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 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**

17 / 02 / 2017

(İmza)

Öğrencinin Adı Soyadı

Onur Mervat ÖZER

ETİK

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

- tez içinde 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 bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum 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.

02.02.2017



İmza

Onur Mevlüt ÖZER

ÖZET

MERKAPTO GRUBU MODİFİYE EDİLMİŞ HİDROKSİETİLSELÜLOZ'UN SENTEZİ VE ARSENİK ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASININ ARAŞTIRILMASI

Onur Mevlüt ÖZER

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Cengiz Uzun

Şubat 2017, 85 Sayfa

Bu tez çalışmasında, hidroksietil-selülozun'un (HES) hidroksi yan grupları ile tiyoglikolik asidin (TGAS) karboksilik asit grupları arasında yapılan esterleşme reaksiyonu sonucu tiyol (-SH) yan grup taşıyan tiyo-hidroksietilselüloz (HESSH) polimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen HESSH polimeri FT-IR, XPS, SEM, TGA, DSC, yüzey alanı çalışmaları (BET) ile karakterize edilmiştir. HESSH polimer örneklerine Cu^{2+} ve Fe^{+2} iyonları tutturularak ligand değiştirici adsorbent, HESSCu ve HESSFe elde edilmiştir. HESSCu ve HESSFe örneği FT-IR, SEM ve EDX çalışmaları ile karakterize edilip, arsenik iyonlarını uzaklaştırmasındaki etkinliği incelenmiştir.

HES polimerinin tiyollenmesi HESSH polimerinin FT-IR spektrumlarında 1729 cm^{-1} karbonil ve 2550 cm^{-1} tiyol bandının oluşması ile belirlenmiştir. Tiyollenmiş örneklerdeki aktif -SH miktarı ($6,35\text{ mmol SH/g HESSH}$), HESSH polimerinin Ag^{+} iyonları ile verdiği reaksiyon kullanılarak (Volhard metodu) bulunmuştur. HES ve HESSH polimerlerinin ısısal özellikleri incelenmiş, örneklerin DSC ve TGA termogramları kaydedilmiştir. HES ve HESSH polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) sırasıyla $118\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur.

HES ve HESSH polimerlerinin SEM görüntüleri kaydedilerek kimyasal modifikasyon sonucu yüzey yapılarında bozunmanın olup olmadığı

incelenmiş ve HES'in tiyollendikten sonra daha gözenekli yapıya dönüştüğü gözlemlenmiştir.

HES ve HESSH'in ısısal kararlılığı TGA-DTG termogramları kaydedilerek belirlenmiş. HES'in bir basamaklı ısısal bozunma sonucu ağırlık kaybı veren TGA termogramı gözlemlenmiştir. HESSH TGA-DTG termogramında HESSH'in İçice geçmiş 207 °C, 243 °C ve 304 °C de merkezi olan ve omuzlar şeklinde çıkan üç basamaklı ısısal bozunma verdiği görülmüştür.

HESSH'in yüzey analiz yöntemi XPS ile karakterizasyonunda -SH gruplarının varlığı, kükürtün karakteristik bağlanma enerjisi olan S 2p de 163,1 eV' de çıkan piklerle tespit edilmiştir.

HESSFe adsorbentinin adsorpladığı arseniğin As(V) pH 5.0 ve 6.0 için sırasıyla 52,0 ve 66,8 mg(As)/g-HESSFe olduğu ve pH 7.0 ve 8.0 değerlerinde 62,5 ve 65,2 mg(As)/g-HESSFe olduğu belirlenmiştir.

HESSCu adsorbentinin adsorpladığı arseniğin pH 5.0; 6.0; 7.0; 8.0 değerleri için sırasıyla 63,5; 73,5; 67,8 ve 69,2 mg(As)/g-HESSCu olduğu belirlenmiştir. 113 ppm gibi yüksek derişimlerde As(V) içeren çözeltiler ile çalışıldığında pH 7.0 değerinde adsorpsiyon değerlerinin HESSFe ve HESSCu adsorbentleri için sırasıyla 93,4; 96,7 mg(As)/g-HESSM olduğu belirlenmiştir.

HESSH polimerine Pb(II), Cu(II), Hg(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu test edilmiştir. HESSH adsorbentinin pH 6.0 değerinde 82,4 mg(Pb)/g-HESSH, 96,7 mg(Cu)/g-HESSH adsorpladığı ve Cd(II) adsorpsiyonunda etkili olmadığı belirlenmiştir. HESSH adsorbentinin pH 2.0; 4.0; 6.0; 8.0 değerleri için sırasıyla 53,0; 79,4; 29,7 ve 40,5 mg(Hg)/g-HESSH adsorpladığı belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Hidroksietilselüloz, Tiyoglikolik asit, Tiyol, Merkaptan, Arsenik adsorpsiyonu, Tiyollenmiş hidroksietilselüloz.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF MERCAPTO MODIFIED HYDROXYETHYLCELLULOSE AND INVESTIGATION OF ITS USE FOR ARSENIC ADSORPTION

Onur Mevlüt ÖZER

Master Degree, Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Cengiz Uzun

February 2017, 85 Pages

In this thesis study, the thio-hydroxyethylcellulose (HSSH) polymer bearing thiol (-SH) side groups were synthesized between hydroxy groups of hydroxyethyl-cellulose (HES) and carboxylic acid groups of thioglycolic acid (TGAS). The synthesized HSSH polymer was characterized by FT-IR, XPS, SEM, TGA, DSC, surface area studies (BET). HSSH polymer samples were ligated with Cu(II) and Fe(II) ions to obtain the ligand modifier adsorbents, which are HESSCu and HESSFe. The HESSCu and HESSFe samples were characterized by FT-IR, SEM and EDX studies and their effectiveness in removing arsenic ions were investigated.

The thiolation of the HES polymer was determined by the formation of 1729 cm^{-1} carbonyl and 2550 cm^{-1} thiol bands on the FT-IR spectra of the HSSH polymer. The amount of active -SH (6,35 mmol SH/g HSSH) in the thiolated samples was found via the reaction of the HSSH polymer with Ag^+ ions (Volhard method). The thermal properties of the HES and HSSH polymers were investigated, and the DSC and TGA thermograms of the samples were recorded. The glass transition temperatures (T_g) of HES and HSSH polymers were found to be $118\text{ }^\circ\text{C}$ and $17\text{ }^\circ\text{C}$, respectively.

SEM images of HES and HESSH polymers were recorded, and it was observed whether the chemical modification resulted in degradation of surface structures and HES was observed to turn into a more porous structure after thiolization.

The thermal stability of HES and HESSH was determined by recording TGA-DTG thermograms. The TGA thermogram showing one stepwise thermal destructive resultant loss of HES was observed. When the HESSH TGA-DTG thermogram is examined, it is seen that the HESSH gives a thermal decay thermogram of three digits which is centered and shaped as shoulders at 207 °C, 243 °C and 304 °C.

In the characterization of the HESSH surface analysis method XPS, the presence of -SH groups was detected with peaks at 163,1 eV at S 2p, the sulfide characteristic binding energy.

HessFe adsorbent adsorbed 52,0 ve 66,8 (As)/g-HESSFe for As (V) at pH 5-6 and 62,5 and 65,2 mg (As)/g-HESSFe at pH 7-8.

HESCU adsorbent is adsorbed at pH 5.0; 6.0; 7.0; 8.0 values of 63,5; 73,5; 67,8 and 69,2 mg (As)/g-HESSFe, respectively. When working with As(V) solubles in high concentrations such as 113 ppm, the adsorption values for HESSFe and HESSCu adsorbents were determined as 93,4; 96,7 mg (As)/g-HESSM.

Adsorption of Cu(II), Pb(II), Cd(II) and Hg(II) ions with HESSH polymer was tested. Adsorbtion capacity of HESSH is 82,4 mg (Pb)/g-HESSH, 96,7 mg (Cu)/g HESSH and is not effective for Cd(II) adsorption at pH 6.0. It is determined that HESSH adsorbed 53,0; 79,4; 29,7 and 40,5 mg (Hg)/g HESSH For pH 2.0; 4.0; 6.0; and 8.0 respectively.

Keywords: Hydroxyethylcellulose, Thioglycolic acid, Thiol, Mercaptan, Arsenic adsorbtion, Thiolated hydroxyethylcellulose.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Cengiz UZUN'a verdiği emek, gösterdiği sabır ve hoşgörü için en içten teşekkürlerimi sunarım.

İnsani ve ahlaki her yönden bana ışık tutan, güler yüzü ve tecrübelerini benden esirgemeyen, bilimsel tecrübelerinden ve laboratuvar olanaklarından faydalandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Belma IŞIK'a verdiği destek ve motivasyon için,

Çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan ve karşılaştığım her türlü problemde desteğini gördüğüm Matin YAZDANIYE'ye, Kaan KOYUNCU'ya, Serhad TİLKİ'ye ve Demet BAYKAN ÖZER'e,

Maddi manevi her türlü desteklerini benden esirgemeyen hayatımdaki en değerli varlıklarım olan aileme,

Teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	xii
1. GENEL BİLGİ	1
1.1. Arsenik Kaynakları ve Uzaklaştırma Yöntemleri	2
1.1.1. Çöktürme	4
1.1.2. Kireçle Yumuşatma	5
1.1.3. Adsorpsiyon	5
1.1.4. İyon Değiştirme.....	6
1.1.5. Membran Teknikleri	7
1.1.6. Sülfürle Modifiye Edilmiş Demir Tekniği	7
1.2. Seçimli Adsorpsiyon.....	8
1.3. Tiyoil Grubu Taşıyan Organik Polimerler ve İnorganik Destek Malzemeleri	12
1.4. Selüloz ve Türevlerinin Tiyoil Modifikasyonu ve Uygulamaları	22
2. DENEYSEL TEKNİKLER	30
2.1. Kullanılan Maddeler.....	30
2.2. Deneyisel Yöntemler	31
2.2.1. Tiyo-Hidroksietilselülozun (HESSH) Sentezi.....	31
2.3. Spektroskopik Ölçümler.....	32
2.3.1. ATR-FTIR Karakterizasyonu.....	32
2.3.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	32
2.3.3. XPS Karakterizasyonu	32
2.3.4. EDX Karakterizasyonu	34
2.4.1. DSC Analizi	34
2.4.2. TGA Analizi.....	34
2.5. Yüzey Alanı Belirleme	34
2.5.1. Brunauer, Emmett ve Teller (BET) Yöntemi.....	35
2.6. HESSCu ve HESSFe Polimerik Adsorbentinin Hazırlanması	35
2.7. HESSCu ve HESSFe Polimerleri ile As(V), HESSH Polimeri ile Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) Adsorpsiyonu	36
2.7.1. HESSCu ve HESSFe Polimerleri ile As(V) Adsorpsiyonu ve pH Etkisi.....	36
2.7.2. Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) Adsorpsiyonu Çalışması	37
2.8. Tiyoil gruplarının Metal İyonlarını Tutma Özelliğinin İncelenmesi.....	38
2.8.1. HESSH Polimerindeki Aktif –SH Miktarının Belirlenmesi.....	38

2.8.2. ICP-MS Analizi	39
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	41
3.1 Spektroskopik Karakterizasyon	41
3.1.1. HESSH'in FTIR karakterizasyonu	41
3.1.2. HESSCu ve HESSFe Polimerik Adsorbentin FT-IR Karakterizasyonu	45
3.1.3. HES ve HESSH'in SEM Analizi	47
3.1.4. HESSCu, HESSFe, HESSHg ve HESSAg Örneklerinin SEM Analizleri	50
3.1.5. HESSCu, HESSFe, HESSHg ve HESSAg Örneklerinin EDX Analizleri	53
3.2. Isısal Karakterizasyon.....	58
3.2.1. HES ve HESSH'in TGA Karakterizasyonu	58
3.2.3. HES ve HESSH'in DSC Analizi	60
3.3. HESSH Polimerin Aktif -SH Grup Sayısının Belirlenmesi	61
3.4. Yüzey Alanı Belirleme	64
3.5. HES'in XPS Analizi.....	66
3.6. HESSCu ve HESSFe Polimerler As(V) Adsorpsiyon Çalışmaları	67
3.7. HESSH Polimerine Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları	71
4. SONUÇLAR	73
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	85

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 1.1. Doğada arsenik döngüsü [22].....	3
Şekil 1.2. Flokülasyon ve filtrasyonla arsenik giderimi akım şeması [29].....	4
Şekil 1.3. İyon değiştiriciyle arsenat giderimi akım şeması [29].....	7
Şekil 1.4. Selüloz ve N, N-dimetilamino etil metakrilat reaksiyonu[41].....	9
Şekil 1.5. Glisidil metakrilat aşlanmış titanyumdioksit selüloz adsorbanı sentez reaksiyonu [42].....	10
Şekil 1.6. Fe(III)-A-PGCP'nin arsenik ile etkileşim reaksiyonu [40] .	11
Şekil 1.7. Bakır ile koordinasyonu sağlanmış kitosanın arsenik adsorbsiyonunda kullanılması [45].....	11
Şekil 1.8. Tiyol takılmış organo-silan reaktifi ile arsenat iyonları reaksiyonu [39].	12
Şekil 1.9. Merkaptasetimit sentez reaksiyonu [54].....	13
Şekil 1.10. Tiyoglikolik asit ile modifiye edilmiş polivinil alkol bileşiği [55].....	14
Şekil 1.11. Tiyoglikolik asitle modifiye edilmiş kitosanın tiyol grupları üzerinden zincirler arası çapraz bağlanması [56].	14
Şekil 1.12. Farklı tiyol grupları taşıyan polimerler [49].....	15
Şekil 1.13. O,O-dietil tiyofosfat reaktifi kullanılarak tiyometil polistiren reçinenin sentezi [51].....	15
Şekil 1.14. Tiyoglikolik asitle modifiye edilmiş kitosan [57].	16
Şekil 1.15. Klorometillenmiş polistiren üzerinden tiyoüre reaktifi kullanılarak tiyometil polistiren sentezi [48].....	16
Şekil 1.16. Radikalik mekanizma üzerinden tiyollenmiş polistirenin sentezi [58].....	17
Şekil 1.17. Tiyoüre reaktifi ile tiyometil polistiren sentezi [59].....	17
Şekil 1.18. Esterleşme tepkimesi ile tiyoglikoloksimetil sentezlenmesi [50].	18
Şekil 1.19. Tiyol grubu taşıyan PSDVB kürelerinin sentezi [60].	18
Şekil 1.20. Anyonik polimerizasyon yöntemiyle tiyol grubu taşıyan polimer eldesi [61]....	19
Şekil 1.21. Klorometil PSDVB den, tiyometil PSDVB kürelerinin sentezlenmesi reaksiyonları [62].....	19
Şekil 1.22. Tiyol grupları arasında oluşan sülfür-sülfür bağları [62].	20
Şekil 1.23. Nükleofilik yer değiştirme mekanizması üzerinden klorometil polistirenden tiyometil polistiren sentezi [63].....	20
Şekil 1.24. Ester değişimi üzerinden tiyoglikolik asitle modifiye edilmiş silika jel [64].	21
Şekil 1.25. Tiyol fonksiyonel grubu içeren karbon nano tüplerin sentezlenmesi [65].	21

Şekil 1.26. DCC reaktifi varlığında amin grubu ve tiyol grubu arasında gerçekleşen amitleşme tepkimesi [61].	22
Şekil 1.27. Polietilenimin polimerinin arsenik adsorpsiyonu [46].	22
Şekil 1.28. Tiyollenmiş selülozun sentez reaksiyonu [66].	23
Şekil 1.29. A) hidroksiselüloz ($R=H$, CH_2CH_2OH) , B) tiyollenmiş hidroksietilselüloz ($R=OH$, SH , OCH_2CH_2OH , OCH_2CH_2SH) [67].	23
Şekil 1.30. (A) Hidroksietilselüloz (HES), (B) Periyodat oksidasyon (HES-CHO'ya), (C) İndirgeyici aminasyon / tiolizasyon (HES-sisteamin'e)[68].	24
Şekil 1.31. Tiyol grubu ve mukusun insan vücudunda etkileşimi [69,80].	25
Şekil 1.32. Suda çözünebilir selüloz-lipoat sülfatın N,N-dimethylasetamide/LiCl ile reaksiyonu [71].	26
Şekil 1.33. Selülozun N,N-dimetilformamit (DMF) varlığında tiyoglikolik asit ile reaksiyonu [72].	27
Şekil 1.34. Pirinç samanına tiyol modifikasyon reaksiyonu [73].	27
Şekil 1.35. Nişastaya yapılan tiyol modifikasyon reaksiyonu [74].	28
Şekil 1.36. Karboksimetil dekstran-sistein kojugatı [75].	28
Şekil 2.1. XPS çalışma prensibi.	33
Şekil 3.1. HESSH sentez reaksiyonu.	42
Şekil 3.2. TGA, HES ve HESSH'nin FT-IR spektrumları.	42
Şekil 3.3. Tiyollemeye değişik sürelerde alınan HESSH örneklerin a) 24, b) 12, c) 6 Saat ve d) HES'in FTIR spektrumları.	43
Şekil 3.4. Yeni sentezlenen HESSH ve laboratuvar koşullarında 6 gün bekletilen HESSH örneğin FT-IR spektrumları.	44
Şekil 3.5. Azot atmosferinde $-15^{\circ}C$ sıcaklıkta buzdolabında bekletilmiş HESSH'nin 0, 3, 17, 45 ve 112 gün sonra kaydedilen FTIR spektrumları.	45
Şekil 3.6. HESSCu, HESSFe, HESSZr ve HESSHg örneklerin FT-IR spektrumları.	46
Şekil 3.7. HESSH ve metal iyonları arasında önerilen etkileşim mekanizması.	47
Şekil 3.8. HES'in a) 1500X b) 2500X c) 5000X büyütme ölçekli SEM görüntüleri.	48
Şekil 3.9. HESSH'nin a) 1500X b) 3000X c) 5000X büyütme ölçekli SEM görüntüleri.	49
Şekil 3.10. HESSCu ve HESSFe SEM görüntüleri.	51
Şekil 3.11. HESSHg ve HESSAg SEM görüntüleri.	52
Şekil 3.12. HESSCu ve HESSFe EDX spektrumları.	54
Şekil 3.13. HESSHg ve HESSAg EDX spektrumları.	55
Şekil 3.14. a) HES ve b) HESSH'nin TGA-DTG termogramları.	59
Şekil 3.15. HES ve HESSH'nin DSC analizi termogramları.	60
Şekil 3.16. HES-SH ile Ag^{+} reaksiyonu.	61

Şekil 3.17. KSCN Ag^+ Reaksiyonu.	61
Şekil 3.18. KSCN $^-$ Ag^+ iletkenlik titrasyon grafiğı.	63
Şekil 3.19. a) HES-SH b) HESSH- Ag^+ FTIR spektrumu.	64
Şekil 3.20. HES'in çok noktalı BET doğrultusu.....	65
Şekil 3.21. HESSH'in çok noktalı BET doğrultusu.	65
Şekil 3.22. HESSH'e ait XPS spekturumu.....	67
Şekil 3.23. Fe ve Zr ile koordinasyonu sağılanmış fosfat ve amin.	68



ÇİZELGELER

Çizelge 2.1. Çalışmada kullanılan bazı maddeler ve kimyasal yapıları.	30
Çizelge 2.2. Cihazın X Işın Kaynak Özellikleri.	33
Çizelge 2.3. HESSCu ve HESSFe polimerleri ile As(V) adsorpsiyonunda çalışılan pH, derişim ve hacim değerleri.	37
Çizelge 2.4. HESSH polimerine Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) adsorpsiyonunda çalışılan pH,derişim ve hacim değerleri.....	38
Çizelge 2.5. ICP-MS çalışmasında kullanılan parametreler.....	40
Çizelge 3.1. EDX analizi ile elde edilmiş HESSCu polimerinin element bileşimi.	56
Çizelge 3.2. EDX analizi ile elde edilmiş HESSFe polimerinin element bileşimi.	56
Çizelge 3.3. EDX analizi ile elde edilmiş HESSHg polimerinin element bileşimi.	57
Çizelge 3.4. EDX analizi ile elde edilmiş HESSAg polimerinin element bileşimi.	57
Çizelge 3.5. Çok noktalı BET doğrultusu grafiğinden hesaplanan yüzey alanları.	66
Çizelge 3.6. HESSCu, HESSFe polimerlerine As(V) iyonu adsorpsiyonu sonuçları.	69
Çizelge 3.7. Tişol taşıyan malzemelerde farklı yöntemlerle bulunan tişol grubu miktarı... 70	
Çizelge 3.8. HESSH polimerine Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonu adsorpsiyonu sonuçları.	71
Çizelge 3.9. HESSH polimerine Hg(II) iyonu adsorpsiyonu sonuçları.	72

KISALTMALAR

BET	Brunauer, Emmett ve Teller Yöntemi
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
FTIR	Fourier transform infrared
HES	Hidroksietilselüloz (Tylose H100000)
HESSH	Tiyollenmiş Hidroksietilselüloz
TGAS	Tiyoglikolik asit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopu
HESSCu	Bakır ile etkileşime girmiş HESSH
HESSAg	Gümüş ile etkileşime girmiş HESSH
HESSFe	Demir ile etkileşime girmiş HESSH
HESSHg	Civa ile etkileşime girmiş HESSH
ICP-MS	İndüktif olarak Birleştirilmiş Plazma - Kütle Spektrometresi
DMAAm	Dimetilasetamid
HESSM	Metal iyonlarıyla koordinasyonu sağlanmış HESSH
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopu

1. GENEL BİLGİ

Arsenik azot ailesinden metaloid özellik gösteren, bilimde, teknolojide ve tıpta adı zehir olarak ifade edilen bir elementtir. Yeraltı sularındaki yüksek Arsenik derişimi dünya çapında büyük bir problemdir. İçme sularındaki yüksek arsenik konsantrasyonu ABD, Çin, Bangladeş, Tayvan, Meksika, Arjantin Macaristan, Japonya ve Hindistan gibi ülkelerde rapor edilmiştir [1]. Türkiye’de de özellikle 2008 Ağustos ayında İzmir’in içme suyunda kabul edilebilir limitlerin (10 µg/L) [2] üzerinde arsenik belirlenmesi oldukça endişe yaratmıştır. Kuyu sularında oluşan arsenik kirliliği, suyun bulunduğu yerdeki mineral, kaya türü ve cevher yapıdan kaynaklanmaktadır[3]. Türkiye’de normal seviyesinden daha yüksek oranda arsenik içeren su kaynakları ve buralarda ölçülen arsenik konsantrasyonları örnek verilecek olursa Hisarcık’ta ve Kütahya Emet’de içme suyu kaynağı olarak kullanılan kaynak ve yeraltı sularında yüksek oranda arsenik bulunmuştur (448 µg/L). Bu durumun bor oluşumundaki bazı minerallerin çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [4]. Ayrıca geçtiğimiz yıllarda Hisarcık bölgesinde de normal oranın üzerinde arsenik ölçülmüştür (510 µg/L) [5,6]. Bundan başka Balıkesir, Bursa ve Uşak’ta da yüksek oranda arsenik belirlenmiştir (21.4 µg/L) [7,8].

İnsan sağlığı üzerine toksisite etkisi çok yüksek olan Arsenik iyonlarının özellikle içme sularından uzaklaştırılması konusunda yoğun akademik çalışmalar yapılmaktadır. Arsenik suda ise arsenit [arsenik(III)] ve arsenat [arsenik (V)] olmak üzere iki şekilde bulunur. Ayrıca arsenat suda AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- iyonları şeklinde bulunurken, arsenit $\text{As}(\text{OH})_3$, $\text{As}(\text{OH})_4^-$ ve AsO_3^{3-} iyonları şeklinde bulunabilir.

Arsenik uzaklaştırılmasında yapılan akademik çalışmalarda kimyasal çöktürme (Koagülasyon, filtrasyon, kireçle yumuşatma), membran filtrasyon (ters osmoz ve tersine elektrodializ) sistemleri, elektroliz

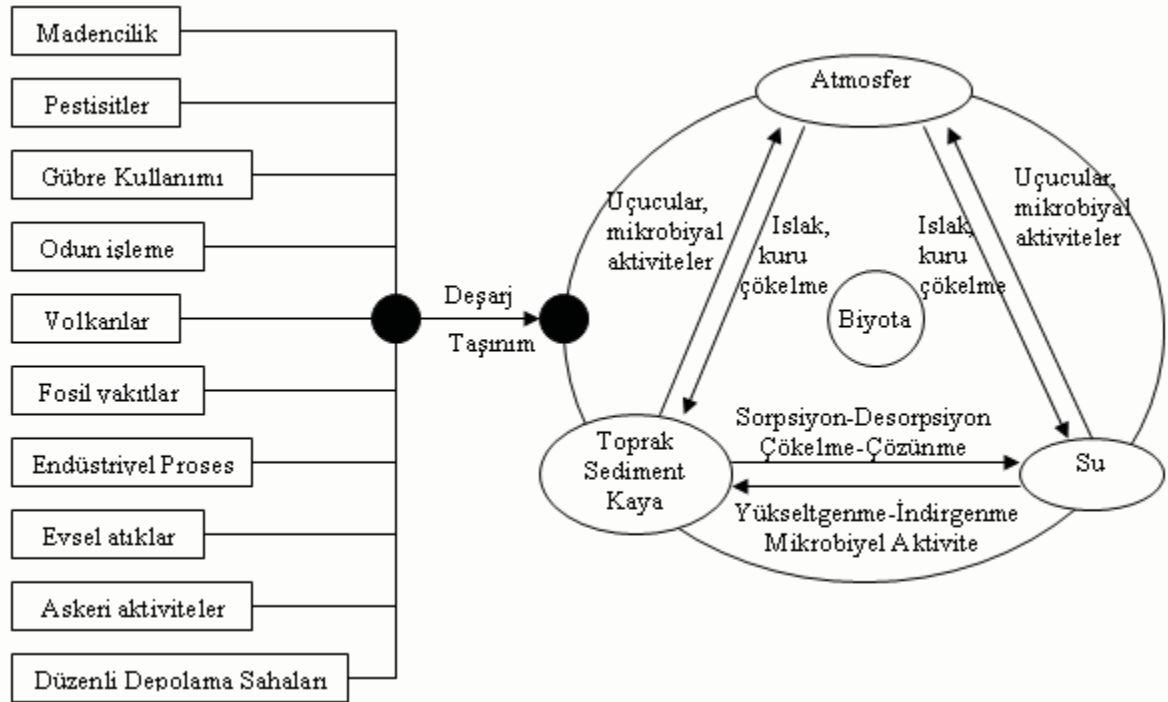
yöntemleri, sodyum sülfid ve hidrojen sülfid kullanılarak çöktürme, demirle birlikte çöktürme ve adsorpsiyon uygulamaları yaygın olarak kullanılan tekniklerdir [1,9].

1.1. Arsenik Kaynakları ve Uzaklaştırma Yöntemleri

Arseniğin nedeni, oluşumu ve dağılımı üzerinde son yıllarda oldukça önemli çalışmalar yapılmıştır. Doğadaki döngüsü ve oluşumu Şekil 1.1'de verilen arsenik doğada antropojenik ve doğal kaynaklı olarak bulunabilir. Arsenik toprakta, özellikle bazı kaya türlerinde bakır ve kurşun içeren mineraller ile birlikte bulunur. Yeraltına sızma ve rüzgar ile birlikte taşınan toz neticesinde havaya ve suya geçebilir [10]. Deniz suyundaki arsenik miktarı 0.09-24 µg/L arasında değişmektedir. Yüzeysel sularda 0.15 – 0.45 µg/L arasındadır [11]. Arseniğin doğal kaynakları içinde volkanik kayalar, çöküntü kayaları (organik/inorganik killer), kaplıcalar, başkalaşım kayaları ve deniz suyu yer alır [12]. Bunun yanında volkanik hareketler, orman yangınları ve kaya erozyonu da arseniğin doğal kaynakları arasındadır [13]. Doğada kükürt arseniğin en önemli kaynağıdır. Arsenik içeren en önemli mineraller arasında As_2S_3 (orpiment), $FeAsS$, $FeAs_2$, $NiAs$, $CoAsS$, $Cu_{12}As_4S_{13}$ ve $CuAsS_4$ yer almaktadır [14,15]. Arsenikli demir oksitler arseniğin diğer önemli kaynağıdır [16,17]. Kütahya'da içme sularında tespit edilen yüksek arsenik kaynaklarından birisi bölgede yer alan tersiyer çökellerdeki çört, jips ve kolemanit gibi minerallerdir. Ayrıca kireçtaşı, karbonatlı kayalar, travertenler ve volkanik kayalar da arsenik kaynakları arasında bulunmaktadır [18].

Arseniğin antropojenik kaynakları oldukça çeşitlidir. Arsenik içeren endüstriyel üretimler arasında ahşap, kereste koruma işlemleri, kozmetikler, boya işletmeleri, ilaç sanayi, yarı iletken madde üretimi, dericilik, cam üretimi, tıbbi kullanımlar, kağıt ve kağıt hamuru üretimi ve çimento işletmeleri bulunmaktadır. Ayrıca nikel, bakır ve altın madenciliği, fosil yakıtların kullanımı, düzenli depolama sahası sızıntı

suları da arseniğin antropojenik kaynakları arasındadır [19]. Arsenik oluşumuna neden olan en önemli insan aktiviteleri arasında tarım ilaçlarının kullanımı ve madencilik faaliyetleri gelmektedir [20,21]. Arsenik içeren pestisitlerin kullanımı arseniğin noktasal olmayan antropojenik kaynakları arasında yer almaktadır. Arsenik içeren pestisitler arasında en çok kurşun arsenat ($Pb_3(AsO_4)_2$), kalsiyum arsenat ($Ca_3(AsO_4)_2$) ve çinko arsenit ($Zn(AsO_2)_2$) yer almaktadır [22].

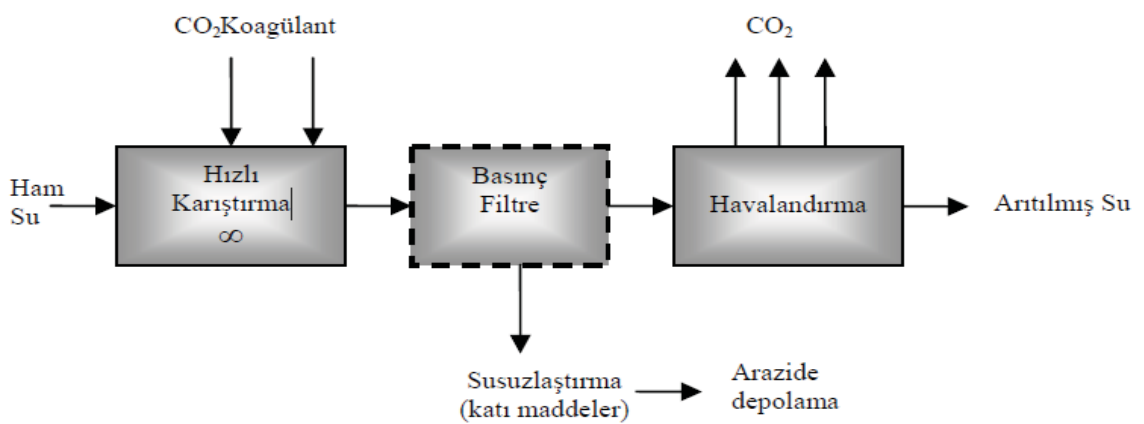


Şekil 1.1. Doğada arsenik döngüsü [22].

Arsenik giderim için kullanılan yöntemlerin çoğu geleneksel arıtım teknolojileridir. Bunlar adsorpsiyon, çöktürme teknolojileri, iyon değişim teknolojileri, membran teknolojiler ve alternatif teknolojiler olarak sınıflandırılmıştır [23]. Arsenik arıtım teknolojilerinin birçoğu yüksek performans için pH ayarlaması gerektirir. Özellikle koagülasyon ve adsorpsiyon yöntemleri pH'a duyarlıdır ve düşük pH'larda daha etkilidir.

1.1.1. Çöktürme

Alüminyum ve demir tuzları kullanılarak koagülasyonla arsenik çözünmeyen forma dönüştürülebilir. Arsenik gideriminde demir tuzları alüminyum tuzlarından daha etkilidir [24]. Bu durum, demir tuzları tamamen demir hidroksit formuna dönüşüyor olmasından kaynaklanmaktadır [24]. Ayrıca, pH 5.5-8.5 aralığında demir hidroksitler alüminyum hidroksitlerden daha kararlıdır [25]. Koagülasyonda optimum pH aralığı alüminyum için 5-7 [26] demir için 5-8'dir. pH>7'de alüminyum destekli koagülantlarla giderim oranlarında oldukça düşüş gözlenir. As(V)'e göre, As(III) doğal pH koşullarında yüksüz olduğundan koagülasyon ile düşük verimle giderilir. Bu yüzden ön oksidasyon gereklidir ve koagülant ilavesi yapılmalıdır [27]. Arseniğin koagülasyonla giderimi arsenik oksidasyon basamağı, pH, metal/arsenik oranı ve ortamda bulunan maddelerin konsantrasyonuna bağlıdır [28]. Demir ve mangan giderimi sırasında, demir ve mangan hidroksitler üzerine arsenik adsorpsiyonu ile arsenik adsorpsiyonu gerçekleşebilir Yeraltı sularının arıtılmasında demir ve mangan giderimi yaygın olarak kullanılmaktadır. Arsenik gideriminde oksidasyon ve filtrasyon teknolojileri olarak yeşil kum filtrasyonu ilk kullanılan teknolojilerdendir. Yeşil kumda bulunan aktif madde glokonittir [30].



Şekil 1.2. Flokülasyon ve filtrasyonla arsenik giderimi akım şeması [29].

Demir bakımından zengin, yeşil renkli, kile benzer bir mineral olan glokonit iyon değişimi amacıyla kullanılabilir. Oksidasyon, adsorpsiyon ve iyon değişimini içeren arsenit arıtımı çok yönlüdür. Arsenik mangan oksitten oluşan yapılarla yer değiştirir ve yeşil kum yüzeyine bağlanır. Mangan yüzeyindeki oksidan arseniti arsenata dönüştürür. İndirgenmiş mangan, elektron transferi ve arsenat adsorpsiyonu sonucu yüzeyden serbest bırakılır. Yeşil kum filtrasyonunda, arseniğin giderimi su kalitesine bağlıdır. Ortamda bulunan kalsiyum gibi çift değerlikli iyonlar adsorpsiyonda arsenikle rekabet edebilir. Yeşil kum kullanıldığında, su kalitesinin analiz edilmesi gerekir. Yeşil kum filtreleri potasyum permanganat çözeltisi kullanarak rejenere edilir [23].

1.1.2. Kireçle Yumuşatma

Kireçle yumuşatma ve metal tuzlarıyla koagülasyon benzer yöntemlerdir. Kireç (Ca(OH)_2) hidrolize olarak, karbondioksit (CO_2) ile reaksiyona girip kalsiyum karbonat oluşturur. Arsenik tutulması için kalsiyum karbonat adsorplama ajanı olarak davranır. Kireçle yumuşatma yöntemlerinin dezavantajları;

- Çamur oluşumunun fazla olması,
- Koagülant gereksiniminin fazla (800-1200mg/L) olması,
- pH değerinin tekrar ayarlanmasının gerekmesidir [31].

Arsenik giderimi için tekbaşına kireçle yumuşatma ekonomik değildir. Genellikle kireç maliyetli bir giderici olarak düşünülür [27].

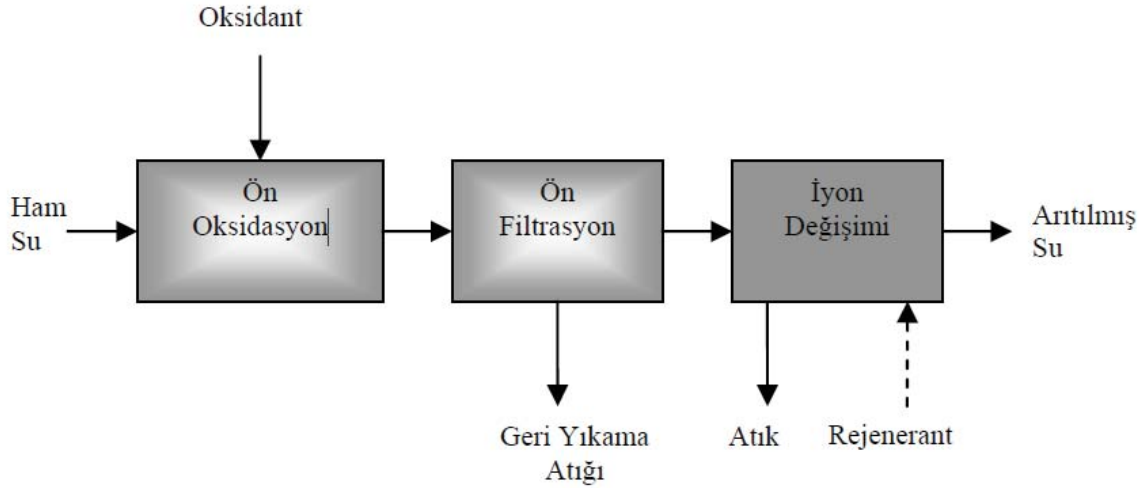
1.1.3. Adsorpsiyon

Arsenik gideriminde adsorpsiyon en etkili metodlardan biridir. Aktif alümina, reçineler, aktif karbon ve metal oksitler arsenik gideriminde kullanılan adsorbentlerdir [24]. Arsenik gideriminde kullanılan demir oksit mineralleri; hematit [32], geotit [33] ve magnetittir [34]. Aktif alümina ile arsenik pH 5.5'te içme sularından giderilebilir. En uygun pH değerleri As (III) için 5.5 ve As (V) için kısmen nötral değerlerdir. Su

kaynağında bulanıklık varsa ön filtrasyon gerekebilir [27]. pH 8.2'de aktif alümina yüzeyi yüksüzdür ve bu değerin altındaki değerlerde pozitif, üstündeki değerlerde ise negatif yüklüdür. Arsenik giderim kapasitesi sıfır yük seviyesine yaklaştığında oldukça azalır. Kapasite pH 8.5'in üstünde sadece %2-5 oranında azalır. Bu nedenle etkili giderim için nötr ve bazik sularda pH ayarı gereklidir [30]. Arsenat için aktif alüminada, iyon değiştirici reçinelere göre rekabet eden iyonların etkisi daha azdır. Sülfat ve klor kapasiteyi azaltabilir. Fakat rekabet etkisi iyon değiştiricilerde olduğu kadar yüksek değildir. Fosfat ve florür aktif alümina yüzeyine adsorplanarak içme suyu kalitesini iyileştirir ancak aynı zamanda arsenik adsorplama yeteneğini azaltır [30].

1.1.4. İyon Değiştirme

Arsenik giderimi için, yer değiştirme alanında klorür iyonlarıyla yüklü iyon değiştirici reçine bir hazne içine yerleştirilir. Arsenik içeren su hazneden geçerek arsenik klorür iyonlarıyla yer değiştirir. Haznede bulunan suyun arsenik miktarı, hazneye giren sudan düşük ve klorür içeriği daha yüksektir [35]. Çözeltideki rekabet edici iyonların konsantrasyonu, iyon değiştirme yönteminin ekonomikliğini belirler [35]. Benzer iyonların değişimi net yüzey yükünün bir fonksiyonudur. Bu yüzden iyon değişim yönteminde As(V) giderimi, çözelti pH'ı ve diğer anyonların konsantrasyonlarına bağlıdır. Arsenik arıtımında sülfat varlığı sülfatın rekabet edici özelliğinden dolayı önemli bir faktördür [35].



Şekil 1.3. İyon değiştiriciyle arsenat giderimi akım şeması [29].

İyon değişim yöntemi, su kaynağı 50 mg/L üzerinde sülfat veya 500 mg/L üzerinde çözünmüş katı içeriyorsa ekonomik bir arıtım teknolojisi değildir [27]. İyon değiştirme reçineleri tuz çözeltisi kullanılarak rejenere edilebilir. Bunun için 0.1 M NaOH kullanılır. Arsenik oranının artmasına karşın bu çözelti 20-30 kez kullanılabilir [30].

1.1.5. Membran Teknikleri

Membran yöntemleri dört kategoride değerlendirilebilir. Bunlar mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmozdur. Yüksek basınç ile suyun membrandan geçişi sağlanır. İtici gücün basıncı arttıkça seçicilik artar [35]. Kalsiyum, magnezyum, sülfat, klorür ve karbonat gibi doğal organik maddeler membranın bozulmasına neden olabilir. Zor ve maliyetli bir iş gerektirmesine rağmen membran temizliği arıtım performansı için oldukça önemlidir. Klora karşı duyarlı olan membranlar besleme suyundan klor giderimi yapıldıktan sonra kullanılmalıdır [27].

1.1.6. Sülfürle Modifiye Edilmiş Demir Tekniği

Arsenik ve sülfür bileşikleri arasında güçlü bir ilişki vardır. Bunun nedeni arseniğin indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Hidrojen sülfür

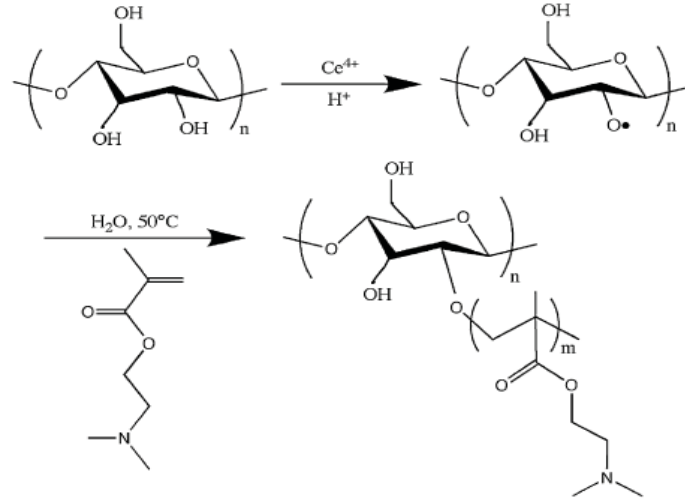
varlığında, metal sülfür oluşumundan arsenik adsorblanabilmektedir [36]. Sülfürle modifiye edilmiş demir arsenik giderimi için önemli bir yöntemdir. Uzaklaştırma yöntemini üç bileşen oluşturur; toz demir, toz sülfür ve oksidasyon ajanı (H_2O_2). Toz demir, toz sülfür ve oksidasyon ajanı karıştırılıp arıtılacak suya ilave edilir. Oksidasyon ajanı arseniti arsenata dönüştürür. Bu yöntemin kullanıldığı sularda yüksek adsorplama kapasitesine ulaşılmıştır. Arsenik uzaklaştırma başarısı arsenik / demir oranına bağlıdır. Sülfürle modifiye edilmiş demir için işletme maliyeti, yöntem pH 8'in altında işletildiği zaman demir klorür ilavesi, ters osmoz ve aktif alümina gibi alternatif arsenik giderim teknolojilerinden daha düşüktür [23].

1.2. Seçimli Adsorpsiyon

Yerinde ve pratik olarak uygulanabilen seçici adsorpsiyon yöntemi için geliştirilmiş birçok adsorbanlar da mevcuttur. Bu adsorbanlara örnek; karbon, biyo-adsorban (portakal posası), silica ve sentetik polimerler verilebilir [1]. Adsorbanların ortak özelliği; sulu ortamda 3^+ ve 5^+ yükseltgenme basamağındaki arseniğin oluşturduğu iyonlarla ($H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-}) kompleks ya da elektrostatik etkileşim oluşturmalarıdır [1]. Fakat, negative yüklü arsenit / arsenat iyonları ile kararlı elektrostatik etkileşim yapabilecek pozitif yüklü (katyonik) polimerik yapılar oldukça azdır ve kuarterner amin ile sınırlıdır [37]. Ayrıca kuarterner yapıların seçiciliği azdır. Bu sınırlamayı ortadan kaldırmak için fosfat ($-PO_4^{3-}$), tiyol yan grubu taşıyan veya metal iyonları ile kompleks oluşturabilen şelatlar ($-NH-$, $-NH_2$) adsorban malzemelere fonksiyonel grup olarak takılmakta ve Al(III), Fe(III), Zr(IV), La(III) iyonları ile ligant değiştirici yapılar elde edilmektedir [38,39,40].

Arsenik adsorpsiyonunda kullanılan tekniklerden biri aminlemedir. Seryum iyonu (Ce^{4+}) başlatıcı olarak kullanılan bu çalışmada selüloz polimerine N,N-dimetil amino etil metakrilat takılmıştır (Şekil 1.4).

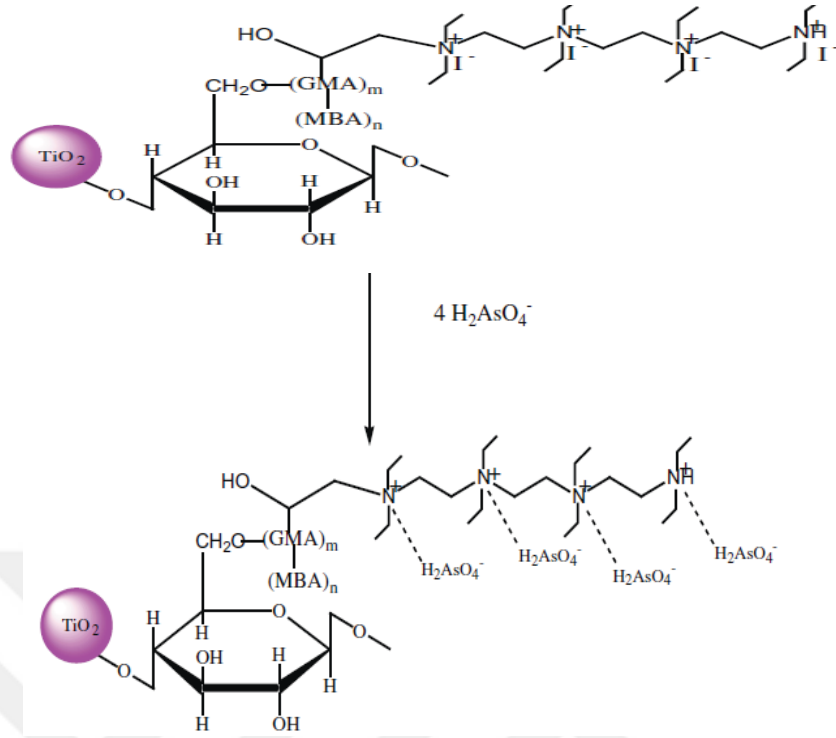
Tersiyer amin ihtiva eden bu grup pH değışimiyle kuarterner yapıya dönüştürülmüş ve iyon etkileşimiyle arsenik tutmayı başarmıştır [41].



Şekil 1.4. Selüloz ve N, N-dimetilamino etil metakrilat reaksiyonu [41].

Arsenik adsorpsiyonunda kullanılan diğeri bir yöntem ise etilasyon tekniğidir. Bu teknikle yapılan çalışmada selüloz polimerine N,N'-metilenebisakrilamid (MBA) varlığında glisidilmetakrilat (GMA) takarak epoksi içeren polimer elde edilmiştir. Elde edilen bu yapının dimetilformamid (DMF) içersinde trietilentetraamin ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.5). Oluşan yapının etil iyodür ile reaksiyonu sağlanarak Glisidil-metakrilat-aşılannmış-titanyumdioksit selüloz adsorbanı oluşturulmuştur. Bu adsorbanla arsenat iyonunun uzaklaştırılması başarılmıştır [42].

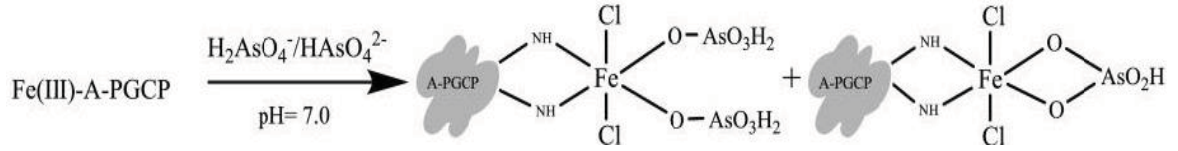
Diğeri bir çalışmada ise Hindistan cevizinden elde edilen selüloza N,N'-metilenebisakrilamid (MBA) çapraz bağlayıcı varlığında aşıkopolimerizasyonu ile poliakrilamid (AAM) aşılannmıştır. Oluşan yapıya etilenediamin takılarak asidik ortamda demir klorür ile kopolimerizasyona tabi tutulmuştur. Oluşturulan adsorban ile pH 4.0-7.0 aralığında arsenit ve arsenat adsorpsiyonu başarılmıştır [43].



Şekil 1.5. Glisidil metakrilat aşılantı titanyumdioksit selüloz adsorbanı sentez reaksiyonu [42].

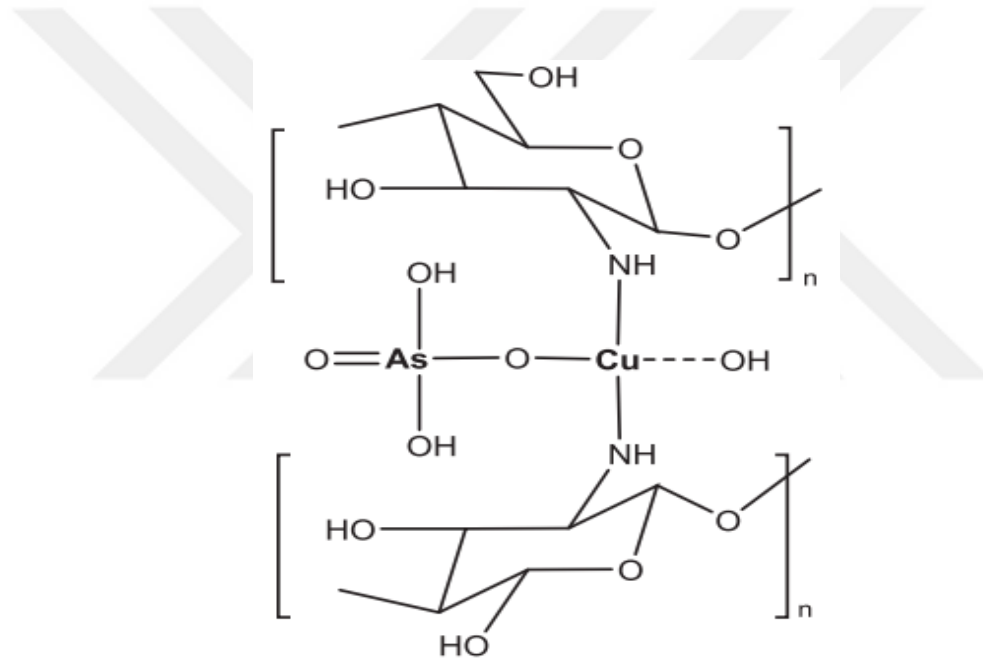
Selüloz ile yapılan çalışmalarda öne çıkan yöntemlerden biri ise fosforilasyon tekniğidir. Bu teknikle kimyasal modifikasyonu sağlanmış selüloz polimeri Fe(III) ile koordinasyonu sağlanarak arsenit ve arsenat iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Modifiye edilmiş selülozda bulunan fosfor gruplarının demir iyonuna karşı afinitesi yüksektir [44].

2012 yılında S. Rijith ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise hindistan cevizinden elde edilen selüloza N,N' metilenbisakrilamid (MBA) çapraz bağlayıcı varlığında aşı kopolimerizasyonu ile poliakrilamid (AAM) aşılantıdır (PGCP) (Şekil 1.6). Oluşturulan adsorban ile demir iyonu arasında koordinasyon sağlanarak pH 4.0-7.0 aralığında arsenat adsorpsiyonu başarılmıştır [40].



Şekil 1.6. Fe(III)-A-PGCP'nin arsenik ile etkileşim reaksiyonu [40].

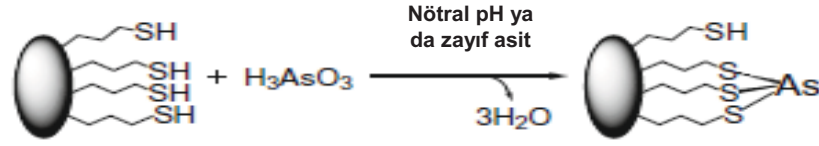
Yamani ve arkadaşları 2016 yılında kitosan doğal polimerinin amin uç gruplarını pH 5.5 da Cu (II) ile koordinasyona sokarak (0.25 mol Cu(II)/mol kitosan) sulu çözeltilerden arsenit ve arsenat iyonlarının giderilmesinde kullanmışlardır [45].



Şekil 1.7. Bakır ile koordinasyonu sağlanmış kitosanın arsenik adsorbsiyonunda kullanılması [45].

Literatürde arsenit (AsO_3^{3-}) / arsenat (AsO_4^{3-}) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan tiyol (-SH) grubu taşıyan adsorbanlar oldukça azdır. Hao ve arkadaşları alumina üzerine organo-silan reaktifi (3-merkaptopropil)trioksisi-silan ile tiyol grubu takmış ve 4-8 pH

aralığında arsenat iyonlarının uzaklaştırılmasında etkin olduğu belirlenmiştir [39].



Şekil 1.8. Tiylol takılmış organo-silan reaktifi ile arsenat iyonları reaksiyonu [39].

1.1.3 Adsorpsiyon başlığında da değinildiği gibi aktif alümina ile arsenik giderimi hem arsenat hem de arsenit için % 95 verimlikle gerçekleştiriliyor olması [30], suda çözülebilir arseniğin (AsO_4^{3-} ve AsO_3^{3-}) aktif alümina yüzeyine adsorplanabilmesi ve aktif alümina ile matriks yapılar oluşturuyor olması [24], tiyol uç gruplarının ve metal iyonları ile kompleks oluşturabilen şelatların ($-\text{NH}-$, $-\text{NH}_2$) adsorban malzemelere fonksiyonel grup olarak takılabilmesi ve Al(III) , Fe(III) , La(III) , Zr(IV) ve Cu(II) iyonları ile ligand değıştirici yapılar elde edilebildiği için [38,39] bu tez çalışmasında tiyol ($-\text{SH}$) uç grupları ile Fe(III) , Al(III) , Zr(IV) , Cu(II) gibi iyonlarla matriks oluşturup sulu ortamdan arsenik iyonlarının uzaklaştırılması tasarlanmıştır.

1.3. Tiyol Grubu Taşıyan Organik Polimerler ve İnorganik Destek Malzemeleri

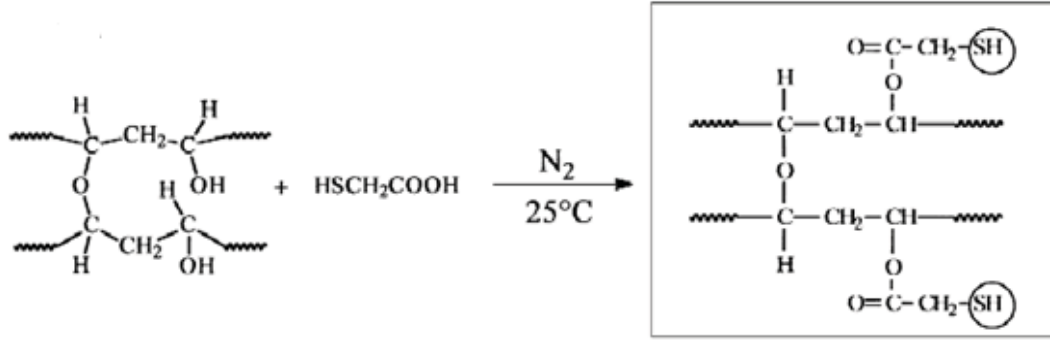
Literatürde arsenit (AsO_3^{3-}) / arsenat (AsO_4^{3-}) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan tiyol ($-\text{SH}$) grubu taşıyan adsorbanlar oldukça azdır. Yapılan bir çalışmada alümina üzerine organo-silan reaktifi (3-merkaptopropil) trietoksi-silane) ile tiyol grubu takılmış ve 4-8 pH aralığında arsenat iyonlarının uzaklaştırılmasında etkin olduğu belirlenmiştir [39]. Diğer bir çalışmada ise polietilenimin polimerinin sekonder amin ($-\text{NH}-$) grupları merkaptasetil klorür ile tiyollemiş ve

Tiyol (-SH) grubu bulunduran organik polimerler ve inorganik destek malzemeleri; atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında [47], biyosensor uygulamalarında [48], biyomolekül adsorpsiyonunda [49,50,51], mukozaya yapışabilirliğin arttırılmasında [52] ve kuvvetli radikal söndürme özellikleri nedeniyle sentez/uygulama yönüyle oldukça yaygın bir şekilde çalışılmaktadır [53].

$$\begin{aligned} &-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})-_n + \text{HSCH}_2\text{COC l} \xrightarrow{\text{NaOH}} -(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\begin{array}{c} \text{C=O} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{SH} \end{array}}{\text{N}})-_n + \text{HCl} \\ &-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{NH})-_n + \text{HSCH}_2\text{COC l} \xrightarrow{\text{NaOH}} -(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\begin{array}{c} \text{C=O} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{SH} \end{array}}{\text{N}})-_n + \text{HCl} \end{aligned}$$

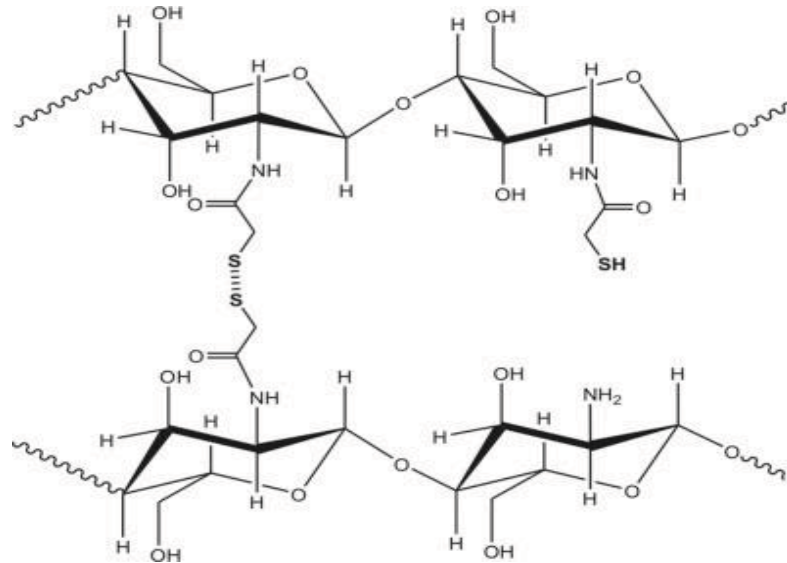
Dominguez ve arkadaşlarının 2002 yılında yaptığı çalışmada; esterleşme reaksiyonu ile polivinil alkole tiyoglikolik asit bağlanmıştır (Şekil 1.10). Metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturabilen tiyoller kimyasal

olarak oldukça aktif fonksiyonel gruplardır. Bu özelliği sayesinde sulu ortamdan arsenit iyonlarının tutulması amacıyla kullanılırlar. Fonksiyonel grup kapasitesi 1.7 mmol/g olarak belirlenmiştir [55].



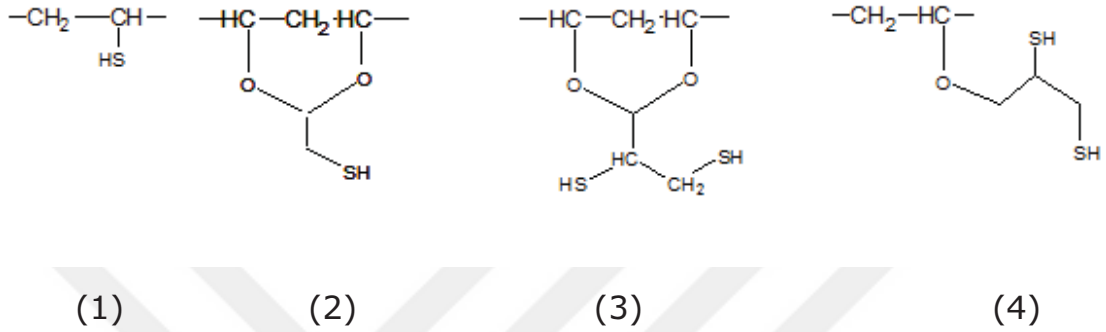
Şekil 1.10. Tiyoglikolik asit ile modifiye edilmiş polivinil alkol bileşiği [55].

Gen taşıyıcı özelliklerinin artırılması için kitosan nano partikülleri tiyol grubu ile modifiye edilmiştir (şekil 1.11). Çapraz bağlayıcı görevi yapan tiyol grubu, kitosan nano partiküllerin hücre içi ortamında daha kararlı oldukları ve normal kitosana göre 5 kat daha az bozunduğu sonucuna ulaşılmıştır [56].



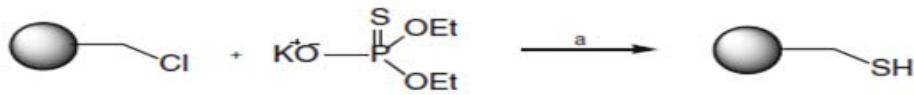
Şekil 1.11. Tiyoglikolik asitle modifiye edilmiş kitosanın tiyol grupları üzerinden zincirler arası çapraz bağlanması [56].

Okawara ve arkadaşlarının 1958 yılında yaptığı çalışmada, polivinil alkol kullanılarak -SH grubu içeren polimerler sentezlenmiş ve karakterizasyonu sağlanmıştır. Na^+ , Ag^+ , Ba^{2+} , Hg^{2+} adsorpsiyonu incelenmiş ve Şekil 1.12'de gösterilen 1 numaralı polimerin gümüş iyonunu en yüksek miktarda adsorpladığı belirlenmiştir (4,28 mmol SH/g polimer)[49].



Şekil 1.12. Farklı tiyol grupları taşıyan polimerler [49].

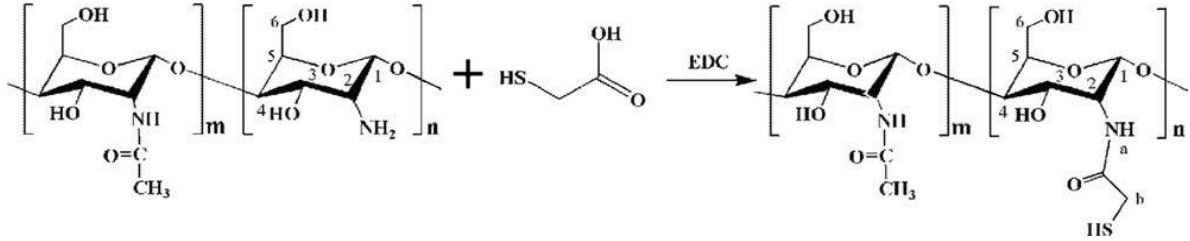
Bir başka çalışma da ise "potasyum O,O-dietil tiyonofosfat " reaktifi kullanılarak çapraz bağlı klorometillenmiş polistiren reçine nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu ile tiyollenmiş ve karakterize edilmiştir (Şekil 1.13). Gümüş iyonu tutulması deneyi ile tiyol grubu miktarı hesaplanmıştır (2,4 mmol/g) [51].



Şekil 1.13. O,O-dietil tiyonofosfat reaktifi kullanılarak tiyometil polistiren reçinenin sentezi [51].

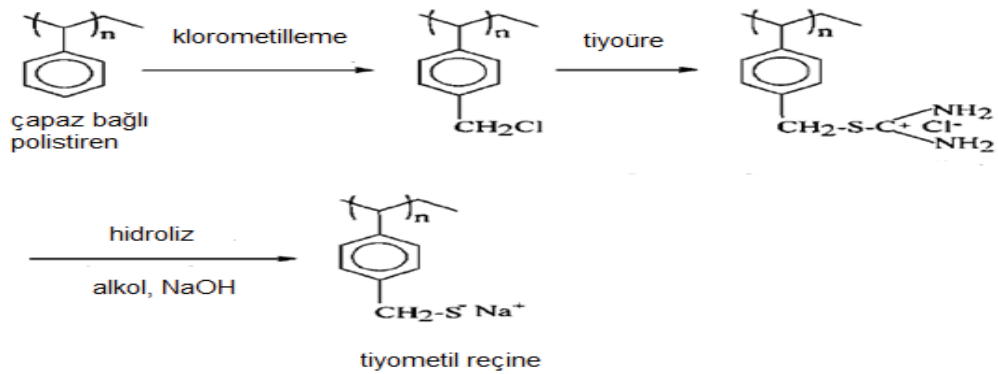
Şekil 1.14'de yapılan çalışmada tiyoglikolik asitte bulunan karboksil grubu ile kitosanın amin grubu arasında gerçekleşen amitleşme reaksiyonu sonucunda tiyollenmiş kitosan sentezlenmiştir. Tiyollenmiş kitosanın anti bakteriyel özellikleri ve termal kararlılığı incelenmiştir. Reaksiyon sonrası üre formu şeklinde ayrılmış olan 1-etil-3-(3-

dimetilaminopropil)-karbondiimid hidroklorür (EDC) reaktifi karboksil grubunun aktivitesini yükseltmek amacıyla kullanılmıştır [57].



Şekil 1.14. Tiyoglikolik asitle modifiye edilmiş kitosan [57].

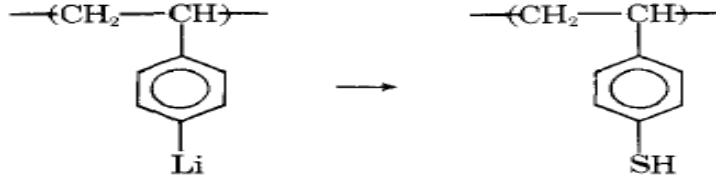
Saha ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise tiyol grubu taşıyan polistiren çapraz bağlı polistirenin kimyasal modifikasyonu ile sentezlenmiştir. Tiyolleme reaktifi olarak tiyoüre kullanılmış ve üretilen izotiyoüronyum ara ürünü bazik ortamda hidroliz edilerek tiyometilopolistiren elde edilmiştir. Bu polimer sulu ortamlardan Cu²⁺, Zn²⁺ ve Cd²⁺ uzaklaştırılmasında kullanılmıştır (Şekil 1.15) [48].



Şekil 1.15. Klorometillenmiş polistiren üzerinden tiyoüre reaktifi kullanılarak tiyometil polistiren sentezi [48].

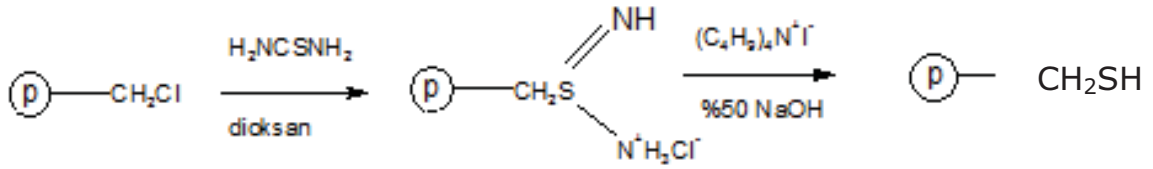
Farrall ve arkadaşlarının 1976 yılında yaptığı çalışmada ise lityumlanmış polistiren ile kükürt (S₈) ün nükleofilik yer değiştirme tepkimesi ile

polistiren-tiyol sentezlenmiş (Şekil 1.16) ve tiyol miktarı (3,9 mmol/g) olarak belirlenmiştir [58].



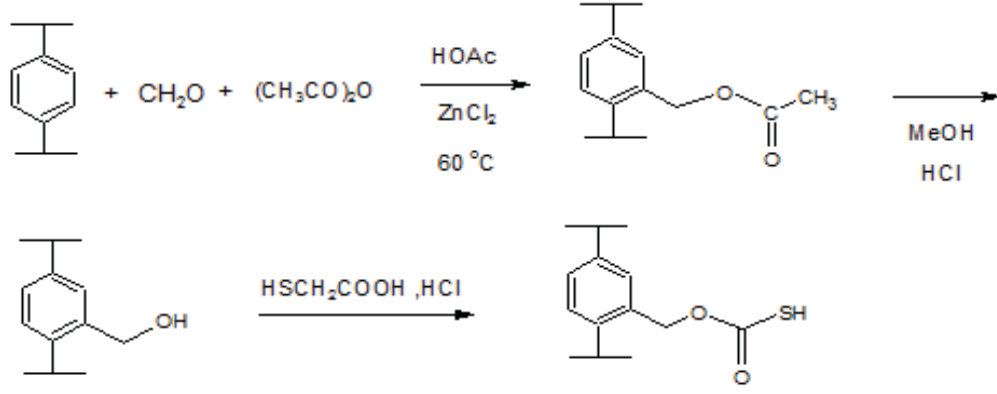
Şekil 1.16. Radikalik mekanizma üzerinden tiyollenmiş polistirenin sentezi [58].

Ji ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise klorometillenmiş polistiren ve tiyoüre kullanılarak polistirentiyol sentezlenmiştir. Tiyol basamağı üzerinden sülfoksit ve dietilen glikol içeren poli{4-vinilbenzil-[2-2-(hidroksietil) etoksi]sulfoksit} sentezlenmiştir (Şekil 1.17) [59].



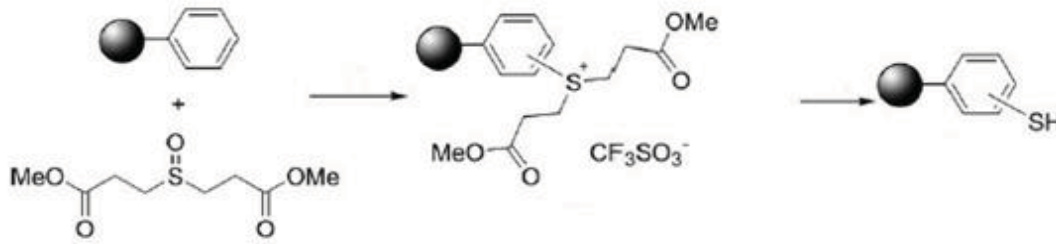
Şekil 1.17. Tiyoüre reaktifi ile tiyometil polistiren sentezi [59].

Başka bir çalışmada ise kimyasal modifikasyonu sağlanan XAD-4 reçinesi ile tiyoglikoloksimetil içeren reçineler sentezlenmiş ve Ag^+ , Sn^{4+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Au^{3+} ve Hg^{2+} iyonlarının 0.1 M asit çözeltisinden ve Cd^{2+} , U^{6+} ve Pb^{2+} iyonlarının, pH=3.5 , çözeltilerden uzaklaştırılması çalışılmıştır (Şekil 1.18). Gümüş iyonları ile yapılan tutulma çalışması ile -SH grubu miktarı hesaplanmıştır (1,87 mmol/g) [50].



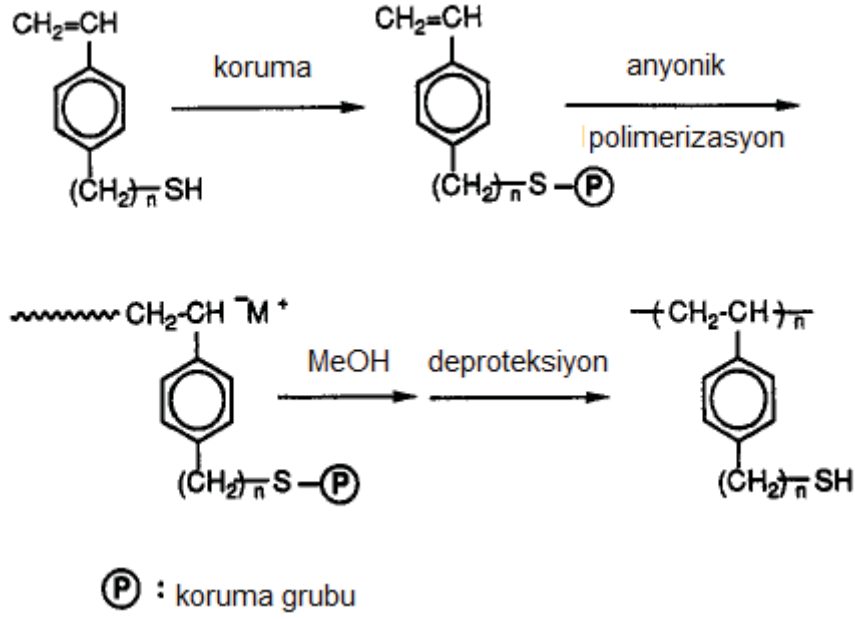
Şekil 1.18. Esterleşme tepkimesi ile tiyoglikoloksimetilin sentezlenmesi [50].

Becht ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptığı çalışmada ise iki basamakta polistiren-tiyol sentezlenmiştir (Şekil 1.19). Polimerde bulunan tiyol miktarı elementel analiz ile bulunmuştur (1,25 mmol/g) [60].



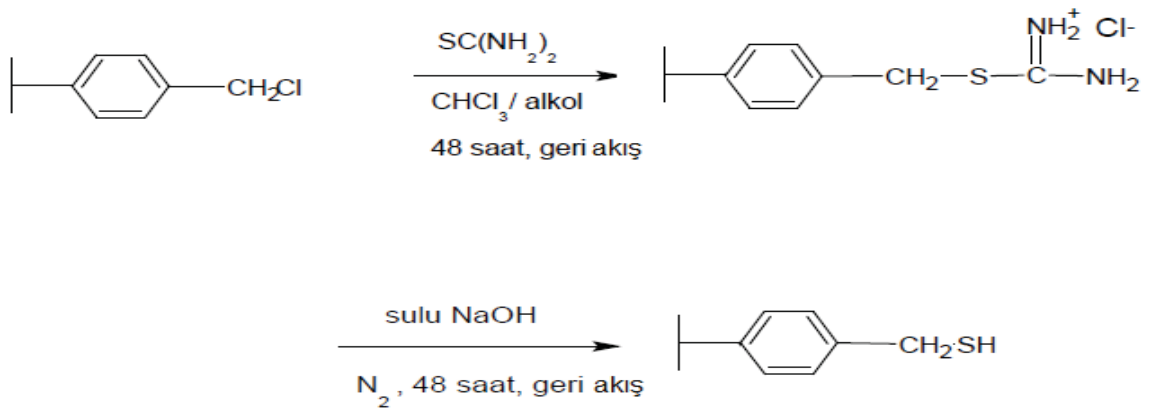
Şekil 1.19. Tiyol grubu taşıyan PSDVB kürelerinin sentezi [60].

Bu çalışmada ise 4-vinilfenil ter-butil dimetilsilil sülfid monomeri kullanılarak tiyol grubu taşıyan polimerin sentezi gerçekleştirilmiş (Şekil 1.20) ve anyonik polimerizasyon yöntemiyle polimerleştirilmiştir. Polimerizasyondan sonra koruma grubu hidrolizi sonucunda hedef molekül elde edilmiştir [61].

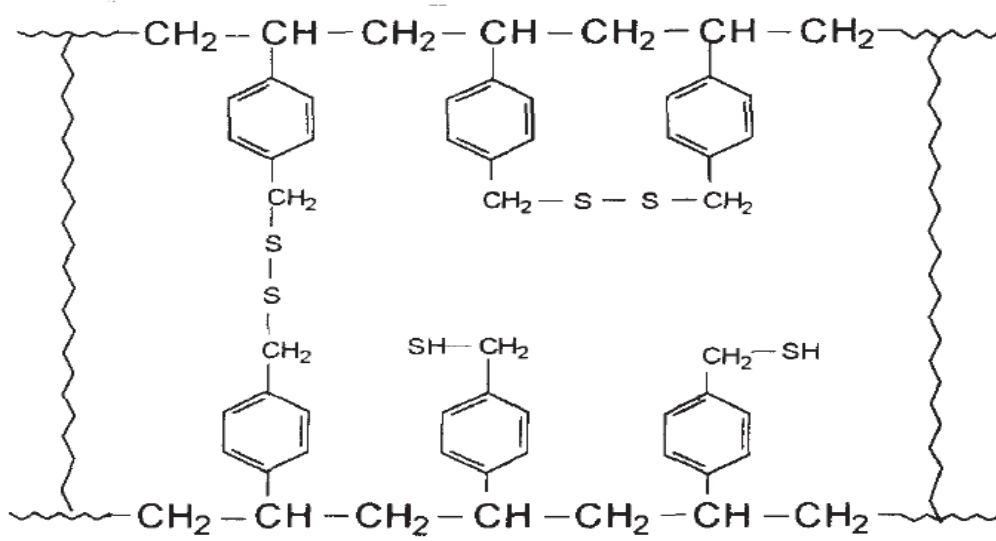


Şekil 1.20. Anyonik polimerizasyon yöntemiyle tiyol grubu taşıyan polimer eldesi [61].

Şekil 1.21’de izotiyuranyum tuzu (klor kapasitesi 3,5 mmol/g) metodu ile klorometil poli (stiren-ko-divinilbenzen) den merkaptometil polistiren reçine sentezlenmiştir. Modifiye edilmiş polimerde merkaptan grubu kapasitesi %10.9 ve klor grubunun %91’i tiyoüre ile yer değiştirmiştir. Tiyol grubu miktarının teorik hesaplardan daha düşük elde edilmesi, bazı -SH gruplarının disülfür bağları oluşturmasından kaynaklanmaktadır [62].

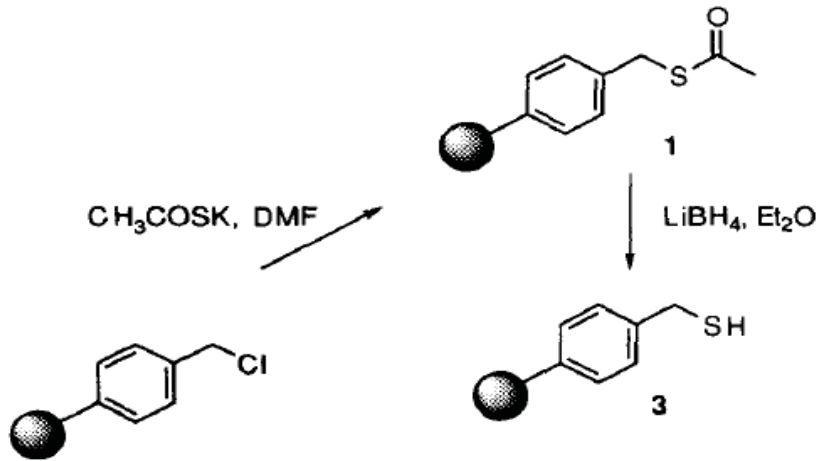


Şekil 1.21. Klorometil PSDVB den, tiyometil PSDVB kürelerin sentezlenmesi reaksiyonları [62].



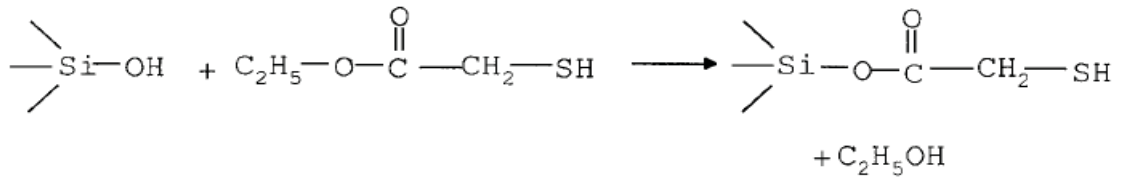
Şekil 1.22. Tiyol grupları arasında oluşan sülfür-sülfür bağları [62].

Şekil 1.23'de potasyum tiyoasetatın klorometil kopoli-(stiren-1%-divinilbenzen) reçine ile reaksiyonu sonucunda 3 numaralı tiyoester sentezlenmiş ve lityum borhidrürle indirgeme yapılarak aromatik halkaya bağlı olan tiyometil grubu oluşmuştur [63].



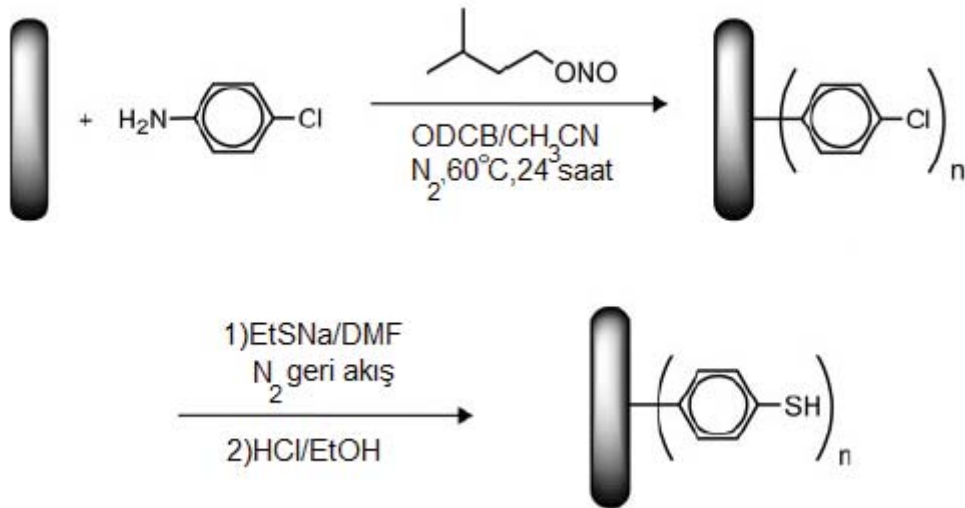
Şekil 1.23. Nükleofilik yer değiştirme mekanizması üzerinden klorometil polistirenden tiyometil polistiren sentezi [63].

Tiyoglikolik asit ile silika jel, katı faz ekstraksiyonunda kullanılması için modifiye edilmiştir (Şekil 1.24). Silika jelin organik çözücülerde çözünmemesi, mekanik özelliklerinin ve termal kararlılığının oldukça yüksek olmasından dolayı ağır metal iyonların uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Tiyol grubu ile modifiye edilen silika jelin metal iyonları ile etkileşimi arttırılmıştır. Tiyol grubu kapasitesinin 0,9 mmol/g ve metal iyonlarına karşı seçicilik sırasının $Hg^{3+} > Cd^{2+} > Pb^{2+} = Cu^{2+} = Zn^{2+} > Ni^{2+}$ olduğu bulunmuştur [64].



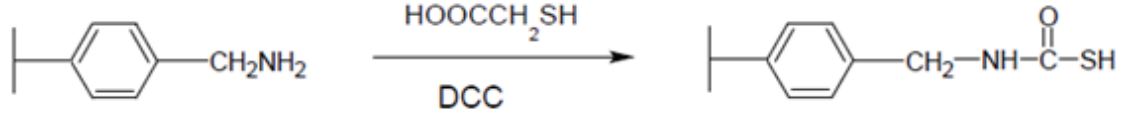
Şekil 1.24. Ester değişimi üzerinden tiyoglikolik asitle modifiye edilmiş silika jel [64].

Nelson ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; Aşağıdaki reaksiyon üzerinden karbon nano tüplere tiyol grubu takılmıştır [65].



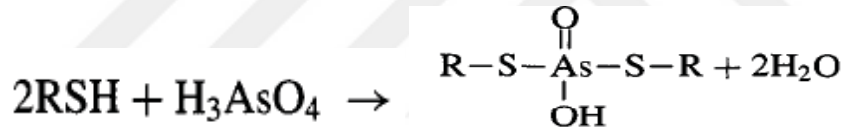
Şekil 1.25. Tiyol fonksiyonel grubu içeren karbon nano tüplerin sentezlenmesi [65].

Aşağıda polistirene bağlı olan S-benzoil tiyoglikolamid sentezlenmiştir ve reaksiyon tiyoanhidrit ara ürünü oluşumu üzerinden yürütülmüştür [61].



Şekil 1.26. DCC reaktifi varlığında amin grubu ve tiyol grubu arasında gerçekleşen amitleşme tepkimesi [61].

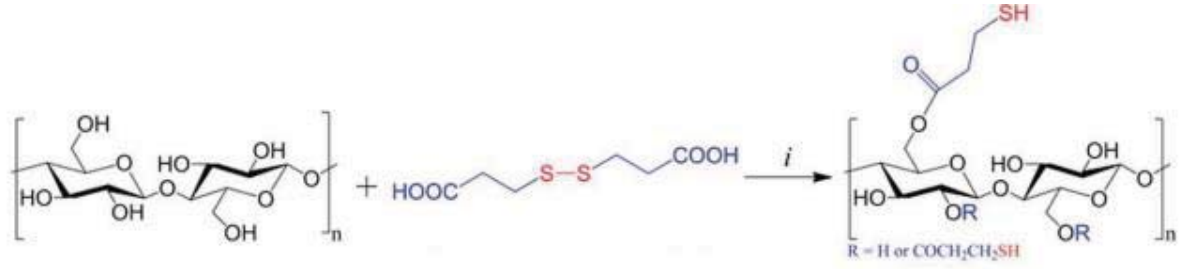
Styles ve arkadaşları polietilenimin polimerinin sekonder amin (-NH-) gruplarını merkaptasetil klorür ile tiyollemiş ve arsenit (AsO_3^{3-}) / arsenat (AsO_4^{3-}) iyonlarının redoks adsorpsiyon ile uzaklaştırıldığını belirlemişlerdir (1,27 mmol As/gr polimer) [46].



Şekil 1.27. Polietilenimin polimerinin arsenik adsorpsiyonu [46].

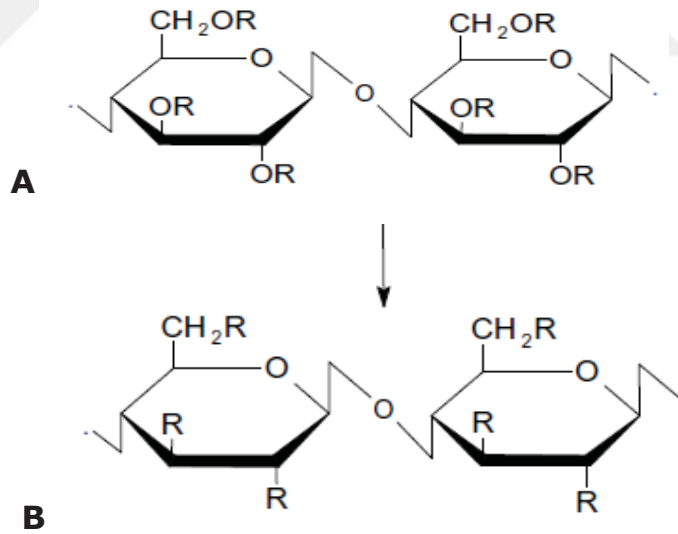
1.4. Selüloz ve Türevlerinin Tiyol Modifikasyonu ve Uygulamaları

Li ve arkadaşları tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada tiyol grupları 3,3'-ditiyodipropiyonik ile selüloza takılmış ve disülfür bağları N,N-dimetilasetamid ile tiyol uç gruplarına indirgenmiştir (Şekil 1.28). Biyouyumlu ve geri çevrilebilir flüoresansa ve ışık hassasiyetine sahip kumaşların imalatını sağlamışlardır [66].



Şekil 1.28. Tiyollenmiş selülozun sentez reaksiyonu [66].

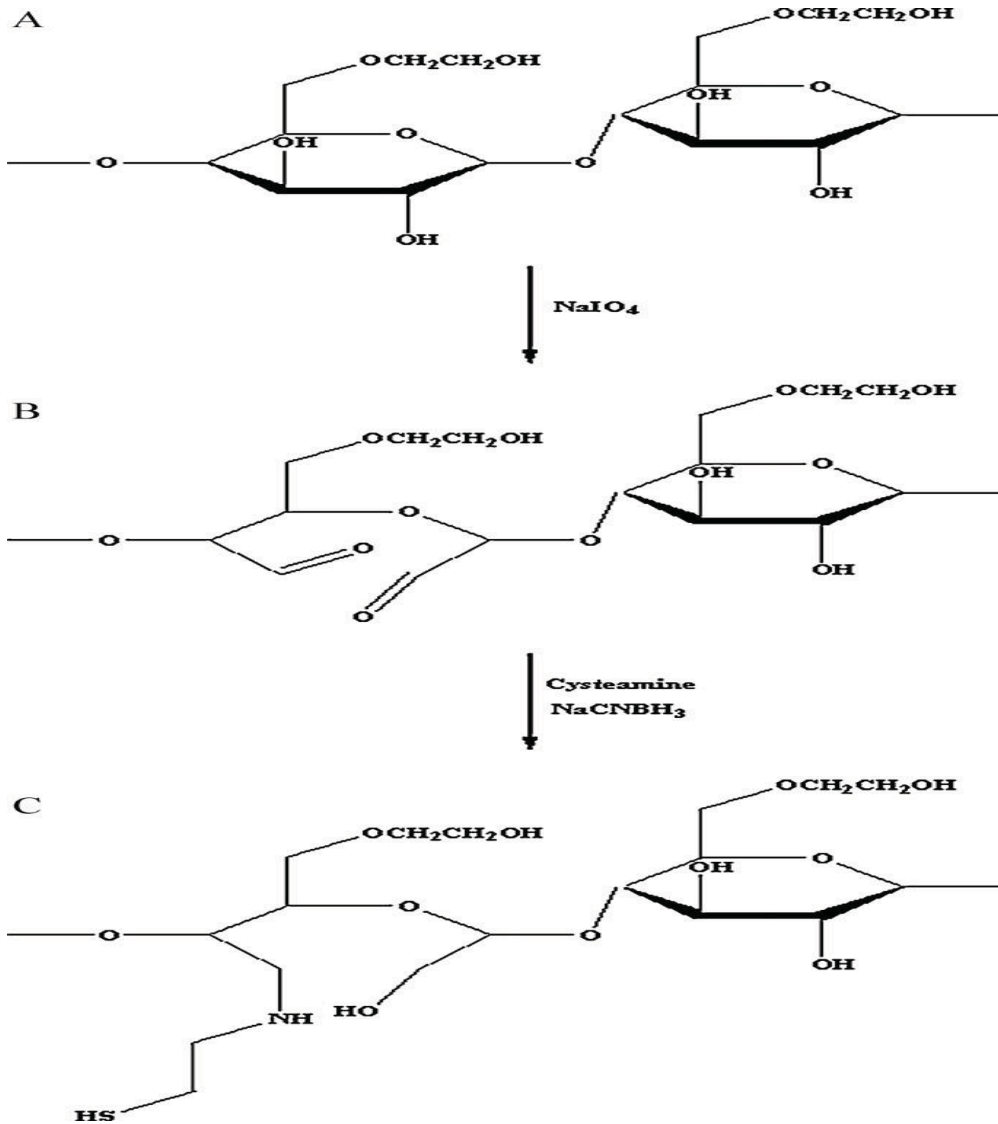
Sarti ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan çalışmada ise bromlanmış hidroksietilselüloza tiyoüre ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) kullanılarak tiyol grupları takılmıştır (Şekil 1.29). Yapıda oluşan disülfür bağları NaBH_4 ile indirgenmiş ve tiyol grupları spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. Polimer gramı başına 0,131 mmol/g serbest tiyol grupları hesaplanmıştır. Sentezlenen modifiye selüloz kıvam artırıcı ve yapışkan özellik verme amacıyla kullanılmıştır [67].



Şekil 1.29. A) hidroksiselüloz ($\text{R}=\text{H}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) , B) tiyollenmiş hidroksietilselüloz ($\text{R}=\text{OH}$, SH , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$) [67].

Deni ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada hidroksietilselüloz(HES)-sisteamin konjügatı (HES-sisteamin) sentezlenmiş ve oksidatif halka açılması ile birlikte serbest tiyol

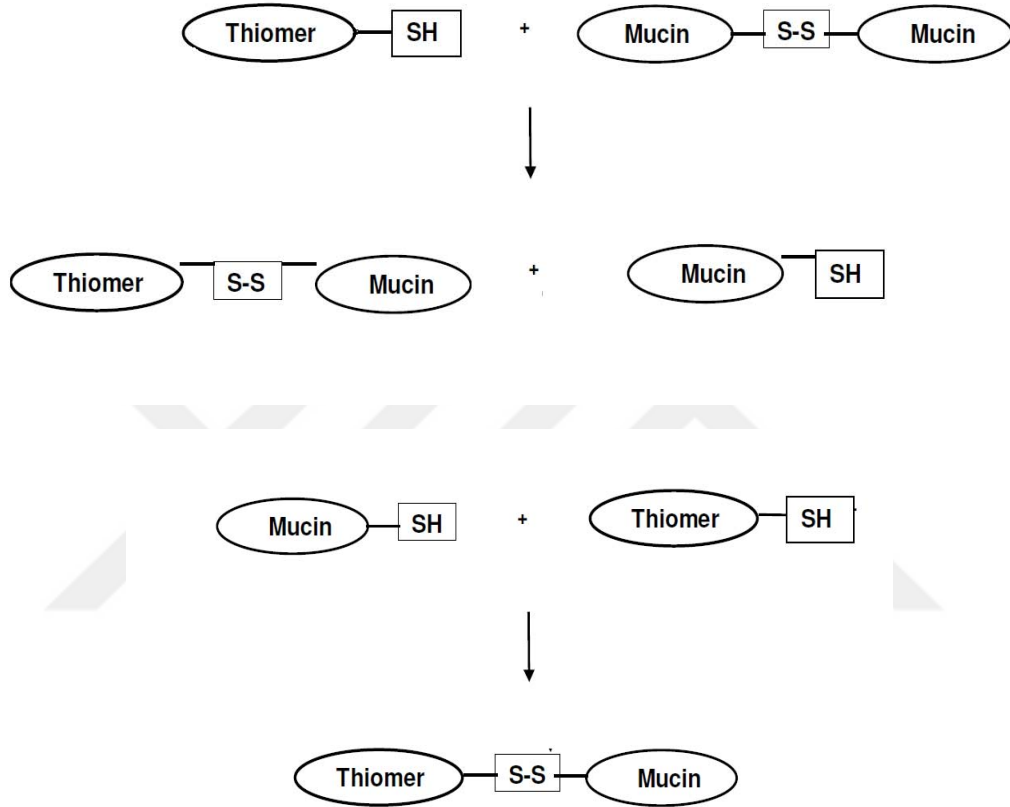
gruplarını HES'e bağlamayı başarmışlardır (Şekil 1.30). Sentezlenen polimerin çeşitli farmasötik uygulamalar için umut verici bir polimer olduğu belirtilmiştir. Polimer gramı başına 2,03 mmol/g serbest tiyol grupları hesaplanmıştır [68].



Şekil 1.30. (A) Hidroksietilselüloz (HES), (B) Periyodat oksidasyon (HES-CHO'ya), (C) İndirgeyici aminasyon / tiolizasyon (HES-sisteamin'e)[68].

Kitosana tiyol grubu takıldığında biyo-uyumluluk özelliğinin oldukça arttığı görülmüştür. Bunun nedeni tiyokitosanın tiyol grubu ile insan mukozasında bulunan merkaptanların arasında oluşan disülfür

bağlarının etkisi ile açıklanmıştır. Normal kitosana göre tiyollenmiş kitosanın insan vücudunda kalıcılığının 20 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmada polimer gramı başına düşen -SH miktarı 0,0038 mmol/ gram polimer olarak bulunmuştur (Şekil 1.31) [69].

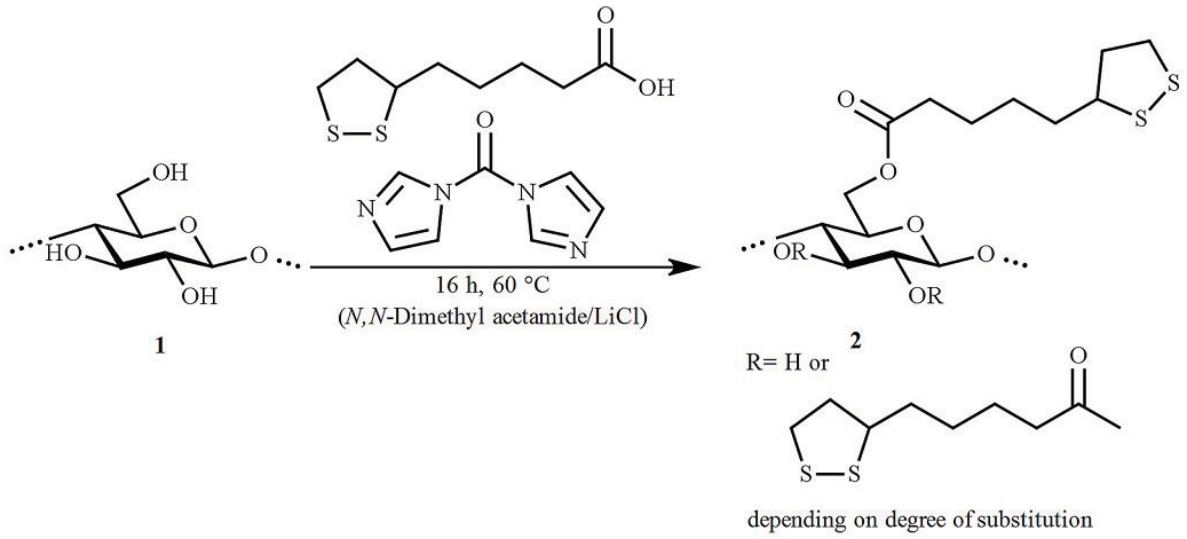


Şekil 1.31. Tiyol grubu ve mukusun insan vücudunda etkileşimi [69,80].

Palmiye yağından üretilen doğal fiberler, tiyoglikolik asit ile esterleşme reaksiyonu ile modifiye edilerek atık sulardan Fe^{2+} , Mg^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Sentezlenen polimerin seçicilik sırası $Zn^{2+} > Fe^{2+} > Mg^{2+}$ olarak hesaplanmıştır [70].

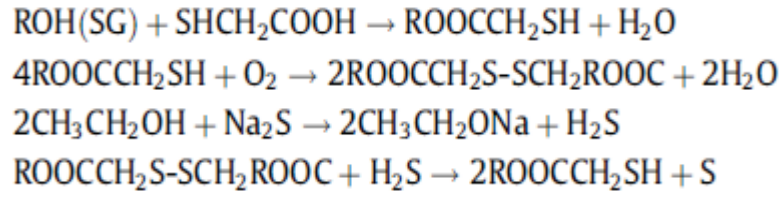
V. Sarbova ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda ise sellüloz lipoatin esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen adsorban altın adsorpsiyonu üzerine kullanılmıştır. N,N-dimetilasetamit (DMA) ile

LiCl çözücü ortamı sağlanmış ve N,N-karbonildiimidazol (CDI) esterleştirme reaktifi olarak kullanılmıştır. Sentezlenen polimer sulu çözelti içinde altın nanopartiküllerin koloidal süspansiyonlarının oluşturulması için etkili bir sabitleyici ve çözündürücü olarak kullanılmıştır. Yapılan modifikasyonda DS değerinin 1.78 olduğu belirtilmiştir. Fakat FT-IR spekturumunda çıkan karbonil pik şiddeti (1720 cm^{-1}) oldukça zayıftır [71].



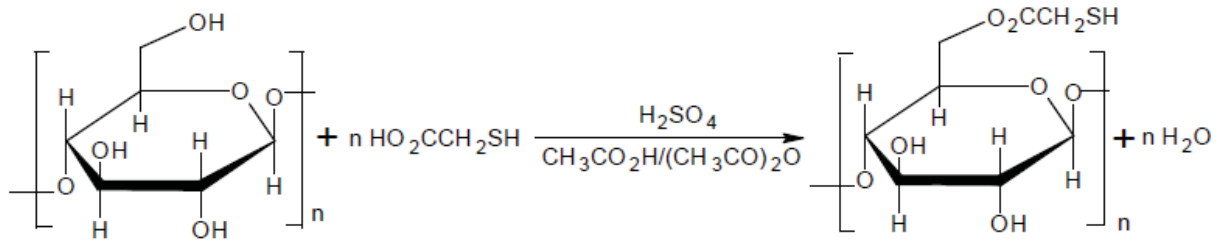
Şekil 1.32. Suda çözünebilen selüloz–lipoat sülfatın N,N-dimethylasetamide/LiCl ile reaksiyonu [71].

Chai ve arkadaşları tahıl artıklarından elde ettikleri sellülozu N,N-dimetilformamid (DMF) içinde tiyoglikolik asit reaktifi ve sodyum bisülfat monohidrat ($\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörlüğü varlığında modifiye ederek tiyol uç grupları takmayı başarmışlardır (Şekil 1.33). Elde edilen modifiye selülozun FTIR spekturumunda karbonil şiddeti $1733\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ve tiyol gruplarının ise $2564\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ bandından rahatlıkla gözlemlenmektedir. Elde edilen bu yapı bakır, kadmiyum, kurşun ve çinko gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmış $71,05; 167,46; 125,76; 207,34\text{ mg g}^{-1}$ oranda tutulma gerçekleştirilmiştir [72].



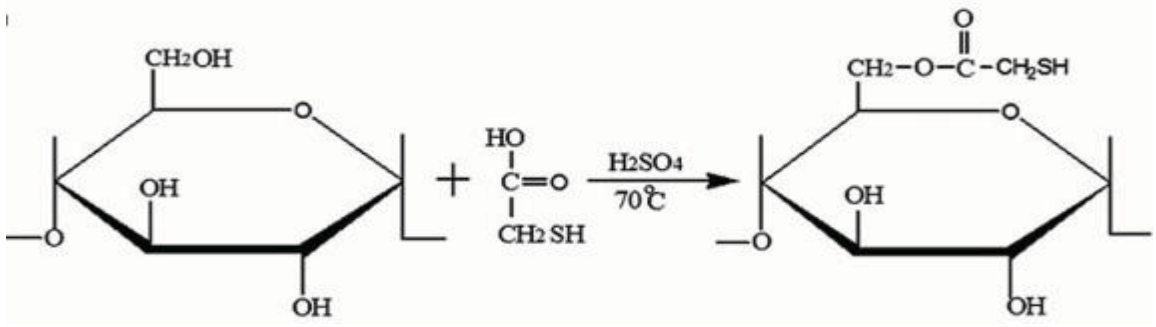
Şekil 1.33. Selülozun N,N-dimetilformamit (DMF) varlığında tiyoglikolik asit ile reaksiyonu [72] .

Gong ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada piring samanına merkaptto asetik asit kullanarak sülfürik asit, etanoik asit ve asetik anhidrit eşliğinde tiyol uç grupları takmıştır (Şekil 1.34). Sentezlenen modifiye selüloz gram başına 104.17 mg/g kurşun tutmuştur. FTIR spektrumlarında gözlemlenen -SH gerilme bandı oldukça zayıf olduğu ve sentezden sonra -OH titreşim bandında azalma beklenirken bir değişimin olmadığı gözlemlenmektedir. Polimer gramı başına 0,51 mmol/g serbest tiyol grupları hesaplanmıştır [73].



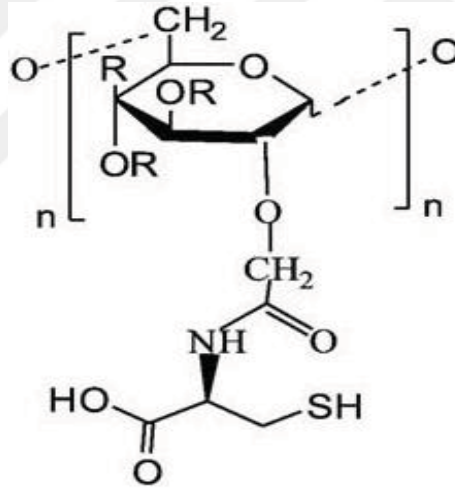
Şekil 1.34. Piring samanına tiyol modifikasyon reaksiyonu [73].

Saikia ve arkadaşları nişastaya sülfürik asit varlığında tiyol uç grupları takmış ve tüberküloz önleyici ilaç tasarlamıştır (Şekil 1.35). Sentezlenen tiyollenmiş nişastayı FTIR çalışması ile karakterize etmişlerdir. Ancak, yapılan çalışmada karbonil (C=O) gerilme bandının (1725 cm⁻¹) oldukça düşük çıktığı görülmüştür [74].



Şekil 1.35. Nişastaya yapılan tiyol modifikasyon reaksiyonu [74].

Shahnaz ve arkadaşları karboksimetil dekstran ile arasında kovalent bir bağ oluşturarak yapıya tiyol (-SH) uç grupları takmayı başarmıştır (Şekil 1.36). Sentezlenen polimer gramı başına 0,27 mmol tiyol içermektedir [75].



Şekil 1.36. Karboksimetil dekstran-sistein kojuguatı [75].

Yapılan literatür çalışmalarında gözlemlenen sonuçlara bakılacak olursa literatürde selüloz ve tiyol kullanılarak arsenik uzaklaştırılmasında yapılan çalışmalar oldukça az olduğu gözlemlenmektedir. Selüloz üzerine yapılan etilasyon, fosforilizasyon ve aminleme teknikleri arsenik giderimi için kullanılmıştır. Selüloz dışında tiyol takılarak arsenik gideriminde kullanılan yapılar 1.3 başlığı altında verilmiştir. Tiyol takılarak sentezi sağlanan bu yapılar arsenik gideriminde kullanılmış ve

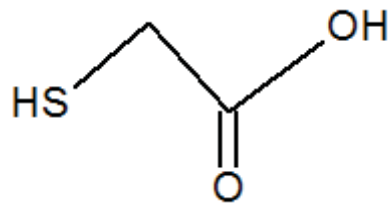
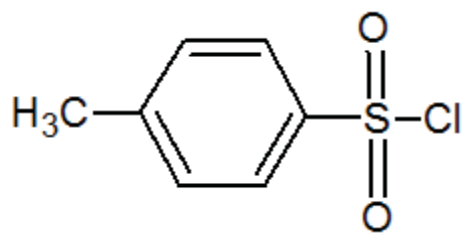
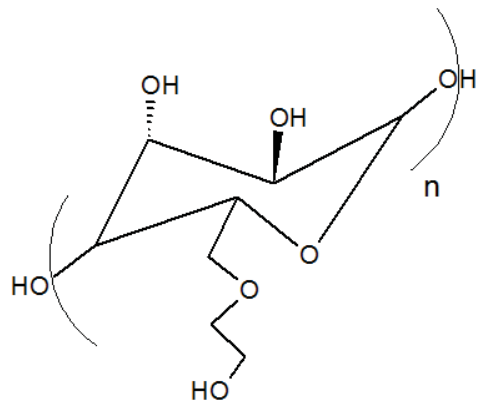
Fe^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} ve Cu^{2+} gibi metallerle koordinasyonu sağlanıp bir matriks oluşturulduğu gözlemlenmiştir. Yapılan tez ęalıřmasında, literatürde tiyollenmiş selüloz ile arsenik uzaklaştırılması konusunda eksikliğin olması ve tiyol takılıp metallerle koordinasyon sağlanarak arsenik uzaklaştırılması sağlanmış ęalıřmaların farkına varılmasıyla, bu iki başlığı birleştirerek hem selüloza tiyol grupları takmayı hem de tiyol takılı selüloza metallerle koordinasyona sokup arsenik gideriminde kullanılabileceği tasarlanmıştır. Literatürde selüloz ve türevleri gramı başına sentezlenen tiyol miktarları izelge 3.7'de içinde verilmiştir. Sentezlemiş olduğumuz tiyol ile modifikasyonu sağlanmış HESSH'in gram başına sentezlenen tiyol miktarı 6,35 mmol/g HESSH olarak bulunmuştur.

2. DENEYSEL TEKNİKLER

2.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada; Hidroksiselüloz (HES) çıkış maddesi olarak kullanılmış (Tylose H100000) (Sigma-Aldrich), ağırlıkça yüzde %98'lik tiyol (-SH) fonksiyonel grubunu taşıyan %98'lik tiyoglikolik asit (TGA) ve tosil klorür (P-toluen sulfonil klorür (TosCl)) reaktifleri Merck firmasından temin edilmiştir. Yıkama işlemlerinde kullanılan aseton, metanol, kloroform gibi teknik çözücüler, fraksiyonlu destilasyon ile damıtılarak kullanılmıştır.

Çizelge 2.1. Çalışmada kullanılan bazı maddeler ve kimyasal yapıları.

Bileşiğin Adı	Bileşiğin Kimyasal Yapısı
Tiyoglikolik Asit (TGAS)	
Tosil klorür (TosCl)	
Hidroksietilselüloz (HES)	

2.2. Deneysel Yöntemler

Bu çalışmada, hidroksietil-selüloz'un (HES) hidroksi yan grupları ile tiyoglikolik asidin (TGAS) karboksilik asit grupları arasında yapılan esterleşme reaksiyonu sonucu tiyol (-SH) yan grup taşıyan tiyo-hidroksietil-selüloz (HESSH) polimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen HESSH polimeri FT-IR, XPS, SEM, TGA, DSC ve yüzey alanı çalışmaları (BET) ile karakterize edilmiştir. Aktif -SH grup sayısı (6,3 mmol-SH/g-HESSH) Volhard metodu ile belirlenen HESSH polimer örnekleri Cu^{2+} ve Fe^{+2} iyonları tutturularak ligand değiştirici adsorbanlar (HESSCu ve HESSFe) elde edilmiştir. HESSCu ve HESSFe örnekleri FT-IR, SEM ve EDX çalışmaları ile karakterize edilip, arsenik iyonlarını uzaklaştırmasındaki etkinlikleri incelenmiştir. Özellikle içme sularına ve doğal kaynak sularına karışmış arseniğin daha etkin, kolay ve ekonomik olarak uzaklaştırılması için absorban polimer geliştirilmiştir. Ayrıca, HESSH polimerin, bazı toksik elementlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması test edilmiştir.

2.2.1. Tiyo-Hidroksietilselülozun (HESSH) Sentezi

İki boyunlu 25 mL'lik bir balonda 0,5 g hidroksietilselüloz (HES) üzerine 2 mL tiyoglikolik asit (TGAS) eklenerek şişmesi için 2 saat beklendi. Bu aşamada tiyoglikolik asit hem çözücü hem de reaktif işlevi görmektedir. Şişme tamamlandığında, esterleşme reaktifi olan 3g tosilklorür eklenerek oda sıcaklığında N_2 atmosferinde 48 saat bekletildi. Viskozitesi yüksek çözelti arasına baget ile karıştırıldı, özellikle her işlem sonunda ortamdan N_2 gazı geçirilerek tiyol gruplarının oksidasyonu sonucu disülfür oluşumu engellenmiştir. Çözeltiye etanol eklenerek HESSH çöktürülmüştür. Azot atmosferinde etanol ile yıkama işlemi 5-6 defa uygulanarak reaksiyona girmemiş tiyoglikolik asit ve reaktif atığı p-toluensülfonik asit uzaklaştırılmıştır. Vakum etüvünde 30 °C sıcaklıkta kurutularak, buzdolabında -18 °C sıcaklıkta bekletilmiştir (Verim: %91

ağırlıkça). HESSH polimerinde tiyol miktarı 6,35 mmol-SH/g-HESSH olarak belirlendi. Hidroksietiliselülozun'un (HES) hidroksi yan grupları ile tiyoglikolik asidin (TGAS) karboksilik asit grupları arasında yapılan esterleşme reaksiyonu Şekil 3.1.'de verilmiştir.

2.3. Spektroskopik Ölçümler

2.3.1. ATR-FTIR Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda örneklerin FTIR spektrumları Nicolet IS10 FTIR spektrofotometre (Thermo Scientific) ile ATR modunda alınmıştır. Spektrum kaydında çözünürlük 4 cm^{-1} , tarama sayısı 64 olarak uygulanmıştır. Elmas kristalin internal yansıtıcı bileşen olarak kullanıldığı sistemde yansıma açısı 45° dir. Her bir spektrum $4000\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında çekilmiştir. Alınan spektrumların detaylı analizleri OMNIC Software programı kullanılarak yapılmıştır.

2.3.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

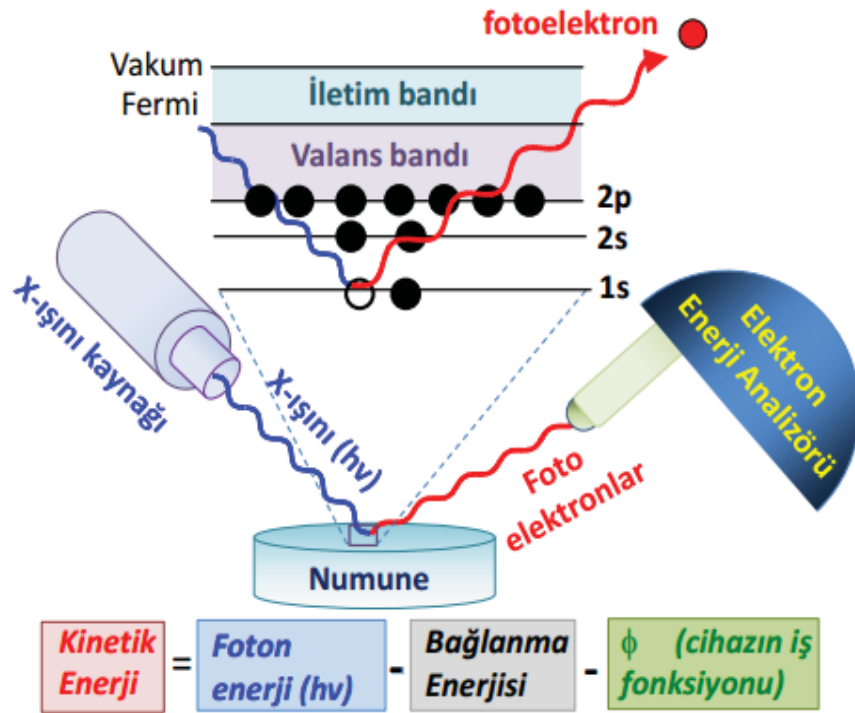
HES ve HESSH polimerlerin yüzey morfolojisini ve gözenek yapısını incelemek amacıyla, taramalı elektron mikroskobu (PHILIPS XL 30S FEG) kullanılmıştır. Örneklerin yüzeyleri vakum altında ince altın tabakası ile kaplanmıştır. X1500, X2500 ve X5000 gibi çeşitli büyütme oranlarında elektron mikroskobu ile fotoğrafları çekilmiştir.

2.3.3. XPS Karakterizasyonu

HESSH polimerin element içeriğinin belirlenmesinde ODTÜ Merkezi Analiz Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır. SPECS EA 300ESCA cihazı ile yapılan çalışmada, HESSH örneğin yüzeyindeki element içeriklerinin tespiti çalışılmıştır.

Çizelge 2.2. Cihazın X Işın Kaynak Özellikleri.

Işın Kaynağı	Güç (Watt)	Çözünürlük (Ag, 3d5/2) (eV)
Mg Ka	300	0,90
Al Ka	300	0,90
Al Ka (Monokromatik)	600	0,65



Şekil 2.1. XPS çalışma prensibi.

2.3.4. EDX Karakterizasyonu

HESSH polimerinin element içeriği Ankara Kriminal Polis Laboratuvar'ında yaptırılan EDX analizleriyle belirlenmiştir. JEOL JSM 6400 cihazı ile yapılan çalışmada HESSCu, HESSAg, HESSFe ve HESSHg örneklerinin yüzeyindeki element içeriklerinin tespiti çalışılmıştır.

2.4. Isısal Karakterizasyon

2.4.1. DSC Analizi

HES ve HESSH örneklerin ısısal özelliklerin belirlenmesinde, TA Instruments Q20 model DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre) kullanarak, -50 ile 200 °C sıcaklık aralığında termogramları kaydedilmiştir. Yaklaşık 5-10 mg ağırlığındaki örnek kapsüllerine yerleştirilmiş ve azot atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızında ısıtılarak termogram kaydedilmiştir. Örneklerin DSC termogramları, 150 °C sıcaklığa kadar ön ısıtma yapılarak kaydedilmiştir.

2.4.2. TGA Analizi

HES ve HESSH polimer örneklerin ağırlık kaybına neden olan ısısal bozunma davranışları Perkin Elmer SII (Extra 6000, TG-DTA6300) termogravimetrik analizörü (TGA) kullanılarak kaydedilmiştir. Yaklaşık 5-10 mg örnek platin kefeye yerleştirilip 30-800 °C sıcaklık arasında, 20 °C/dk ısıtma hızında, 20 mL/dk azot akışında, termogramlar kaydedilmiştir.

2.5. Yüzey Alanı Belirleme

HES ve HESSH polimerlerinin azot-adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri 77 K'de kaydedilerek yüzey alanları belirlenmiştir. Bu çalışmada, yüzey analizör (Quanta Chrome Quadrasorb Çok Hücreli Otomatik Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analizi Cihazı) cihazı kullanılmıştır.

2.5.1. Brunauer, Emmett ve Teller (BET) Yöntemi

Her örneğin denel yoldan belirlenen $0,05 > x > 0,35$ aralığındaki adsorpsiyon verileri kullanıp x bağıl denge basıncı değerlerine karşı $[x/n(1-x)]$ değerleri grafiğe geçirilerek BET doğruları çizilmiştir. BET doğrusunun eğim ve kayması sırasıyla $(c-1)/n_m c$ ve $1/n_m c$ değerlerine eşitlenerek bulunan denklemlerin ortak çözümünden n_m ve c sabiti hesaplanmıştır [76]. $1/n_m$ değeri denel verilerden bulunan BET doğrusunun eğimine eşitlenerek n_m tek tabaka kapasitesi hesaplanmıştır. Tek tabakanın alanı aşağıda verilen bağıntıya göre özgül yüzey alanı ($A/m^2 g^{-1}$) hesaplanmıştır.

$$A/m^2 g^{-1} = n_m L a_m = (6,2 \times 10^{23}) (16,2 \times 10^{-20}) = 97,524 \times 10^3 n_m$$

2.6. HESSCu ve HESSFe Polimerik Adsorbentinin Hazırlanması

25 mL'lik erlende 0,10 g HESSH polimeri tartılarak üzerine 5 mL dimetilasetamid (DMAAm) eklenmiş, şişmenin tamamlanması için 1 saat beklenmiş ve şişmiş polimer yapı cam bagetle çözücü içerisinde ezilerek öğütülmüştür. 1 g HESSH polimeri 6,32 mmol -SH grubu içermesi dikkate alınarak, $6,32 \times 2$ mmol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ DMAAm çözeltisindeki HESSH ortamına eklendi. DMAAm çözücüsünün tuzları çözme özelliği olması nedeniyle çözeltideki HESSH polimerinin -SH gruplarına metal iyonlarının tutulmasının çok hızlı olduğu gözlemlendi. 2 saat beklendi ve çözücü dekantasyon ile ayrıldı, tutunmamış iyonlar uzaklaştırılana kadar deiyonize su ile 4-5 defa yıkanmıştır. Son olarak, 3-4 defa aseton ile yıkanarak, 30 °C sıcaklıkta vakum etüvünde kurutulmuştur. Aynı işlemler, $FeSO_4$ tuzu kullanılarak HESSFe adsorbenti hazırlama için yapılmıştır.

2.7. HESSCu ve HESSFe Polimerleri ile As(V), HESSH Polimeri ile Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) Adsorpsiyonu

2.7.1. HESSCu ve HESSFe Polimerleri ile As(V) Adsorpsiyonu ve pH Etkisi

As(V) adsorpsiyonu inceleme çalışmasında 1000 ppm As(V) stok çözeltisi seyreltilerek kullanılmıştır. Bu çalışma, çözelti hacmi 20 mL olan 25 ppm As(V) çözeltiler ile 5 mg HESSFe ve HESSCu adsorban toz örnekleri ayrı ayrı kullanılarak, pH 5-8 aralığında (Çizelge 2.3), PE şişe içerisinde 25°C ve çoklu manyetik karıştırıcıda 2 gün karıştırılarak adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonunda çözeltide geriye kalan arsenik miktarı ICP-MS cihazı ile tayin edilmiştir. HESSFe ve HESSCu toz örneklerle As(V) adsorpsiyon miktarı (mg/g) aşağıda verilen denkleme göre hesaplanmıştır.

$$q_d = \frac{C_0 - C_d}{m} V$$

q_d = Adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_0 = As(V) iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L)

C_d = As(V) iyonlarının denge derişimi (mg/L)

V = Çözelti hacmi (L)

m = HESSFe veya HESSCu kütlesi (g)

Çizelge 2.3. HESSCu ve HESSFe polimerleri ile As(V) adsorpsiyonunda çalışılan pH, derişim ve hacim değerleri.

Adsorban	Derişim (As, ppm)	Çözelti Hacmi (mL)	pH	HESSMe (mg)
HESSFe	36	20	5.0	5
	36	20	6.0	5
	36	20	7.0	5
	36	20	8.0	5
HESSCu	36	20	5.0	5
	36	20	6.0	5
	36	20	7.0	5
	36	20	8.0	5
HESSFe	113	20	7.0	5
HESSCu	113	20	7.0	5

2.7.2. Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) Adsorpsiyonu Çalışması

Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) adsorpsiyonu inceleme çalışmasında 1000 ppm stok çözeltisi seyreltilerek kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanın çözelti derişim ve pH değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir. 5 mg HESSH toz örnekleri kullanılarak PE şişe içerisinde 25°C ve çoklu manyetik karıştırıcıda 2 gün karıştırılarak adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonunda çözeltide geriye kalan iyon miktarı ICP-MS ile tayin edilmiştir. HESSH toz örneklerle adsorplanan iyon miktarı (mg/g) bölüm 2.7.1’de verilen denkleme göre hesaplanmıştır.

Çizelge 2.4. HESSH polimerine Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) adsorpsiyonunda çalışılan pH, derişim ve hacim değerleri.

	Derişim(ppm)	Çözelti Hacmi(mL)	pH	HESSH miktarı(mg)
Pb(II)	162	13,5	6.0	5
Cu(II)	50	13,5	6.0	5
Cd(II)	90	13,5	6.0	5
Hg(II)	36	13,5	5.0-8.0 arası	5

2.8. Tişol gruplarının Metal İyonlarını Tutma Özelliğinin İncelenmesi

2.8.1. HESSH Polimerindeki Aktif –SH Miktarının Belirlenmesi

Tiyollenmiş örneklerdeki aktif –SH miktarı (6,35 mmol –SH/g HESSH), HESSH polimerinin Ag^+ iyonları ile verdiği reaksiyon kullanılarak (Volhard metodu) ile bulunmuştur. Reaksiyonda teorik olarak gereken Ag(II) iyonlarının mol fazlası reaksiyon ortamına eklenmiş ve 2 gün ışık görmeyen koşullarda bekletilen örnekler, adsorpsiyon sonrası artan Ag(II) miktarı potasyum tiyosiyanat (KSCN) ile titre edilerek belirlenmiştir. Eklenen ve geriye kalan Ag(II) iyonlarının mol farkından polimerdeki mmol –SH/g-HESSH oranı hesaplanmıştır. Bu çalışmada iletkenlik ölçümüne dayalı titrasyon yapılmış ve çalışmaya örnek grafik Şekil 3.10'da verilmiştir. Dört deney sonucunda aktif –SH miktarı 6,35 mmol –SH/g HESSH olarak bulunmuştur. Teorik olarak aktif –SH miktarı yaklaşık 7,0 mmol –SH/g HESSH olması gerekmektedir. Dominigues ve arkadaşları gümüş iyonları ile yaptıkları çalışmada tiyollenmiş-polivinil alkolün tişol oranını 3,5 mmol/g polimer olarak belirlemiştir. HESSH ile Ag^+ iyonları arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibidir [55].



2.8.2. ICP-MS Analizi

Arsenik, civa, bakır, kurşun ve kadmiyum çalışmalarında İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanılmıştır. Thermo FISCHER marka X Serisi 2 model, Perfloro alkoksi konsantrik sisleştirci (Meinhard Associates), kuartz siklonik püskürtme haznesi, kuartz enjektör tüp (2 mm iç çap), kuvars torç ve oto-örnekleyiciden oluşan Spektrometre (Thermo Scientific Marka XSERIES 2 model) cihazı kullanılmıştır. As(V) analizinde 0,1; 1,0; 5,0; 10; 50 ve 100 ppb kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) analizinde 1,0; 5,0; 10; 50 ve 100 ppb kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Hg(II) 0,5; 1,0; 1,5 ve 2,0 ppb kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon çözeltileri %1 (V/V) HNO₃ içerecek şekilde seyreltilmiştir. Her kalibrasyon numunesi üç tekrar ile okutularak ortalama değer alınmıştır. ICP-MS cihazında, ThermoPlasmaLab 2.6.2.337 yazılımı kullanılmıştır. ICP-MS çalışmasında kullanılan parametreler Çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. ICP-MS çalışmasında kullanılan parametreler.

Plazma gücü	1400 W
Plazma argon akış hızı (soğutma)	13 L/dk
Argon akış hızı (yardımcı)	0.7 L/dk
Argon akış hızı (taşıyıcı)	0.94 L/dk
Sampler koni deliği (nikel)	1.1 mm
Skimmer koni deliği (nikel)	0.7 mm
Veri analizleme modu	Peak-jumping
Tarama sayısı (süpürme)	100
Dedektörde bekleme süresi	10 ms
Veri analizleme süresi	4 s
Pik başına ölçüm tekrarı	3
Analizlenen elementin izotopu	^{75}As , ^{65}Cu , ^{111}Cd , ^{208}Pb ve ^{200}Hg
Çözünürlük	Standart

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

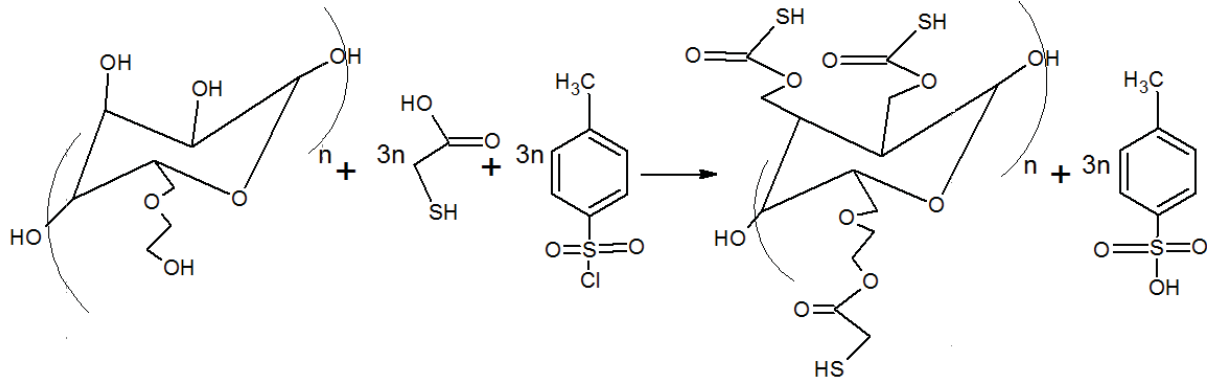
Bu çalışmada, hidroksietil-selülozun'un (HES) hidroksi yan grupları ile tiyoglikolik asidin (TGAS) karboksilik asit grupları arasında yapılan esterleşme reaksiyonu sonucu tiyol (-SH) yan grup taşıyan tiyo-hidroksietil-selüloz (HESSH) polimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen HESSH polimeri FT-IR, XPS, SEM, EDX, TGA, DSC, yüzey alanı çalışmaları (BET) ile karakterize edilmiştir. Aktif -SH grup sayısı (mmol SH/g-HESSH) Volhard metodu ile belirlenen HESSH polimer örneklerine Cu(II) ve Fe(II) iyonları tutturularak ligand değiştirici adsorban (HESSCu ve HESSFe) elde edilmiştir. HESSCu ve HESSFe örnekleri FT-IR, BET ve EDX çalışmaları ile karakterize edilip, arsenik iyonlarını uzaklaştırmasındaki etkinliği incelenmiştir. Özellikle içme sularına ve doğal kaynak sularına karışmış arseniğin daha etkin, kolay ve ekonomik olarak uzaklaştırılması için adsorban polimer geliştirilmiştir.

3.1 Spektroskopik Karakterizasyon

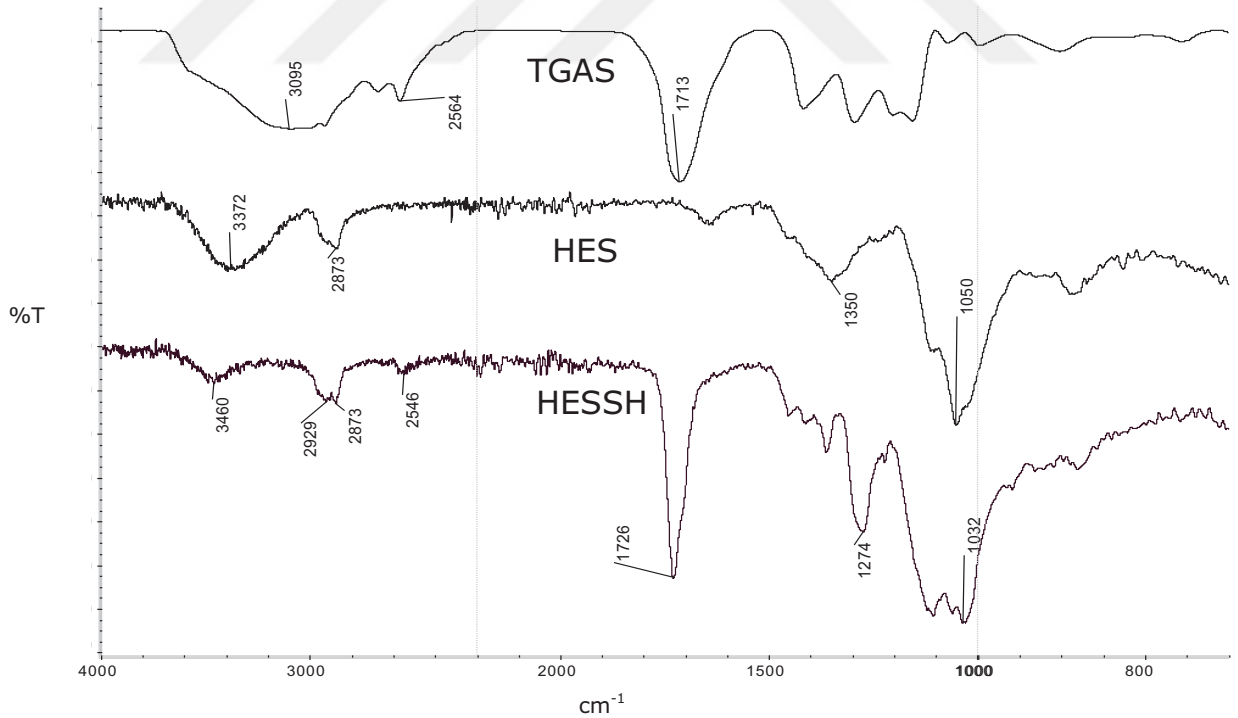
3.1.1. HESSH'ın FTIR karakterizasyonu

Hidroksietil-selülozun'un (HES) hidroksi yan grupları ile tiyoglikolik asidin karboksilik asit grupları arasında yapılan esterleşme reaksiyonu (Şekil 3.1) sonucu elde edilen HESSH örneğin FT-IR spektrumu, HES ve TGAS'nin kaydedilen FT-IR spektrumları Şekil 3.2'de verilmiştir. HES'in spektrumunda, karakteristik hidroksi (-OH) grubunun yayvan bandı 3370 cm^{-1} , alifatik hidrojen (-CH-, -CH₂-) gerilme bandı $2900\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve eterik oksijen (C-O-C) gerilme bandı 1100 cm^{-1} de gözlenmiştir. TGAS'nin karakteristik karboksilik asit grubunun asidik hidroksi grubu $3500\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ arasında yayvan olarak ve karbonil bandı da 1713 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. TGAS'nin tiyol -SH grubu 2550 cm^{-1} de zayıf bir band olarak gözlenmiştir. HESSH polimerinin FT-IR spektrumunda gözlenen 1734 cm^{-1} ester karbonili ve 2554 cm^{-1} tiyol -SH grubunun bandı sentezin gerçekleştiğini

göstermektedir. HES'un hidroksi grupları üzerinden gerçekleştirilen sentez sonucu elde edilen HESSH örneğinin spektrumunda 3400 cm^{-1} 'de reaksiyona girmeyen hidroksi gruplarının bandı gözlenmiştir. Bu bandın, HESSH'nin hidrofilik yapısındaki sudan da kaynaklandığı düşünülebilir. Çünkü TGA analizinde $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında ağırlık kaybı gözlenmiştir. HESSH sentezinin gerçekleştiğini kanıtlayan diğer bir band da 1270 cm^{-1} ester grubuna ait banttır.

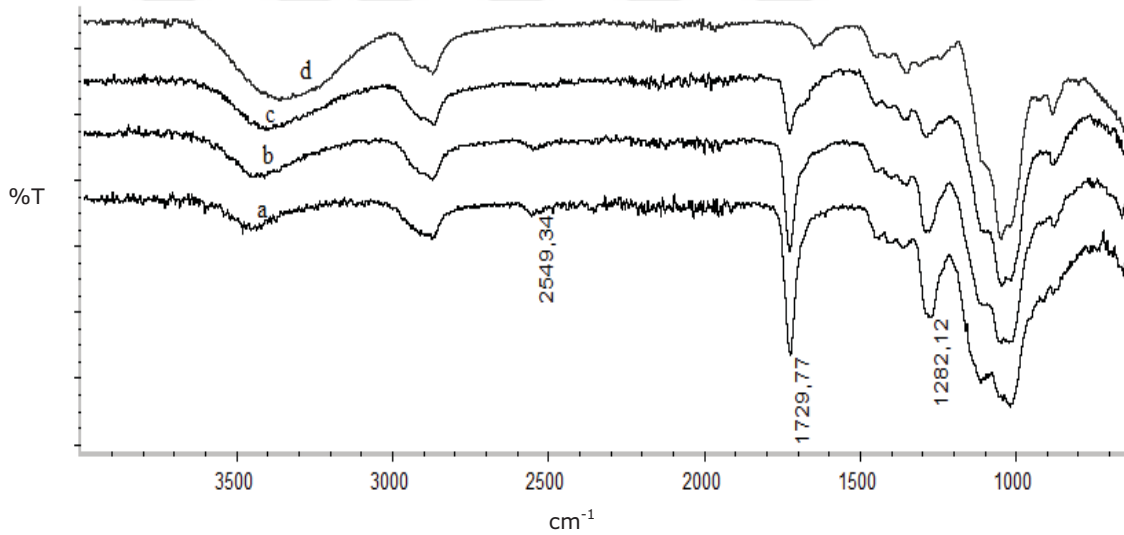


Şekil 3.1. HESSH sentez reaksiyonu.



Şekil 3.2. TGA, HES ve HESSH'nin FT-IR spektrumları.

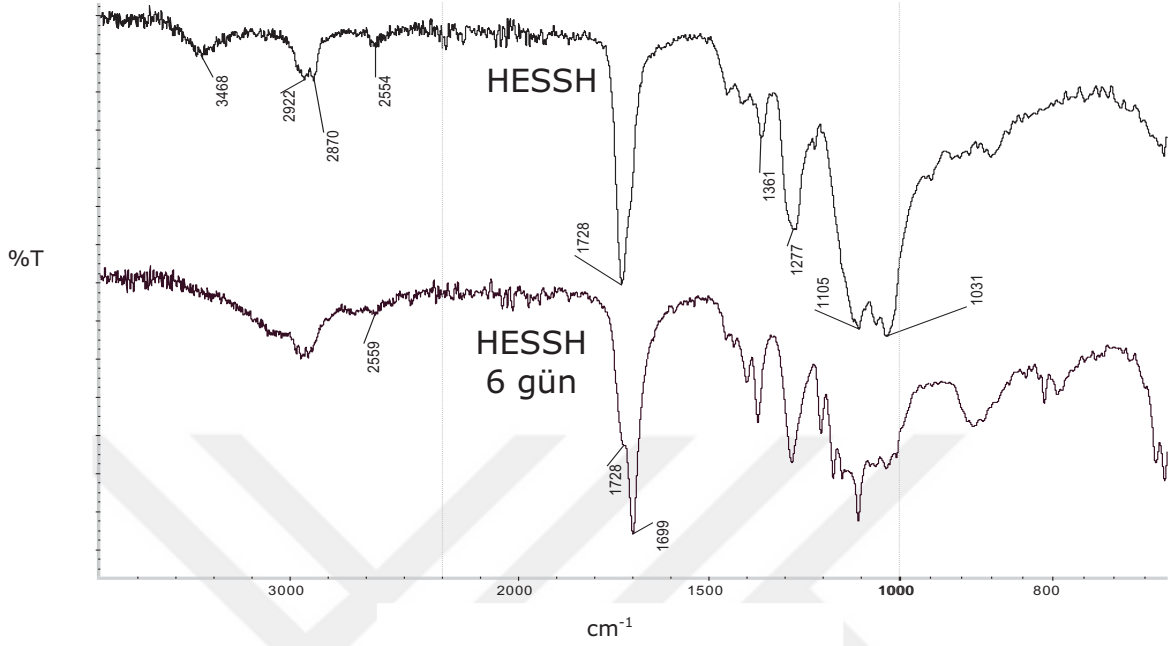
Hidroksietiliselülozun tiyollenmesinde reaksiyon süresini belirlemek için 6, 12, 24 saat zaman aralıklarında örnek alınarak FTIR spektrumları kaydedilmiş ve Şekil 3.3.'de verilmiştir. Spektrumlarda görüldüğü gibi HES polimerinin hidroksi grubu üzerinden yürüyen esterleşme reaksiyonu sonucu yapıya tiyol (-SH) yan grupları takılmaktadır. Bu grubun takıldığı 1729 cm^{-1} karbonil bandının oluşması ve reaksiyon süresi arttıkça artması ile belirlenmiştir. Ayrıca, 2550 cm^{-1} -SH bandının gözlenmesi yapıda tiyol grubunun olduğunu göstermektedir [51]. Hidroksietiliselüloz polimerinin FTIR spektrumunda gözlenen hidroksi (-OH) gruplarının 3400 cm^{-1} yayvan bandının tiyolleme sonrası azalması tiyollemenin gerçekleştiğini desteklemektedir. Bu çalışma sonucu maksimum tiyolleme süresinin en az 24 saat olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.3. Tiyollemede değişik sürelerde alınan HESSH örneklerin a) 24, b) 12, c) 6 Saat ve d) HES'in FTIR spektrumları.

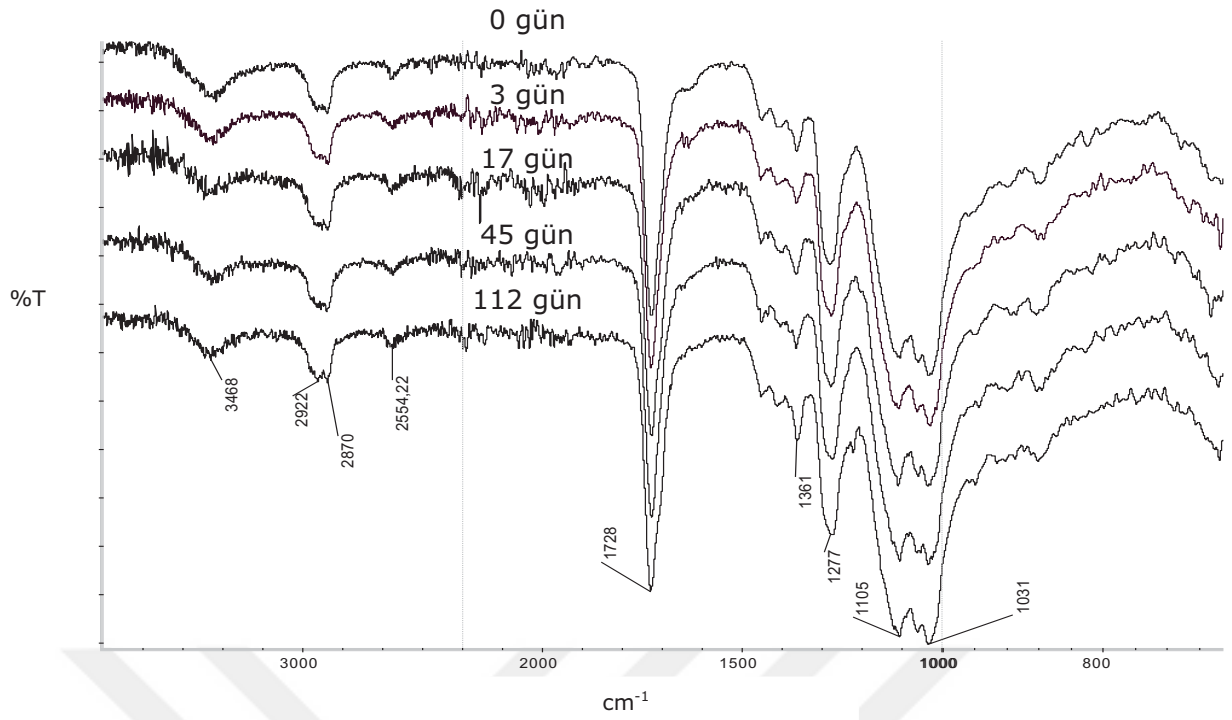
Tiyol yan grupları havada bulunan geçiş metalleri ile kolayca oksidasyona uğrayıp disülfür bağı oluşturabilmektedir [77]. Sentezlenen HESSH 6 gün laboratuvar koşullarında bekletildikten sonra FT-IR ile analiz edilmiştir. Laboratuvar koşullarında beklemiş HESSH'nin disülfür oluşumu ile oksidasyona uğradığı ve FT-IR spektrumunun (Şekil 3.4) 2554 cm^{-1} deki dalga sayısında -SH gerilme titreşim bandının azalması

ile gözlemlenmiş, dolayısıyla sentezlenen HESSH'nin aktivitesi düşmüştür.



Şekil 3.4. Yeni sentezlenen HESSH ve laboratuvar koşullarında 6 gün bekletilen HESSH örneğin FT-IR spektrumları.

Sentezlenen HESSH'nin oksidasyonunu engellemek ve oluşacak disülfür bağları ile hedeflenen adsorbanın aktivitesinin azalmaması için, HESSH -15°C de azot atmosferinde buzdolabında bekletilmiş, 0, 3, 17, 45 ve 112 gün sonra kaydedilen FT-IR spektrumlarında (Şekil 3.5) herhangi bir bozunma olmadığı ve HESSH kararlılığının devam ettiği gözlemlenmiştir. Spektrumlarda 1728 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) gerilme bandında, 2554 cm^{-1} deki dalga sayısında $-\text{SH}$ gerilme titreşim bandı ve 3468 cm^{-1} hidroksi (OH) gerilme bandında bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir [51].



Şekil 3.5. Azot atmosferinde -15 °C sıcaklıkta buzdolabında bekletilmiş HESSH'nin 0, 3, 17, 45 ve 112 gün sonra kaydedilen FTIR spektrumları.

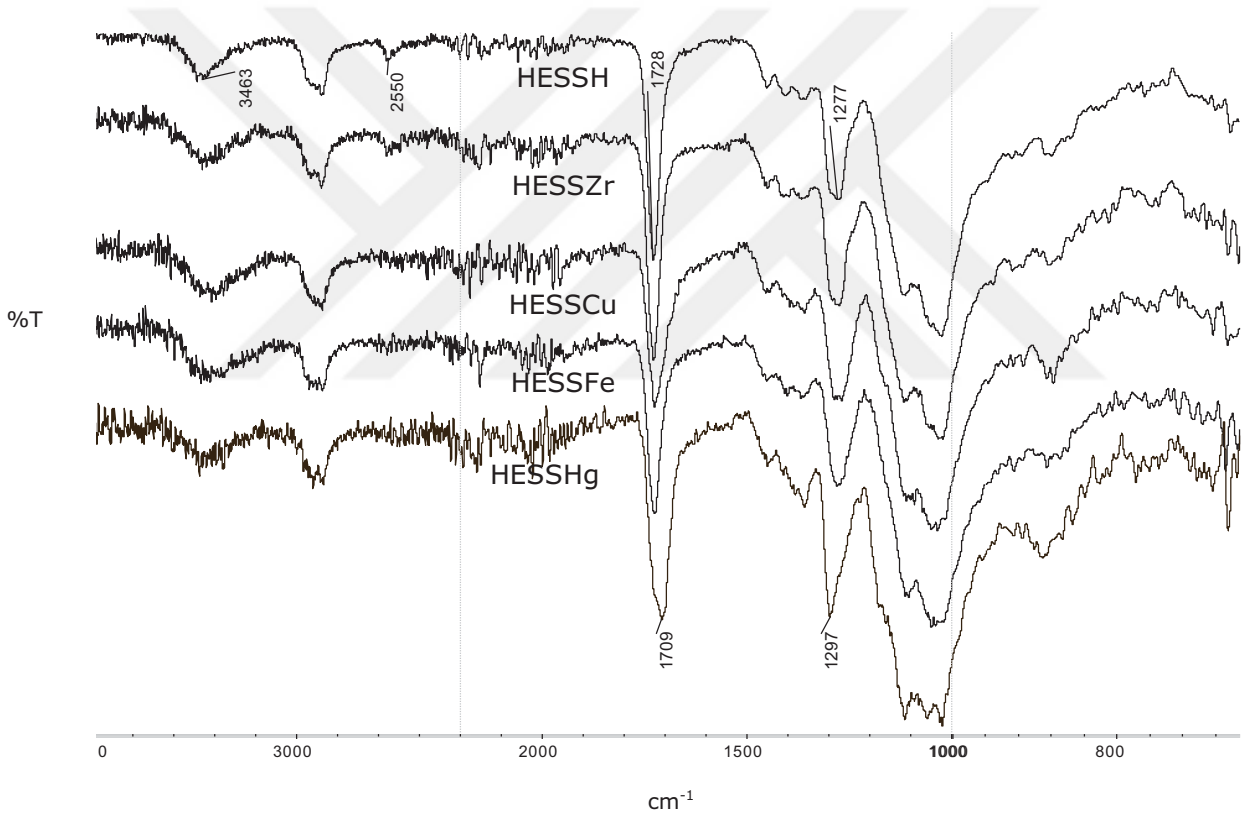
3.1.2. HESSCu ve HESSFe Polimerik Adsorbentin FT-IR Karakterizasyonu

Dimetilasetamid (DMAAm) çözücüsünde şişirilerek Cu(II), Fe(II), Zr(IV) ve Hg(II) tutturulmuş adsorbanların (HESSCu, HESSFe, HESSZr ve HESSHg) FT-IR spektrumları kaydedilerek Şekil 3.6'da verilmiştir. Şekil 3.7'de verilen reaksiyon sonucu tiyol (-SH) grupları üzerinden yürüyen adsorbent-metal iyonu etkileşimi FT-IR spektrumları incelenerek değerlendirilmiştir.

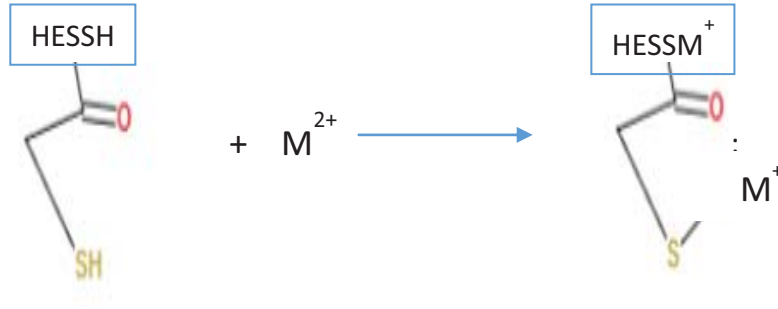
HESSH polimerinin FT-IR spektrumunda gözlenen 1728 cm^{-1} ester karbonili ve 2554 cm^{-1} tiyol (-SH) grubunun bandı metal iyonlarının adsorpsiyonu sonucu en çok değişen bantlardır. HESSCu, HESSFe ve HESSHg örneklerinin FT-IR spektrumlarında 2554 cm^{-1} tiyol (-SH) grubunun bandı iyonik adsorpsiyon sonucu kaybolmuştur. Tüm HESSM⁺ örneklerin 3460 cm^{-1} hidroksi (-OH) bandında genişleme ve şiddet artışı gözlenmiştir. Özellikle HESSHg örneğin spetrumunda -SH pikinin

kaybolması iyonik etkileşimi gösterdiği gibi, 1728 cm^{-1} karbonil bandının 1709 cm^{-1} değerine kayması ve 1277 cm^{-1} deki ester OC-O gerilme bandının 1297 cm^{-1} değerine kayması metal iyonu ile karbonil grubunun koordinasyon bağlanması ($\text{M}\dots\text{O}=\text{C}$) yaptığını göstermektedir. HESSZr örneğin spektrumunda değişim çok az olmuştur.

Bu sonuçlar HESSM^+ ligand değiştirici örneklerin sentezlendiğini gösterdiği gibi, HESSH polimerlerin bazı metal iyonlarının adsorpsiyonu çalışılarak zenginleştirilebileceğini veya atık/kirli sulardan uzaklaştırılabileceğini göstermektedir.



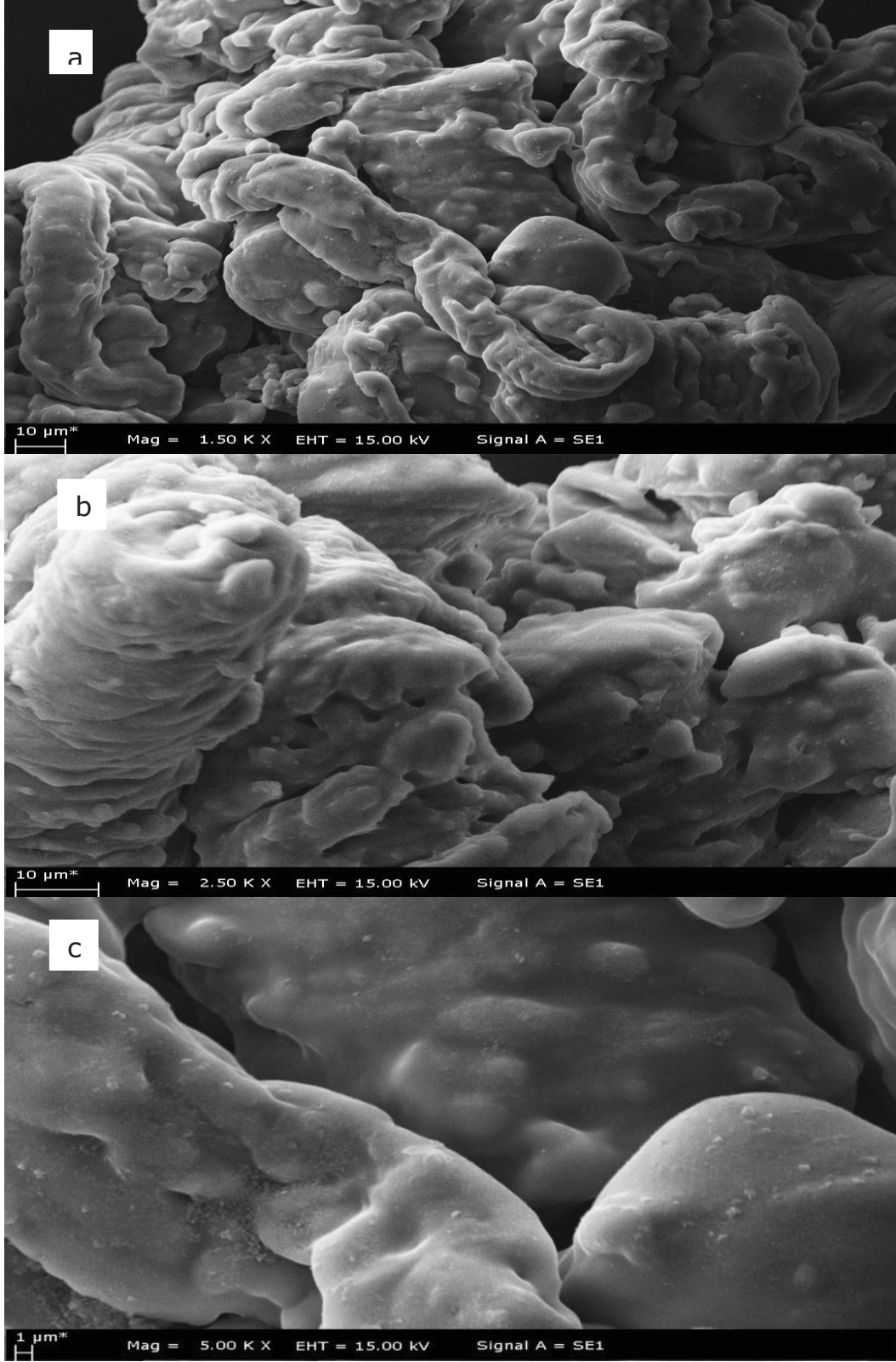
Şekil 3.6. HESSCu, HESSFe, HESSZr ve HESSHg örneklerin FT-IR spektrumları.



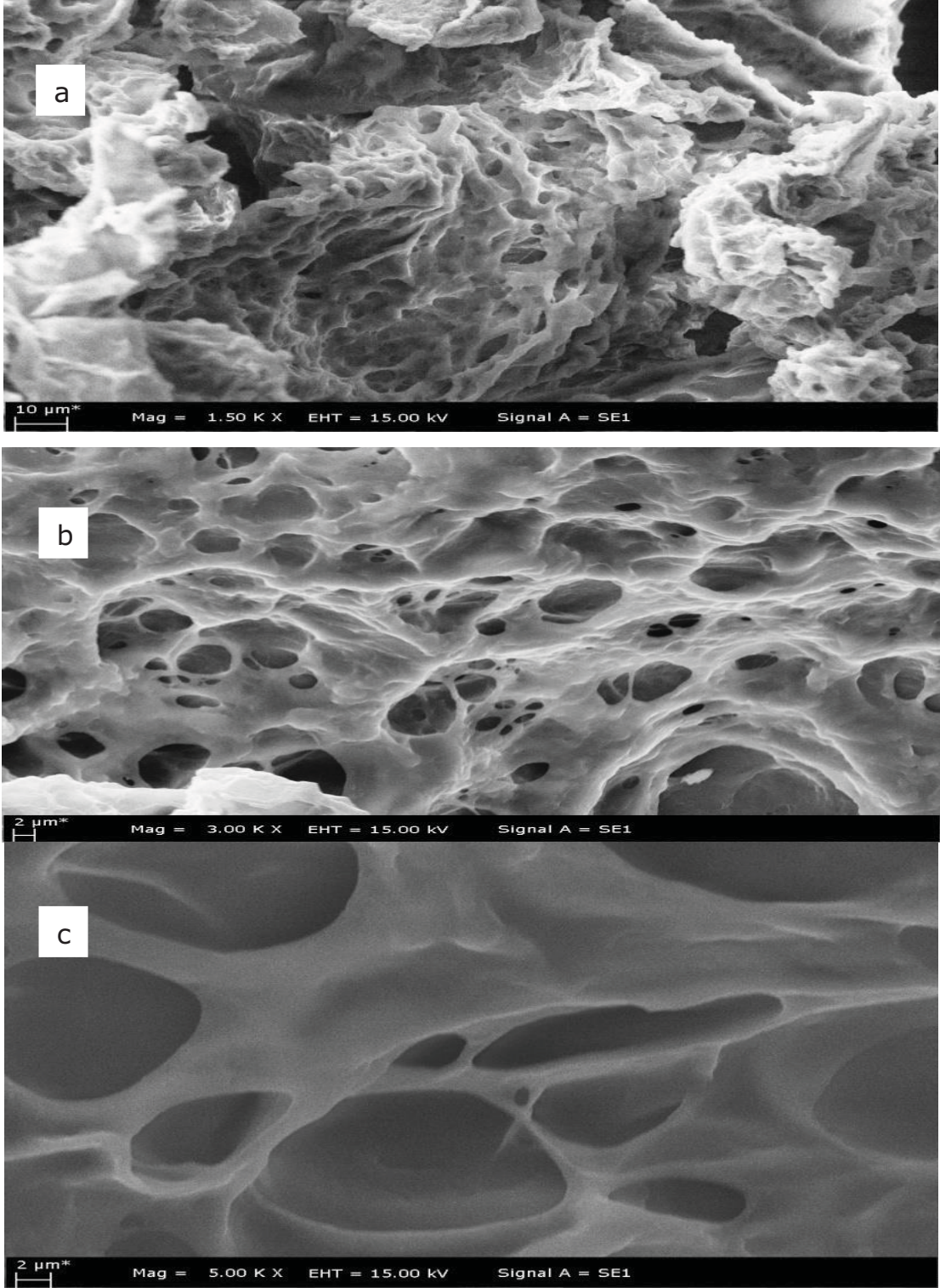
Şekil 3.7. HESSH ve metal iyonları arasında önerilen etkileşim mekanizması.

3.1.3. HES ve HESSH'in SEM Analizi

HES ve HESSH polimerlerinin SEM görüntüleri kaydedilerek yoğun ve kimyasal modifikasyon sonucu yüzey yapılarında bozunmanın olup olmadığı incelenmiştir (Şekil 3.8. ve Şekil 3.9.). HES ve HESSH polimerlerinin 1500X, 3000X, 5000X görüntüleri kıyaslandığında, HES'in yüzeyinde herhangi bir poroziteye rastlanmamış ve amorf bir çökelek olduğu gözlenmiştir. HESSH'in 2 μm ölçekteki yapılan analizinde yapının süngerimsi bir yapıya benzediği yani sentezlenen HESSH'in gözenekli yapıya dönüştüğü belirlenmiştir. Ancak bu yapı net ve tek düze bir gözenek dağılımına sahip değildir. HESSH'in gözenek genişlikleri 1-2 μm - 10-20 μm aralığında değişkenlik göstermektedir. HESSH'in bu farklı boyutlara sahip gözenekli yapıları geniş bir dağılım göstermiştir. Porozitenin artması ve gözenek oluşumu polimerin yüzey alanının genişlediğini göstermektedir. Sentezlenen polimerin yüzey alanındaki aktif -SH gruplarının arsenik ile daha kolay etkileşime gireceği ileri sürülebilir [76].



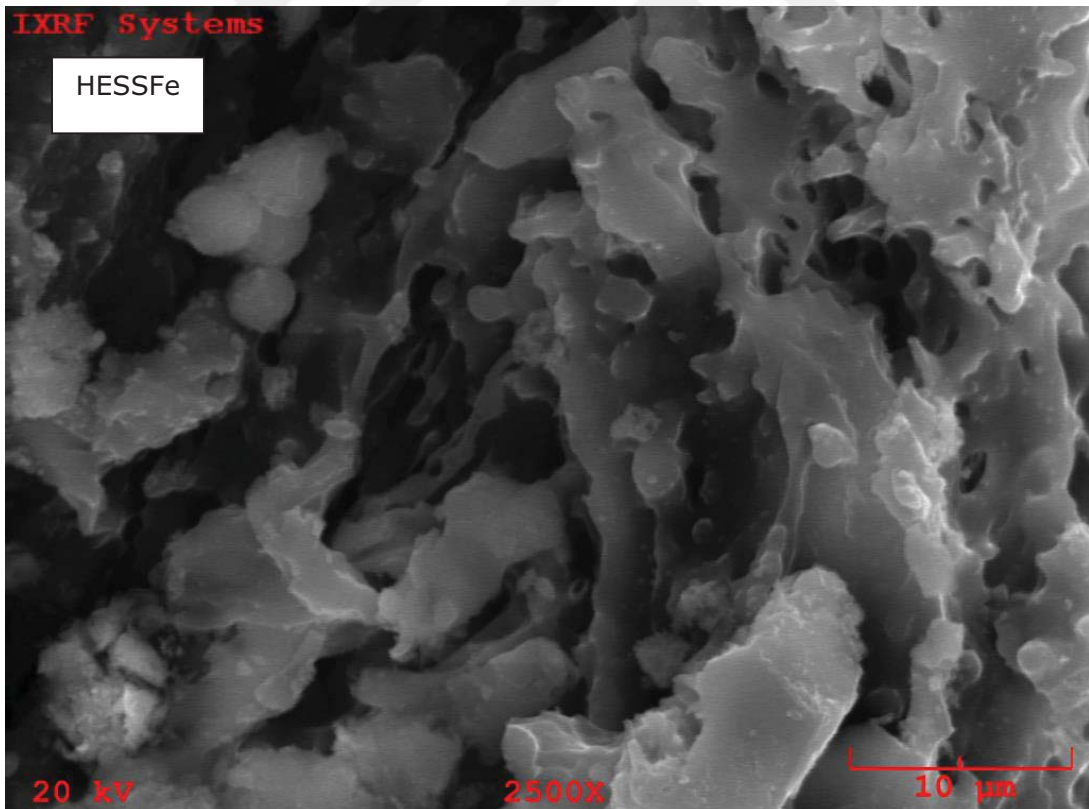
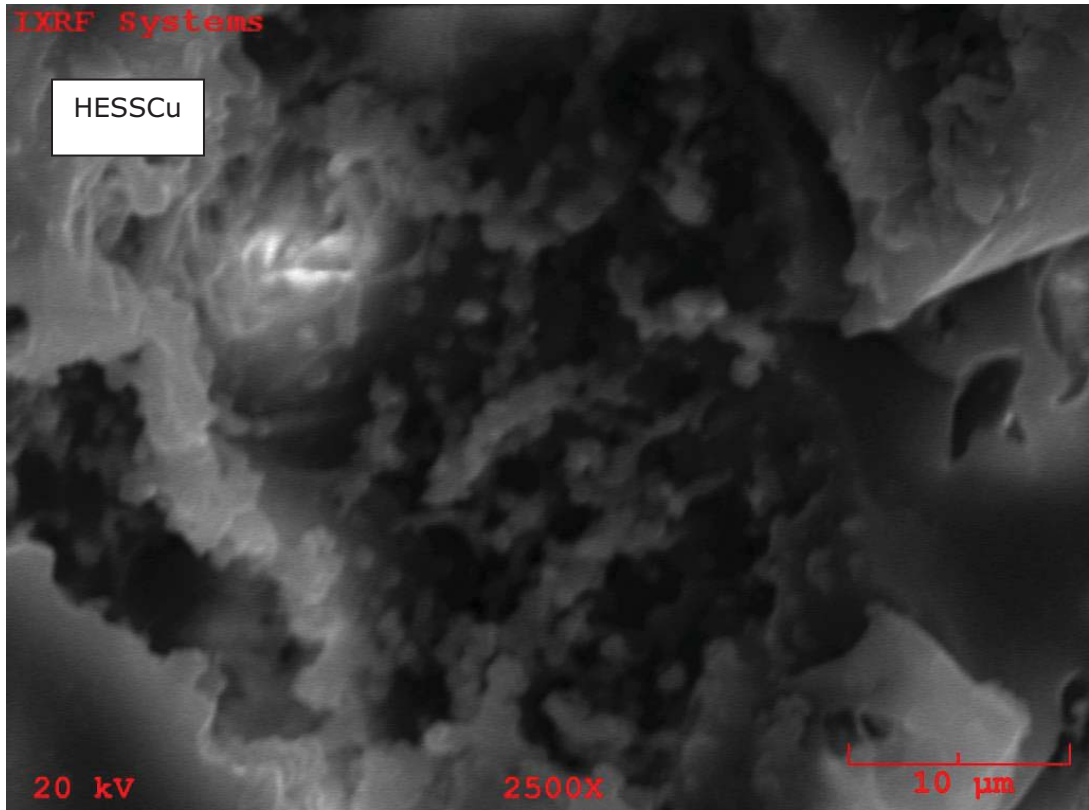
Şekil 3.8. HES'in a) 1500X b) 2500X c) 5000X büyütme ölçekli SEM görüntüleri.



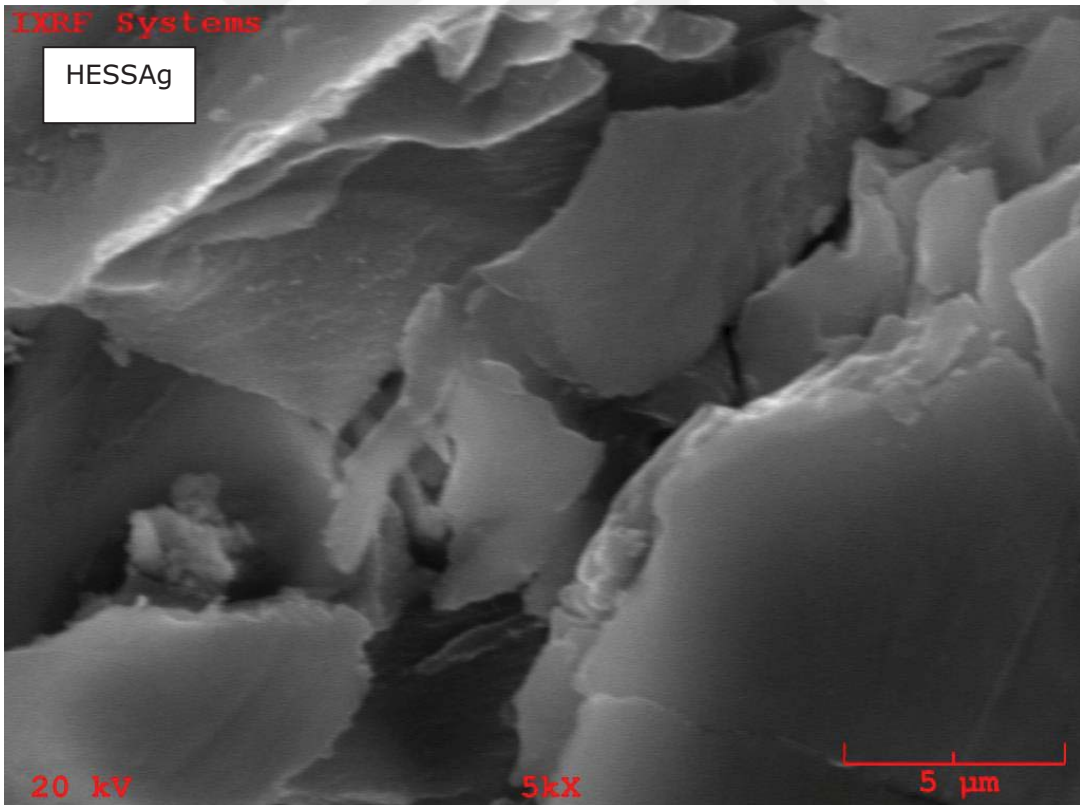
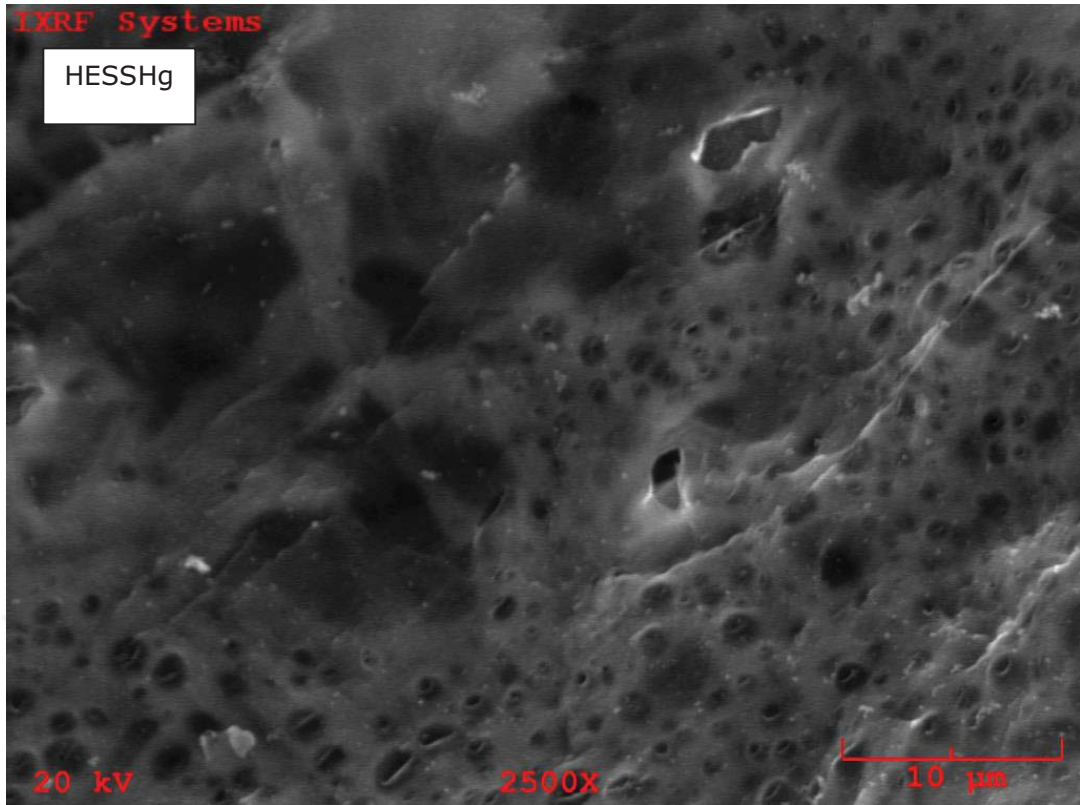
Şekil 3.9. HESSH'in a) 1500X b) 3000X c) 5000X büyütme ölçekli SEM görüntüleri.

3.1.4. HESSCu, HESSFe, HESSHg ve HESSAg Örneklerinin SEM Analizleri

HESSCu, HESSFe, HESSHg ve HESSAg örneklerinin X2500 değerinde büyütülmüş SEM görüntüleri kaydedilerek şekilsel özellikleri değerlendirilmiştir (Şekil 3.10 ve Şekil 3.11). HESSCu ve HESSFe örneklerin şekilsel net tanımlanamayacak amorf bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. HESSHg örneği ince film ve gözenekli yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. HESSAg örneğin görüntüsü 5000X büyütmede verilmiş ve plaka yapısında olduğu belirlenmiştir. Morfolojik farklılıkların gözlemlendiği bu sonuçlar HESSH polimerinin farklı iyonlar ile farklı şekilsel özellikler verdiği gözlenmiştir. Fakat, sonuçların tekrarlanarak veya literatür destekli bir değerlendirmesi konumuz dışında olduğu için henüz çalışılmamıştır. SEM kaydı yapılırken kaydedilen EDX sonuçları çalışmalarımıza daha iyi katkılar sağlamıştır.



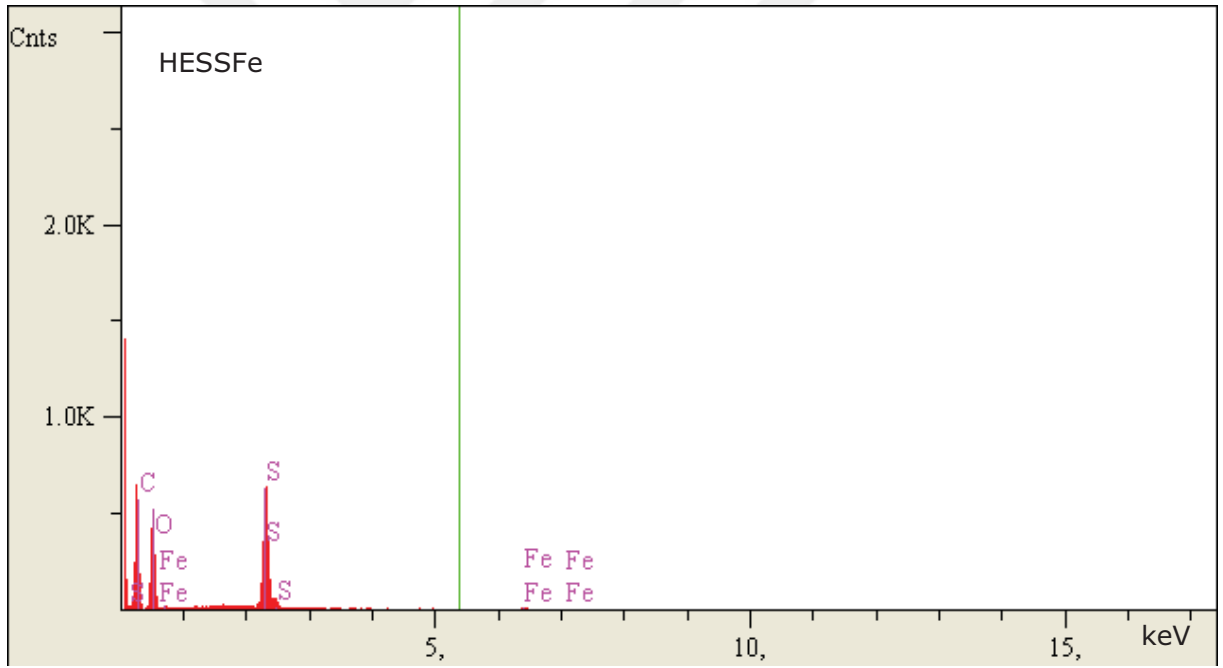
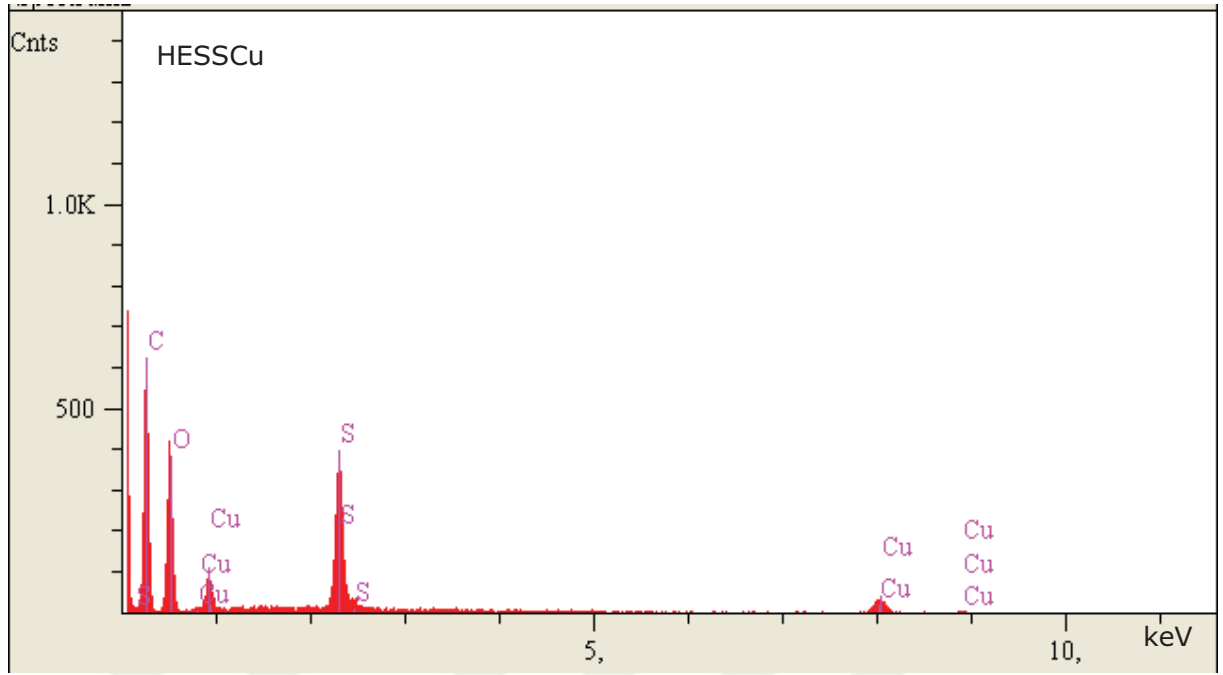
Şekil 3.10. HESSCu ve HESSFe SEM görüntüleri.



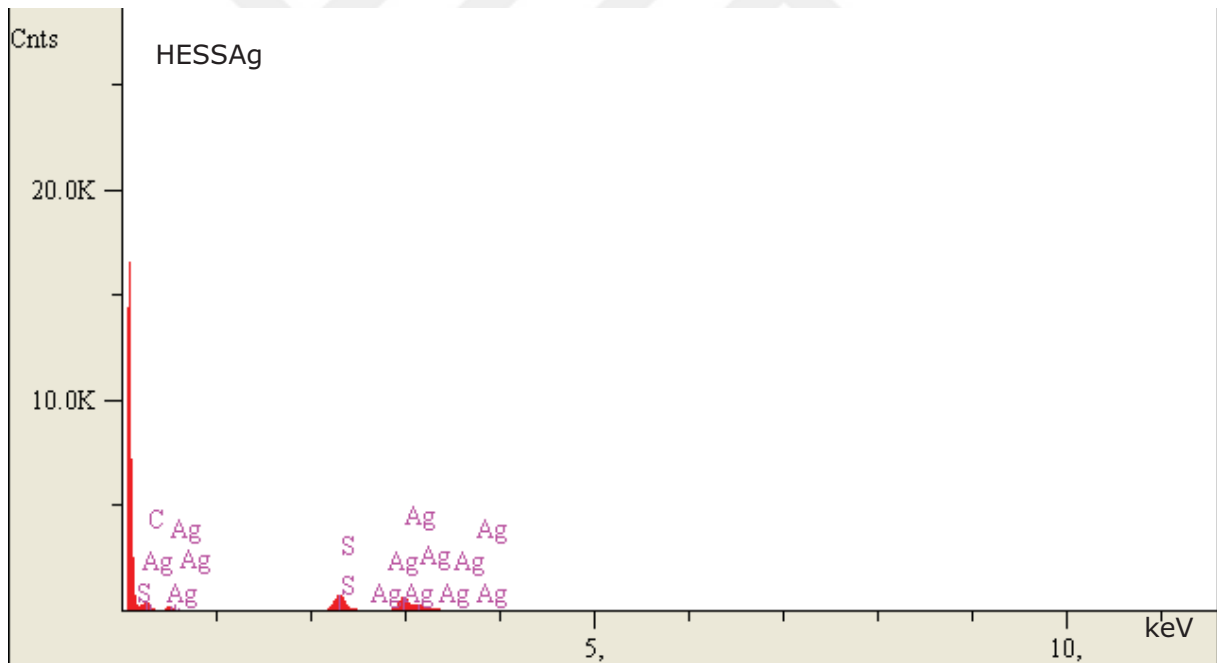
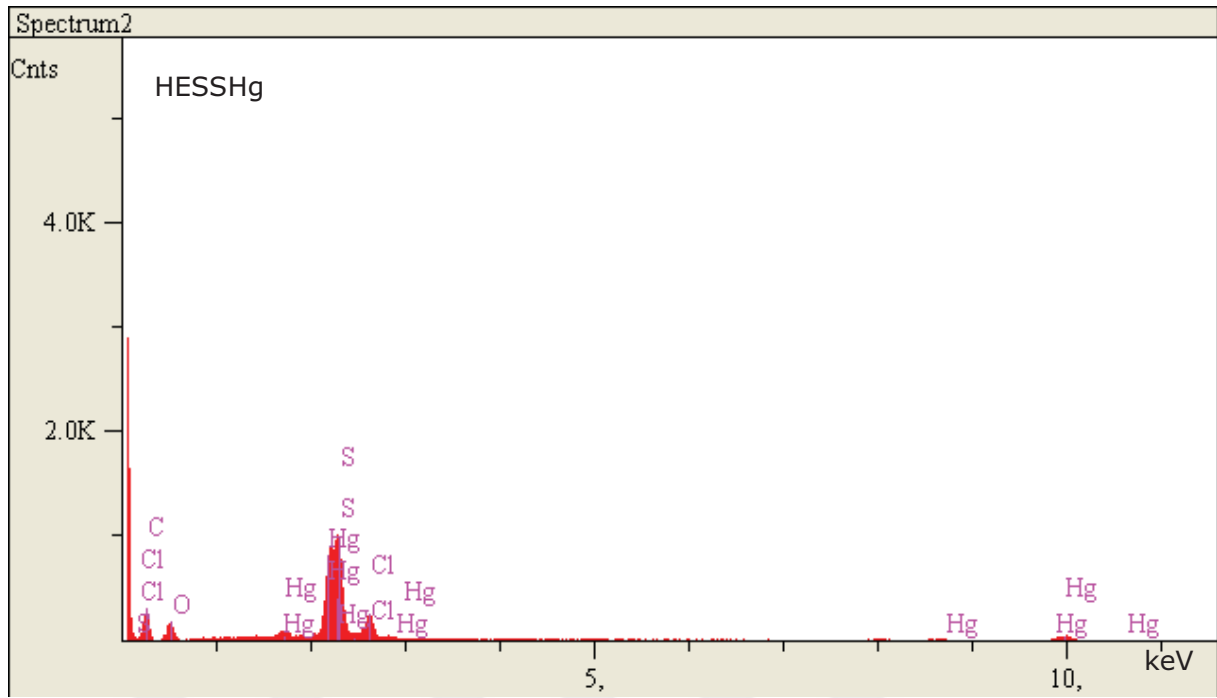
Şekil 3.11. HESSHg ve HESSAg SEM görüntüleri.

3.1.5. HESSCu, HESSFe, HESSHg ve HESSAg Örneklerinin EDX Analizleri

HESSCu, HESSFe, HESSHg ve HESSAg örneklerinin EDX spektrumları kaydedilerek elementel içerikleri açısından değerlendirilmiştir. Örneklerin EDX spektrumlarında adsorplanmış metal iyonlarının karakteristik pikleri gözlenmiştir. Sadece HESSFe örneğinin spektrumunda Fe iyonlarının şiddeti düşük gözlenmiştir. EDX analizi ile elde edilmiş HESSM polimerlerinin element bileşimi Çizelge 3.12 ve Şekil 3.13'de verilmiştir. HESSCu örneğinin S/Cu atom yüzdesi oranı 4,108/1,112; HESSFe örneğinin S/Fe atom yüzdesi oranı 4,950/0,235; HESSHg örneğinin S/Hg atom yüzdesi oranı 11,043/3,752; HESSAg örneğinin S/Ag atom yüzdesi oranı 14,026/14,192 olarak bulunmuştur. Arsenik adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılacak olan HESSCu ve HESSFe adsorbent polimerlerin atom oranına göre Cu(II) iyonları yüklenmiş olan adsorbentin daha çok arsenik adsorplayacağı beklenebilir. HESSH polimerlerin sentezinde tiyol grubu miktarının belirlenmesinde Ag(I) adsorpsiyonu yöntemini kullanmıştık. Bu yöntemde adsorplanan Ag(I) iyonlarının mol sayısının -SH grup sayısını verdiğini önermiştik. Bu yaklaşımın doğru olduğunu HESSAg örneğini EDX sonuçları kanıtlamıştır. HESSAg örneğinin 14,026/14,192 olan S/Ag atom oranı adsorpsiyonun 1/1 oranında olduğunu göstermiştir. İki yüklü metal iyonlarında (Cu^{2+} , Fe^{2+} ve Hg^{2+}) S/M oranının düşük çıkması; HESSH polimerine kimyasal olarak tiyol grubuna bağlanan iki yüklü metal iyonunun polimer zincirini pozitif yapması ve elektrostatik itme nedeniyle daha fazla metal iyonunun yapıya girmesini engellemesi olarak düşünülebilir.



Şekil 3.12. HESSCu ve HESSFe EDX spektrumları.



Şekil 3.13. HESSHg ve HESSAg EDX spektrumları.

Çizelge 3.1. EDX analizi ile elde edilmiş HESSCu polimerinin element bileşimi.

Element	Hat	Yoğunluk (c/s)	Atomik Yüzde %	Konsantrasyon	Yüzde Birim	
C	Ka	27,80	53,75± 1,05	42,91	wt. %	
O	Ka	28,18	41,02±1,06	43,63	wt. %	
S	Ka	38,55	4,10±1,24	8,77	wt. %	
Cu	Ka	5,13	1,13±0,45	4,69	wt. %	
			100,00	100,00	wt. %	Total

Çizelge 3.2. EDX analizi ile elde edilmiş HESSFe polimerinin element bileşimi.

Element	Hat	Yoğunluk (c/s)	Atomik Yüzde %	Konsantrasyon	Yüzde Birim	
C	Ka	37,26	53,39±1,22	43,56	wt. %	
O	Ka	39,59	41,52±1,25	45,12	wt. %	
S	Ka	69,38	4,95±1,66	10,80	wt. %	
Fe	Ka	1,38	0,14±0,23	0,52	wt. %	
			100,00	100,00	wt. %	Total

Çizelge 3.3. EDX analizi ile elde edilmiş HESSHg polimerinin element bileşimi.

Element	Hat	Yoğunluk (c/s)	Atomik Yüzde %	Konsantrasyon	Birim	
C	Ka	19,51	57,76±0,88	30,06	wt.%	
O	Ka	16,45	23,90±0,81	16,57	wt.%	
S	Ka	98,55	11,04±1,98	15,34	wt.%	
Cl	Ka	27,86	3,53±1,05	5,43	wt.%	
Hg	La	7,45	3,77±0,54	32,60	wt.%	
			100,00	100,00	wt.%	Total

Çizelge 3.4. EDX analizi ile elde edilmiş HESSAg polimerinin element bileşimi.

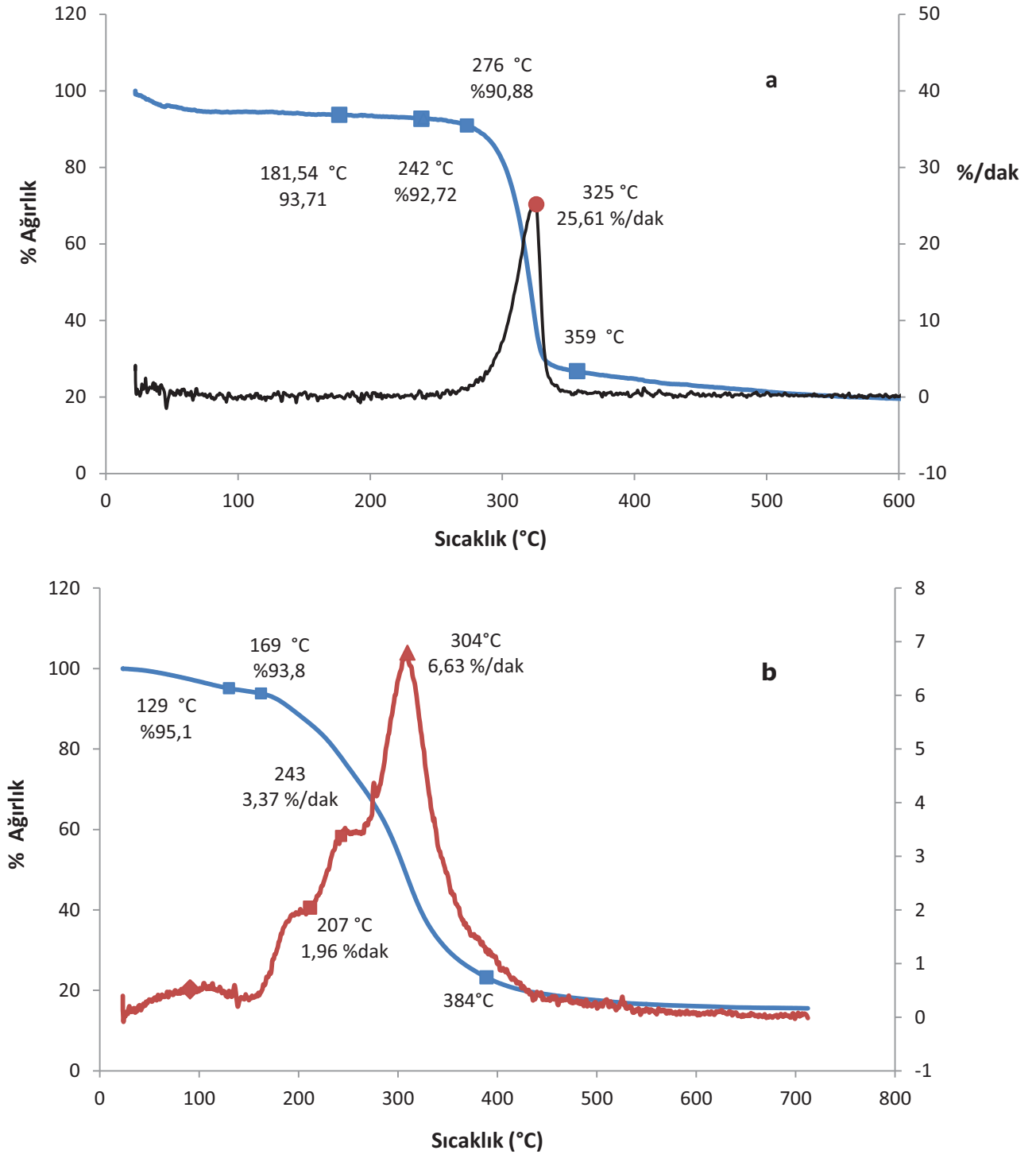
Element	Hat	Yoğunluk (c/s)	Atomik Yüzde %	Atomik oran	
C	Ka	22,17	55,49±0,94	3,40	
O	Ka	15,09	16,28±0,77	1,00	
S	Ka	93,17	14,02±1,93	0,86	
Ag	La	75,02	14,21±1,73	0,87	
			100,00		Total

3.2. Isısal Karakterizasyon

3.2.1. HES ve HESSH'in TGA Karakterizasyonu

HES ve HESSH'in ısısal kararlılığı 30-750 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızında azot atmosferinde TGA termogramları kaydedilerek belirlenmiş ve Şekil 3.14'de verilmiştir. Şekil 3.14'de HES'in bir basamaklı ısısal bozunma sonucu ağırlık kaybı veren TGA termogramı görülmektedir. Isısal bozunma 276 °C sıcaklıkta başlayıp yaklaşık %91 ağırlık kaybı vererek 359 °C sıcaklıkta sonlanmıştır. 250 °C sıcaklığın altında gerçekleşen ağırlık kaybının sentezde kullanılan uçucu reaktiflerin ve çözücülerin buharlaşarak uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [78].

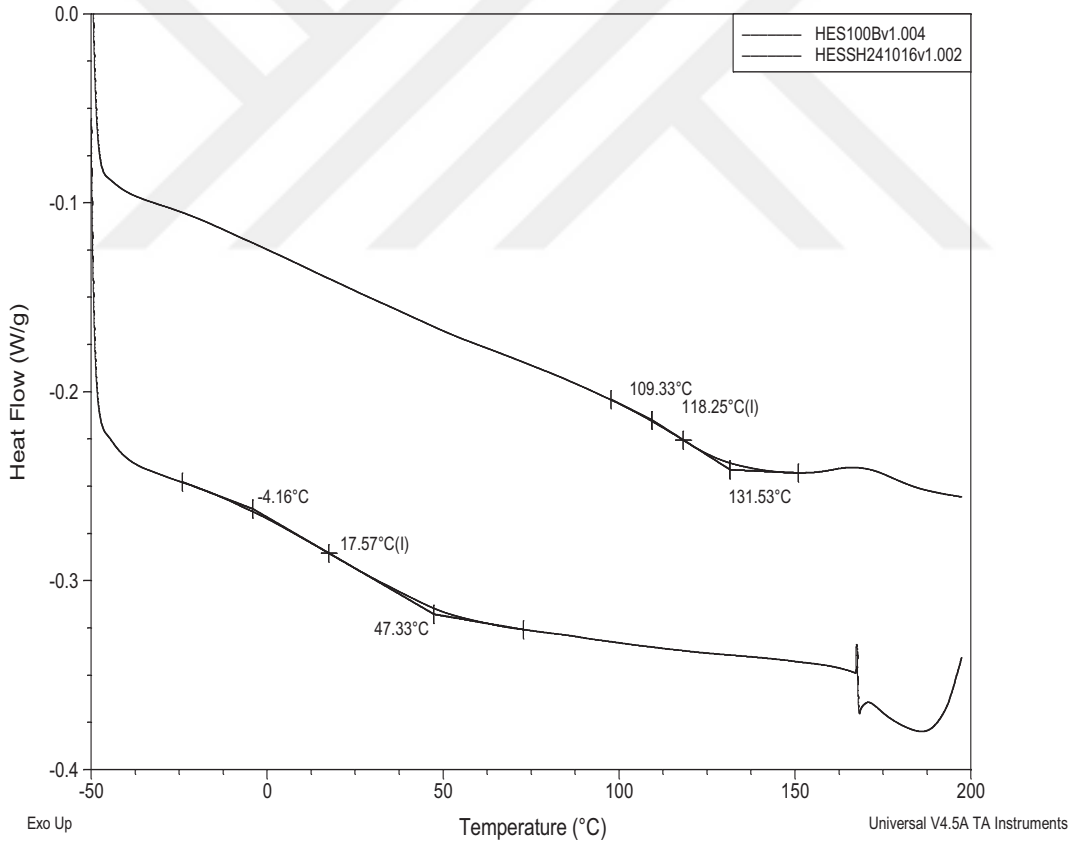
HESSH TGA-DTG termogramı incelendiğinde HESSH'in içiçe geçmiş 207 °C, 243 °C ve 304 °C de merkezi olan ve omuzlar şeklinde çıkan üç basamaklı ısısal bozunma termogramı verdiği görülmektedir. 700 °C sıcaklığa kadar sürdürülen ısıtma sonucu geriye yaklaşık %18 madde kalmıştır. HESSH TGA analizinde 100 °C civarında ağırlık kaybının HESSH'in hidrofilik yapısındaki sudan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.14. a) HES ve b) HESSH'nin TGA-DTG termogramları.

3.2.3. HES ve HESSH'in DSC Analizi

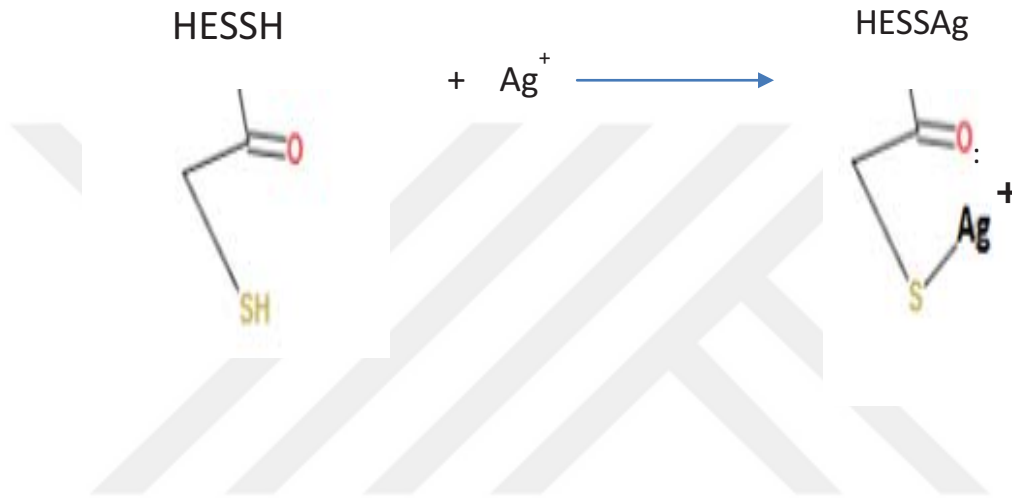
HES ve HESSH'in camısı geçiş sıcaklıkları (T_g) -50 ile 200 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dak ısıtma hızında, azot atmosferinde DSC termogramları kaydedilerek belirlenmiştir. Şekil 3.15'da verilen DSC termogramlarından polimerlerin camısı geçiş sıcaklıkları (T_g değeri) belirlenmeye çalışılmıştır. HESSH'in camısı geçiş sıcaklığı $T_{g\text{HESSH}}=17$ °C bulunmuştur. Ayrıca HES'in camısı geçiş sıcaklığı $T_{g\text{HES}}=118$ °C olarak belirlenmiştir. Bu değeri literatürde verilen değeriyle uyum göstermektedir [79].



Şekil 3.15. HES ve HESSH'in DSC analizi termogramları.

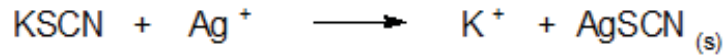
3.3. HESSH Polimerin Aktif -SH Grup Sayısının Belirlenmesi

Tiyollenmiş örneklerdeki aktif -SH gruplarının miktarını belirlemek için sentezlenmiş HESSH polimerinin -SH gruplarının gümüş iyonları ile oluşturduğu $-S^-Ag^+$ bileşik hazırlanmıştır (Şekil 3.16). HESSH'ın aktif -SH gruplarının tek yüklü Ag^+ iyonları ile birebir etkileşimi kabulü yapılmıştır. HESSH polimeri, mol sayısı bilinen Ag^+ çözeltisine atılıp tutunma çalışılmış ve



Şekil 3.16. HES-SH ile Ag^+ reaksiyonu.

çözeltide geriye kalan Ag^+ mol sayısı iletkenlik titrasyonu ile (Şekil 3.17) belirlenmiştir. İletkenlik titrasyonunda, Ag^+ iyonları ile tiyosiyonat (SCN^-) arasındaki çökme reaksiyonu oluşmaktadır.



Şekil 3.17. KSCN Ag^+ Reaksiyonu.

Başlangıç ile geriye kalan Ag^+ iyonlarının mol sayısının farkı tiyol gruplarına bağlanan Ag^+ iyonlarının mol sayısını vermiştir. Tutunan Ag^+ mmol sayısı=mmol-SH/g-HESSH olarak alınmış ve hesaplanmıştır. Dört deney sonucunda aktif -SH miktarı 6,35 mmol -SH/g HESSH olarak bulunmuştur. Teorik olarak aktif -SH miktarı yaklaşık 7,00 mmol -SH/g

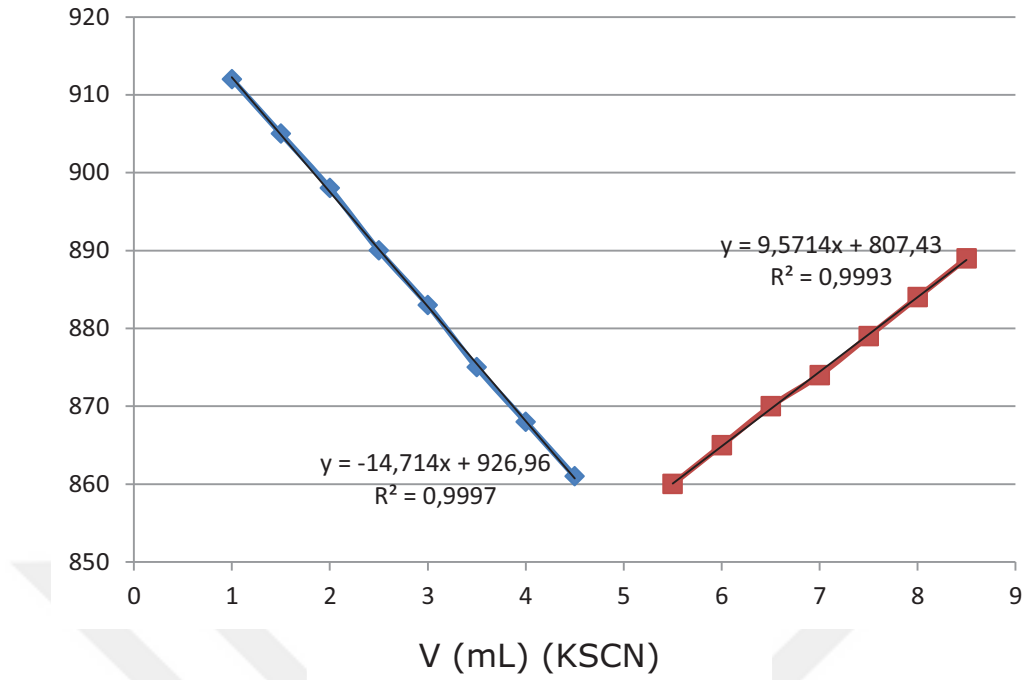
HESSH olması gerekmektedir. Bu verilere göre HESSH 91% verimlilikle sentezlenmiştir. Volhard metodu olarak bilinen Ag^+/KSCN titrasyonu birçok araştırmacı tarafından -SH miktarının belirlenmesinde kullanılmıştır [49,52].

Dominigues ve arkadaşları [55] gümüş iyonları ile yaptıkları çalışmada tiyollenmiş-polivinil alkol'ün tiyol oranını 3,5 mmol/g polimer olarak belirlemiştir. Bunun yanında literatürde selüloz türevlerinden olan kitosana tiyol uç grupları takılarak sentezlenen malzemelerde gümüş kenetlenmesiyle hesaplanan tiyol kapasiteleri 0,25 mmol/g [80], 0,038 mmol/g [69] ve 0,456 mmol/g [56] olarak belirtilmiştir.

Deni ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada hidroksietilselüloz(HES)-sisteamin konjüгатında 2,03 mmol/g serbest tiyol grupları olduğu hesaplanmıştır [68]. Gong ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada ise piring samanına tiyol uç grupları takmış ve polimer gramı başına 0.51 mmol/g serbest tiyol grupları hesaplanmıştır [73].

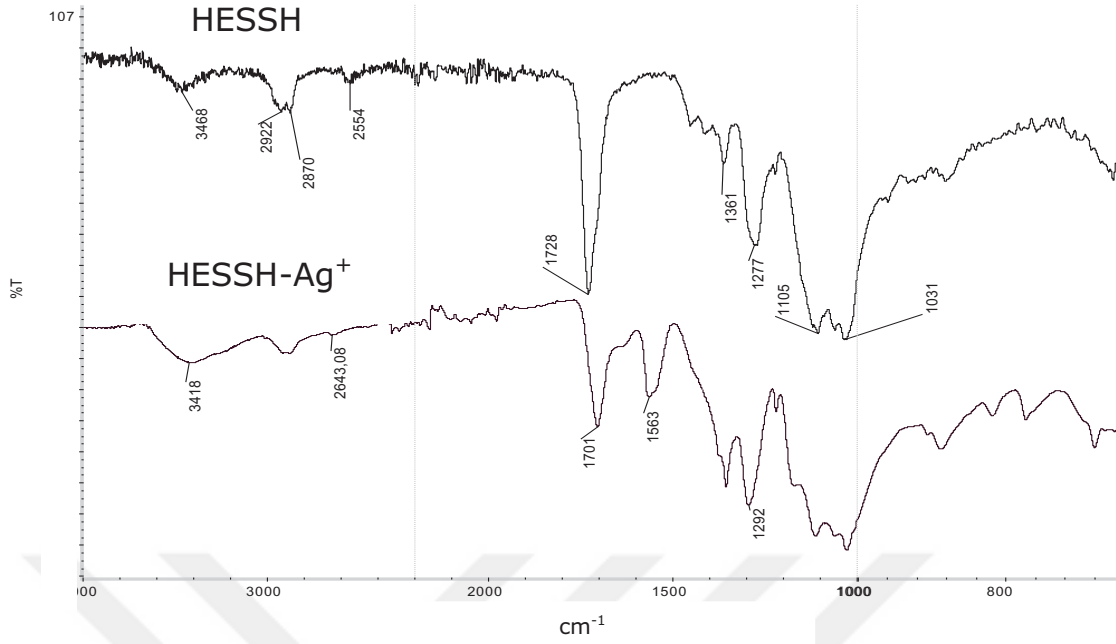
Bu tez çalışmasında %91 verimlilikle sentezlediğimiz HESSH'da aktif -SH grupları polimerin gramı başına 6,35 mmol/g (teorik 7,00 mmol/g) olarak bulunmuştur. Literatürde yapılan çalışmalarda bulunan oranlarla karşılaştırdığımızda sentezin mmol/g cinsinden oldukça başarılı olduğu görülmektedir. HESSH literatürde kullanılan tiyol uç grubu takılmış hidroksiselüloz ve türevi malzemelerden çok daha etkin kullanma alanları açacağı düşünülmektedir. Yapılan tiyol modifikasyonlarında gram başına düşen tiyol miktarlarıyla da karşılaştırdığımızda HESSH'ın literatürdeki boşluğu tamamlayacağı beklenmektedir.

İletkenlik (μs)



Şekil 3.18. $\text{KSCN}^- \text{Ag}^+$ iletkenlik titrasyon grafiği.

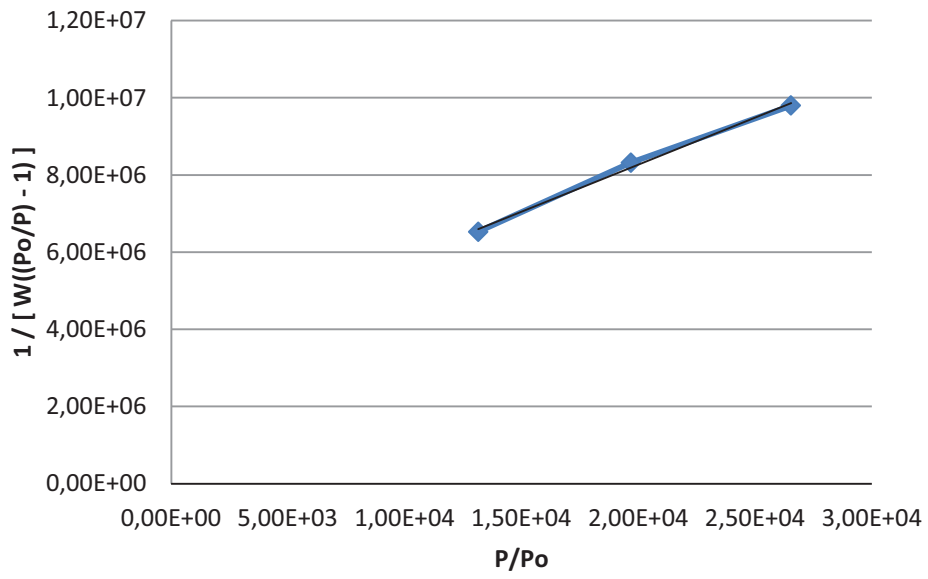
HESSH grupları ile Ag^+ iyonlarının etkileşimini açıklamak için HESSAg örneğin FT-IR spektrumu kaydedilip Şekil 3.19'de verilmiştir. Spektrumda görüldüğü gibi $\text{HES-S}^-\text{Ag}^+$ iyonik etkileşiminin oluşumu sonucu 1730 cm^{-1} deki karbonil C=O gerilme piki azalarak düşük dalga sayısına kayma göstermiştir ve 2550 cm^{-1} S-H bandı kaybolmuştur. Bu sonuç, Şekil 3.16'da verilen reaksiyonda olduğu gibi Ag^+ iyonlarının -SH ile iyonik, ester karbonili ile koordinasyon etkileşimi yaparak tutunduğu söylenebilir. Soliman ve arkadaşları (2002) silikajelin silanol (Si-OH) gruplarına esterleşme ile tiyoglikolik asit takıp, metal bağlanmasının tiyol ve karbonil kompleksleşmesi ile oluştuğunu FTIR sonuçları ile yorumlamıştır. Bu sonucu, 1660 cm^{-1} karbonil bandının 1637 cm^{-1} ve 1550 cm^{-1} dalga sayısına kayıp ikiye bölünmesiyle açıklamıştır [64].



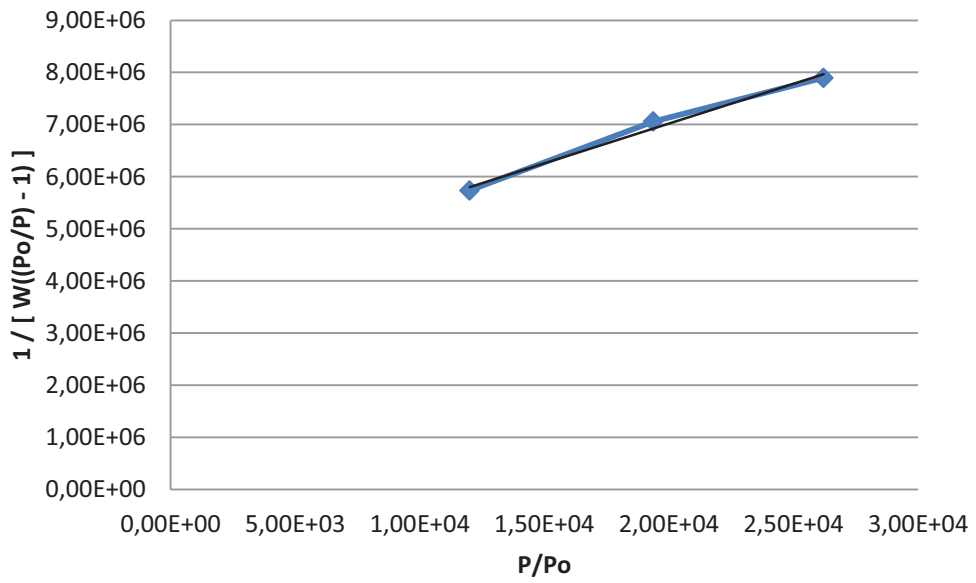
Şekil 3.19. a) HES-SH b) HESSH-Ag⁺ FTIR spektrumu.

3.4. Yüzey Alanı Belirleme

HES ve HESSH'in azot-adsorpsiyon izotermi 77 K'de kaydedilerek Şekil 3.20 ve Şekil 3.21'de verilmiştir. HES'in adsorpsiyon izotermi gözenekli olmayan adsorbanların verdiği II tip izoterm vermiştir yani çok katmanlı izotermelerde gözlenen histeri davranışı vermemiştir. HES ve HESSH'in BET doğrultularında elde edilen eğim ve kestiği nokta bağıntısında verilen eğim ve kayma ifadelerine eşitlenmiştir. Bu eşitliklerin ortak çözümünden örneklerin n_m tek tabaka kapasiteleri ve c sabitleri bulunmuştur. Her örnek için bulunan n_m tek tabaka kapasitesi bağıntısında yerine yazılarak örneklerin yüzey alanları hesaplanmıştır. Kürelerin yüzey alanı Çizelge 3.5'de verilmiştir. SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere HESSH'in porozitesi ve gözenek sayısının artmış olmasından dolayı yüzey alanını arttırdığı belirlenmiştir [76]. HES'in yüzey alanında ($1.252 \text{ m}^2/\text{g}$) tiyol modifikasyonu sonucu artış gözlenmiş ve $1.814 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanında HESSH'in sentezlendiği belirlenmiştir.



Şekil 3.20. HES'in çok noktalı BET doğrultusu.



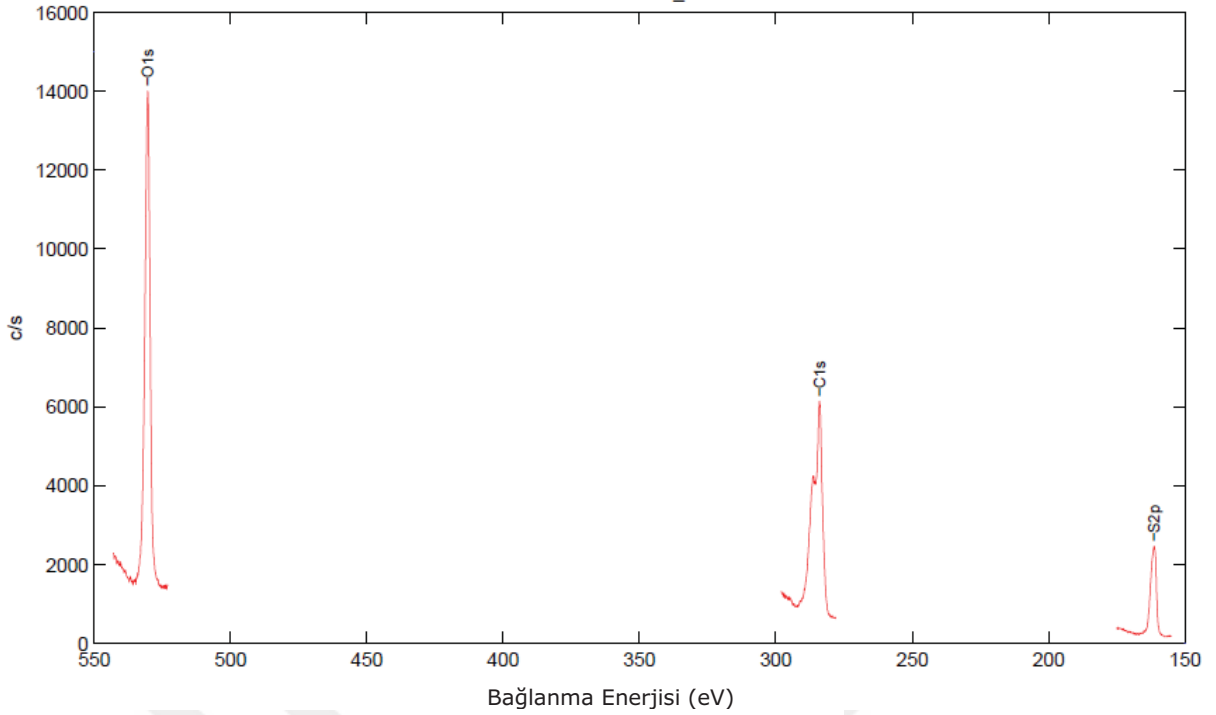
Şekil 3.21. HESSH'in çok noktalı BET doğrultusu.

Çizelge 3.5. Çok noktalı BET doğrultusu grafiğinden hesaplanan yüzey alanları.

Polimer	Yüzey alanı (m^2g^{-1})
HES	1.252 m^2/g
HESSH	1.814 m^2/g

3.5. HES'in XPS Analizi

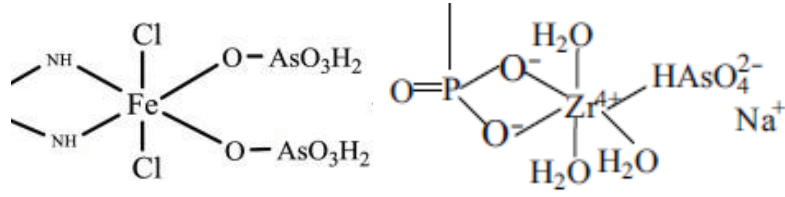
Bir yüzey analiz yöntemi olan XPS, yüzeyde bulunan atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması mantığına dayanır. Bu seviyelerden uyarılan ve fotoelektron adı verilen elektronların kinetik enerjilerinden yola çıkarak Einstein prensibince bağlanma enerjileri (binding energy) hesap edilir. Aşağıdaki spektrumda piklerin enerjileri tespit edilerek örneğin hangi atomları içerdiği bulunmuştur. Yapılan modifikasyonda HESSH'da -SH gruplarının varlığı tiyol uç gruplarındaki sülfürün karakteristik bağlanma enerjisi olan S 2p de 163,1 eV' de çıkan pikten anlaşılmaktadır (Şekil 3.22). O 1S 530.2 eV'de ve C 1S 290.3 eV' de çıkan piklerden ise HES'a ait karakteristik sinyallerdir [72,81]. HESSH'nin XPS analizi sonucu vermiş olduğu 163,1 eV' literatürdeki -SH karakteristik XPS değeriyle birebir örtüşerek sentez sonucu HESSH daki tiyol (-SH) varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 3.22. HESSH'e ait XPS spekturumu.

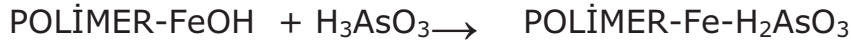
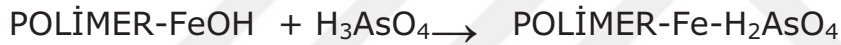
3.6. HESSCu ve HESSFe Polimerler As(V) Adsorpsiyon Çalışmaları

Amin ve fosfat yan grubu taşıyan polimerlere demir, bakır ve zirkonyum iyonları ile kimyasal adsorpsiyon oluşturulduğunda ligand değiştirici adsorbanlar elde edilebilmektedir. Klorometilstiren-divinilbenzen kopolimerinin fosfatlanması ile elde edilen ligan değiştirici polimerlere zirkonyum (Zr(IV)) adsorplandığında sulu çözeltilerden arsenik iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabileceği Awual ve grubunun yaptıkları çalışmada kanıtlamışlardır [38]. Bu çalışmada, adsorpsiyonun 8 mg As/g polimer olduğunu belirlemişlerdir. Piridin ve amin gibi Lewis bazı yan grubu taşıyan polimerlere demir iyonlarının adsorplanması sonucu elde edilen yapıların ligand değiştirici olarak davrandığı ve arsenit ve arsenat iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili olduğu gözlenmiştir [82,83,40].



Şekil 3.23. Fe ve Zr ile koordinasyonu sağlanmış fosfat ve amin.

Yaptığımız bu çalışmada, sentezlenen HESSH polimerine adsorplanan Cu(II) ve Fe(II) iyonları ile hazırlanan HESSCu ve HESSFe adsorbentlere As(V) iyonlarının adsorpsiyonu test edilmiş ve sonuçlar Çizelge 3.6'da verilmiştir. Hazırladığımız bu adsorbentlerin sulu çözeltilerde bulunan arsenat/arsenit ($\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$) ile nasıl etkileşeceği konusu üzerine mekanizma çalışması yapılmayıp sadece adsorblanabilirliği test edilmiştir. Karsoyiannis ve grubunun yaptığı çalışmada Fe(III) iyonları ile $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$ ün etkileşimi aşağıdaki reaksiyonlar ile tanımlanmıştır [82].

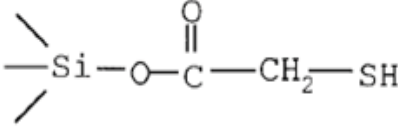
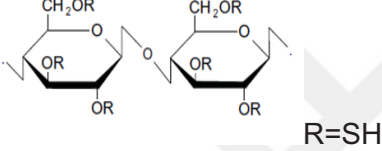
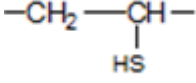


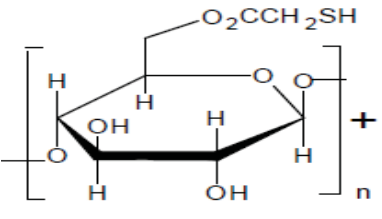
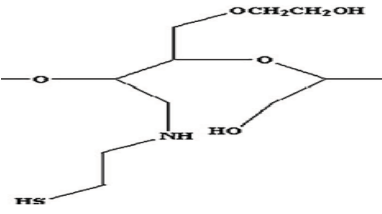
Çizelge 3.6'da görüldüğü gibi 36 ppm 20 mL As(V) çözeltisine kütlesi net olarak bilinen 5 mg HESSCu veya HESSFe adsorbenti atıldığında her iki örneğin de As(V) adsorpsiyonu yaptığı belirlenmiştir. HESSFe adsorbentinin pH 5.0-8.0 aralığında adsorbladığı arseniğin pH 5.0 ve 6.0 için sırasıyla 52,0 ve 66,8 As(mg)/g-HESSFe olduğu ve pH 7.0 ve 8.0 değerlerinde 62,5 As(mg)/g-HESSFe olduğu belirlenmiştir. HESSCu adsorbentinin pH 5-8 aralığında adsorbladığı arseniğin pH 5.0; 6.0; 7.0; 8.0 değerleri için sırasıyla 63,5; 73,5; 67,8 ve 69,2 As(mg)/g-HESSFe olduğu belirlenmiştir. 113 ppm gibi yüksek derişimlerse As(V) içeren çözeltiler ile çalışıldığında adsorpsiyon değerlerinin pH 7.0 değerinde HESSFe ve HESSCu adsorbentleri için sırasıyla 93,4; 96,7 As(mg)/g-HESSM olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.6. HESSCu, HESSFe polimerlerine As(V) iyonu adsorpsiyonu sonuçları.

Adsorbent	Ads. (mg)	Başlangıç Derişimi(As, ppm)	Denge Derişimi(As, ppm)	Çözelti Hacmi(ml)	pH	As(mg)/g- HESSMe
HESSFe	6,1	36,0	20,1	20	5.0	52,0
	5,0	36,0	19,3	20	6.0	66,8
	5,7	36,0	18,2	20	7.0	62,5
	5,3	36,0	18,7	20	8.0	65,2
HESSCu	5,2	36,0	19,5	20	5.0	63,5
	4,9	36,0	18,0	20	6.0	73,5
	5,1	36,0	18,7	20	7.0	67,8
	5,2	36,0	18,0	20	8.0	69,2
HESSFe	5,8	113,0	85,9	20	7.0	93,4
HESSCu	5,5	113,0	86,4	20	7.0	96,7

Çizelge 3.7. Tiyol taşıyan malzemelerde farklı yöntemlerle bulunan tiyol grubu miktarı.

Sentezlenmiş Polimer	Yazar	Analiz Yöntemi	Tiyol Grubu Kapasitesi (mmol/g) (mg/g)
	Soliman (2012)	Hg ⁺² Kenetlenme	0.9 29.70
	Sarti (2011)	Spektrofotometri	0.131 4.32
HES-SH	Rahmat (2011)	Ellmans Reagent	0.20 6.6
PVA-TGAs	Domingues (2002)	Ag ⁺ Kenetlenme	1.7 56.1
Ps-CH ₂ -SH	Becht (2004)	Sülfür Elementel Analiz	1.57 51.81
	Okawara (1958)	Ag ⁺ Kenetlenme	4.28 141.24
PSDVB-CH ₂ -SH	Tank (2008)	Hg ⁺ Kenetlenme	3.4 112.2

	Gong (2011)	İyodimetre	0,51 16.83
	Deni (2011)	Spektrofotometri	2,03 66.99

3.7. HESSH Polimerine Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları

Tiyol (-SH) yan grubu taşıyan polimerlere toksik ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu oldukça yaygın çalışılan bir konudur [48,55,72]. Yaptığımız bu ek çalışmada HESSH polimerine Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonu test edilmiştir ve sonuçlar Çizelge 3.8 ve 3.9'da verilmiştir. HESSH adsorbentinin pH 6.0 da 82,4 (mg)Pb/g-HESSH, 96,7 (mg)Cu/g-HESSH adsorpladığı ve Cd(II) adsorsiyonunda etkili olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 3.8. HESSH polimerine Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonu adsorpsiyonu sonuçları.

İyon	Ads. (mg)	Başlangıç Derişimi(ppm)	Denge Derişimi (ppm)	Çözelti Hacmi(ml)	pH	(mg)iyon/g-HESSH
Pb(II)	5,7	296	261,2	13,5	6	82,4
Cd(II)	5,3	93	100,1	13,5	6	-----
Cu(II)	5,6	83	42,9	13,5	6	96,7

HESSH adsorbentinin pH 2.0, 4.0, 6.0 ve 8.0 değerleri için sırasıyla 53,0; 79,4; 29,7 ve 40,5 Hg(mg)/g-HESSH adsorbladığı belirlenmiştir. İleride değişik başlangıç derişimi ve kinetik çalışmalarla sonuçların geliştirilmesi tasarlanmaktadır.

Çizelge 3.9. HESSH polimerine Hg(II) iyonu adsorpsiyonu sonuçları.

İyon	HESSH (mg)	Başlangıç Derişimi (ppm)	Denge Derişimi (ppm)	özelti Hacmi(mL)	pH	(mg)-Hg/g-HESSH
Hg(II)	5,5	36	14,4	13,5	2	53,0
	5,1	36	6,0	13,5	4	79,4
	5,0	36	25,0	13,5	6	29,7
	5,9	36	18,3	13,5	8	40,5

4. SONUÇLAR

- Bu çalışmada, hidroksietil-selülozun'un (HES) hidroksi yan grupları ile tiyoglikolik asidin (TGAS) karboksilik asit grupları arasında yapılan esterleşme reaksiyonu sonucu tiyol (-SH) yan grup taşıyan tiyo-hidroksietil-selüloz (HESSH) polimeri tek aşamada sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.
- HES'in spektrumunda, karakteristik hidroksi (-OH) grubunun yayvan bandı 3370 cm^{-1} , alifatik hidrojen (-CH-, -CH₂-) gerilme bandı $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve eterik oksijen (C-O-C) gerilme bandı 1100 cm^{-1} de gözlenmiştir. HESSH polimerinin FT-IR spektrumunda gözlenen 1734 cm^{-1} ester karbonili ve 2554 cm^{-1} tiyol -SH grubunun bandı HESSH sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.
- HES ve HESSH polimerlerinin SEM görüntüleri kaydedilerek yoğun ve kimyasal modifikasyon sonucu yüzey yapılarında bozunmanın olup olmadığı incelenmiştir. HES ve HESSH polimerlerinin 1500X, 3000X, 5000X görüntüleri kıyaslandığında, HES'in yüzeyinde herhangi bir poroziteye raslanmamış ve amorf bir çökelek olduğu gözlenmiştir. HESSH'nin $2\text{ }\mu\text{m}$ ölçekte yapılan analizinde sentezlenen HESSH'nin gözenekli yapıya dönüştüğü belirlenmiştir. Ancak bu yapı net ve tek düze bir gözenek dağılımına sahip değildir.
- HES ve HESSH polimerlerinin DSC termogramlarından HESSH'nin camsı geçiş sıcaklığı $T_{g\text{HESSH}}=17.57\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve HES'in camsı geçiş sıcaklığı $T_{g\text{HES}}=118.25\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur.
- HES'in TGA-DTG termogramı incelendiğinde bir basamaklı ısısal bozunma sonucu ağırlık kaybı veren TGA termogramı verdiği gözlemlenmektedir. Isısal bozunma $276\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta başlayıp yaklaşık

%91 ağırlık kaybı vererek 359 °C sıcaklıkta sonlanmıştır. HESSH TGA-DTG termogramı incelendiğinde HESSH'nin İççe geçmiş 207 °C, 243 °C ve 304 °C de merkezi olan ve omuzlar şeklinde çıkan üç basamaklı ısısal bozunma termogramı verdiği görülmektedir. 700 °C sıcaklığa kadar sürdürülen ısıtma sonucu geriye yaklaşık %18 madde kalmıştır.

- HESSH polimerindeki tiyol grubu miktarı, Ag^+ iyonları ile kompleksleşme oranından hesaplanmıştır. Sonuçlara göre HESSH'da bulunan tiyol grubu kapasitesi 6,35 mmol HS-/g polimer olarak bulunmuştur. Oluşan Ag^+S^- -HES kompleksinin FT-IR spektrumu HESSH örneğinin FT-IR spektrumu ile kıyaslandığında 2554 cm^{-1} deki tiyol (-SH) bandının kaybolduğu, 1728 cm^{-1} deki karbonil bandının azalarak 1701 cm^{-1} dalga sayısına kaydığı belirlenmiştir. Buna göre Ag^+ iyonları ile tiyol grubu arasındaki etkileşimin hem iyonik hem de koordinasyon üzerinden olduğu belirlenmiştir.
- HESSCu, HESSFe, HESSHg ve HESSAg örneklerinin EDX spektrumları kaydedilerek elementel içerikleri açısından değerlendirilmiştir. Örneklerin EDX spektrumlarında adsorplanmış metal iyonlarının karakteristik pikleri gözlenmiştir. HESSCu örneğinin S/Cu atom yüzdesi oranı 4,108/1,112; HESSFe örneğinin S/Fe atom yüzdesi oranı 4,950/0,235; HESSHg örneğinin S/Hg atom yüzdesi oranı 11,043/3,752; HESSAg örneğinin S/Ag atom yüzdesi oranı 14,026/14,192 olarak bulunmuştur.
- HESSH polimerlerin sentezinde tiyol grubu miktarının belirlenmesinde Ag^+ adsorpsiyonu yöntemini kullanmış ve bu yöntemde adsoplanan Ag^+ iyonlarının mol sayısının -SH grup sayısını verdiğini önermiştik. Bu yaklaşımın doğru olduğunu HESSAg örneğinin EDX sonuçları

kanıtlamıştır. HESSAg örneğinin 14,026/14,192 olan S/Ag atom oranı adsorpsiyonun 1/1 oranında olduğunu göstermiştir

- BET analiz sonuçlarına göre HES ve HESSH polimerlerinin yüzey alanları sırasıyla 1.252 ve 1.814 m²/g olduğu belirlenmiştir. Görüldüğü üzere HESSH polimerinin yüzey alanı HES yüzey alanına göre modifikasyon sonrası %45 artmıştır.
- XPS analiz sonuçlarına göre HESSH'da -SH gruplarının varlığı tiyol uç gruplarındaki sülfürün karakteristik bağlanma enerjisi olan S 2p de 163,1 eV' de çıkan pikten anlaşılmaktadır O 1S 530.2 eV'de ve C 1S 290.3 eV' de çıkan piklerden ise HES'a ait karakteristik sinyallerdir.
- HESSFe adsorbentinin pH 5.0-8.0 aralığında adsorbladığı arseniğin As(V) pH 5.0 ve 6.0 için sırasıyla 52,0 ve 66,8 As(mg)/g-HESSFe olduğu ve pH 7.0 ve 8.0 değerlerinde 62,5 ve 65,2 As(mg)/g-HESSFe olduğu belirlenmiştir.
- HESSCu adsorbentinin pH 5.0-8.0 aralığında adsorbladığı arseniğin pH 5.0; 6.0; 7.0; 8.0 değerleri için sırasıyla 63,5; 73,4; 67,8 ve 29,2 As(mg)/g-HESSFe olduğu belirlenmiştir. 113 ppm gibi yüksek derişimlerde As(V) içeren çözeltiler ile çalışıldığında adsorpsiyon değerlerinin pH 7.0 de HESSFe ve HESSCu adsorbentleri için sırasıyla 93,4; 96,7 As(mg)/g-HESSM olduğu belirlenmiştir.
- HESSH polimerine Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonu test edilmiştir. HESSH adsorbentinin pH 6.0 da 82,4 (mg)Pb/g-HESSH, 96,7 (mg)Cu/g-HESSH adsorpladığı ve Cd(II) adsorsiyonunda etkili olmadığı belirlenmiştir. HESSH adsorbentinin pH 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 değerleri için sırasıyla 53,0; 79,4; 29,7 ve 40,5 Hg(mg)/g-HESSH adsorbladığı belirlenmiştir.

- Özellikle içme sularına ve doğal kaynak sularına karışmış arseniğin daha etkin, kolay ve ekonomik olarak uzaklaştırılması için absorban polimer geliştirilmiştir. Ayrıca, HESSH polimerin, bazı toksik elementlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması test edilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Mohan D., Pittman Jr. C. U., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—*A critical review, Journal of Hazardous Materials* 142, 1–53, **2007**.
- [2] World Health Organization, *Guidelines For Drinking-Water Quality*, **1993**.
- [3] Başkan, M., Pala, A., “Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology”, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 796-801, **2009**.
- [4] Oruç, N. “Emet-Kütahya içme sularında arsenik düzeyi, önemi ve bor yatakları ile ilişkisi” II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, **2004**.
- [5] Çöl, M., Çöl, C., *Arsenic concentrations in the surface, well, and drinking waters of the Hisarcık, Turkey Area*. 10, 461-465, **2004**.
- [6] Çolak, M., Gemici, Ü., Tarcan, G., The effects of colemanite deposits on the arsenic concentrations of soil and groundwater in Igdeköy-Emet, Kütahya, Turkey. 149, 127-143, **2003**.
- [7] Erdol, S., Ceylan, S., Bursa yöresinde içme ve kullanma sularında arsenikle kirlenmenin araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*. 16, 119–127, **1997**.
- [8] Gemici, Ü., Tarcan, G., Helvacı, C., Somay, A.M., High arsenic and boron concentrations in groundwaters related to mining activity in the Bigadiç Borate Deposits (Western Turkey). *App. Geochemistry*. 23, 2462-2476, **2008**.
- [9] Yadanaparthi S. K. R., Graybill D., Wandruszka R. von, Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 1–15, **2009**.
- [10] Chou, H.S.J., Rosa, C.T.D., Case studies arsenic. *J. Hyg. Env. Health*. 206, 381-386, **2003**.
- [11] Bissen, M., Frimmel, F.H., Arsenic—A review Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochim. Hydrobiol*. 1, 9-18, **2003**.
- [12] U.S. EPA. Workshop on Managing Arsenic risks to the Environment: *Characterization of Waste, Chemistry, and Treatment and Disposal*, **2003**.
- [13] U.S. EPA. 2003a. Design Manual: Removal of arsenic from drinking water by ion exchange, **2003**.

- [14] Matschullat, J., Arsenic in the geosphere-a review. *Sci. Total Env.* 249, 297-312, **2000**.
- [15] Bissen, M., Frimmel, F.H., Arsenic–A review Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 1, 9-18, **2003**.
- [16] Jain, A., Raven, K.P., Loeppert, R.H., Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net oh-release stoichiometry. *Env. Sci. & Tech.* 33 (8), 1179-1184, **1999**.
- [17] Sadiq, M., Alam, I., Arsenic chemistry in a groundwater aquifer from the eastern province of Saudi Arabia. *Water, Air & Soil Poll.* 89, 67-76, **2004**.
- [18] Doğan, M., Doğan, A.U., Arsenic mineralization, source, distribution, and abundance in the Kutahya Region of the Western Anatolia, Turkey. *Env. Geochem. Health.* 29, 119-129, **2007**.
- [19] U.S. EPA., Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water, *U.S. EPA/National Service Center for Environmental Publications, Cincinnati*, **2002**.
- [20] Mandal, B.K., Suzuki, K.T., *Arsenic round the world: A Review. Talanta.* 58 (1), 201-235, **2002**.
- [21] Moore, K., Treatment of arsenic contaminated groundwater using oxidation and membrane filtration. *Master of Applied Science in Civil Engineering*, University of Waterloo, **2005**.
- [22] Wang, S., Mulligan, C.N., Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, Behaviour and Distribution. *Sci. Tot. Env.* 366, 701- 721, **2006**.
- [23] Spellman, F.R., “Handbook Water and Wastewater Treatment Plant Operations”, Lewis Publishers, 1-696, **2003**.
- [24] Zhenzhong, L., Huiping, D., Jian, Z., “Arsenic in Drinking Water and Its Removal”, *Chinese Journal of Population, Resources and Environment*, 5-3, 23-30, **2007**.
- [25] Jain, A., Sharma, V.K., Mbuya, O.S., “Removal of arsenite by Fe(VI), Fe(VI)/Fe(III), and Fe(VI)/Al(III) salts: Effect of pH and anions”, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 339– 344, **2009**.
- [26] Başkan, M., Pala, A., A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate. *Desalination.* 254, 42-48, **2009**.

- [27] Environmental Protection Agency (EPA), "Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems", *Office of Water (4606M) EPA*, 816-R-03-014, **2003**.
- [28] Wilson, S.D., Kelyy W.R., Holm, T.R., et.al., "Arsenic removal in water treatment facilities: survey of geochemical factors and pilot plant experiments", *Illinois Waste Management and Research Center*, 1-79, **2004**.
- [29] Ghurye, G., Younan, J.C., Chwirka, J., "Arsenic Removal from Industrial Wastewater Discharges and Residuals Management Issues", *Journal of Euec*, 1, **2007**.
- [30] Smedley, L.P., Kinniburgh, D.G., "United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking-Water, Chapter 1. Source and behaviour of arsenic in natural waters", *Water and Sanitation Protection of the Human Environment*, Geneva, 1-68, **2001**.
- [31] Johnston, R., Heijnen, H., "Safe Water Technology for Arsenic Removal." In: Ahmed, M.F. et. al. [Eds]. Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water. *Bangladesh University of Engineering and Technology*, Dhaka, Bangladesh, **2001**.
- [32] Guo, H., Stüben, D., Berner, Z., "Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite", *Applied Geochemistry*, 22, 1039–1051, **2007**.
- [33] Tang, Y., Wang, J., Gao, N., "Characteristics and model studies for fluoride and arsenic adsorption on goethite", *Journal of Environmental Sciences*, 22(11), 1689–1694, **2010**.
- [34] Chowdhury, S.R., Yanful, E.K., "Arsenic and chromium removal by mixed magnetiteemaghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal", *Journal of Environmental Management*, 91, 2238-2247, **2010**.
- [35] Choong, S.Y.T, Chuah, T.G., Robiah, Y., et.al., "Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview", *Science Direct Desalination*, 217, 139-166, **2007**.
- [36] Vaishya, R.C., Gupta, S.K., "Arsenic (V) Removal by Sulfate Modified Iron Oxide-Coated Sand (SMIOCS) in a Fixed Bed Column", *Water Qual. Res. J. Canada*, 41, (2), 157–163, **2006**.
- [37] Sahiner, N., Ozay, O., Aktas, N., Blake, D. A., John, V. T. Arsenic (V) removal with modifiable bulk and nano p(4-vinylpyridine)-based, hydrogels: *The effect of hydrogel sizes and quarternization agents*, *Desalination* 279, 344–352, **2011**.

- [38] Awual, Md. R., El-Safty, S. A., Jyo A., Removal of trace arsenic (V) and phosphate from water by a highly selective ligand exchange adsorbent, *Journal of Environmental Sciences*, 23(12) 1947–1954, **2011**.
- [39] Hao, J., Han, M. J., Wang, C., Meng X., Enhanced removal of arsenite from water by a mesoporous hybrid material –Thiol-functionalized silica coated activated alumina, *Microporous and Mesoporous Materials* 124, 1–7, **2011**.
- [40] Rijith S., Anirudhan, T. S., and Shripathi, T., Evaluation of Iron(III) Chelated Polymer Grafted Lignocellulosics for Arsenic(V) Adsorption in a Batch Reactor System, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 10682–10694, **2011**.
- [41] Ye, T., Min, W., Ruigang, L., Deqian, W. X. L., Weili, L., Lin, M., Yanding, L., Yong H., Modified native cellulose fibers—A novel efficient adsorbent for both fluoride and arsenic, *Journal of Hazardous Materials* 185, 93–100, **2011**.
- [42] Anirudhan, T.S., Nima, J., Sandeep S., Ratheesh V.R.N., Development of an amino functionalized glycidylmethacrylate-grafted-titanium dioxide densified cellulose for the adsorptive removal of arsenic(V) from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* 20, 362–371, **2012**.
- [43] Kohneshahri, M. Y., Poli(stiren-ko-divinilbenzen) Mikro-Kürelere Tiyoglikolamido Grubunun Takılması ve Karakterizasyonu, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü yüksek lisans tezi*, **2013**.
- [44] Kedar, N. G., Katsutoshi, I., Hiroki, Y., Kenjiro M., Tohru, M., Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste, *Water Research* 37, 4945–4953, **2003**.
- [45] Jamila, S. Y., Amanda, W. L., Julie, B. Z., Towards a selective adsorbent for arsenate and selenite in the presence of phosphate: Assessment of adsorption efficiency, mechanism, and binary separation factors of the chitosan-copper complex, *Water Research*, 88, 889-896, **2016**.
- [46] Styles, P. M., Chanda, M., Rempel, G.L., Sorption of arsenic anions onto poly(ethylene mercaptoacetimide), *Reactive & Functional Polymers*, 31, 89-102, **1996**.
- [47] Nam, K. H., Salazar, S. G., Tavlarides, L. L., 2003, Mercury(II) adsorption from wastewaters using a thiol functional adsorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1955-1964.
- [48] Saha, B., Iglesias, M., Dimming, I.; Streat, M., Sorption of trace heavy metals by thiol containing chelating resins, *solvent extracflon and ion exchange.*, 18, 133-167, **2007**.

- [49] Okawara, M., Sumitomo, Y., Syntheses and applications of functional polymers (part III), polymers containing sulfhydryl groups derived from polyvinylalcohol, bulletin of University of Osaka Prefecture. Series a, *Engineering and Natural Sciences.*, 6, 119-126, **1958**.
- [50] Philips, R., Fritz, J., Chromatography of metal ions with a thioglycolate chelating resin, *analytical chemistry.*, 50, 11, **1978**.
- [51] Tank, A., Pathak, U., Singh, A., Gupta, D., A convenient one step preparation of crosslinked polystyrene mercaptomethyl resin, *Reactive & Functional Polymers.*, 69, 224-228, **2009**.
- [52] Guimaraes, A., Ciminelli, V., Vasconcelos, W., Surface modification of synthetic clay aimed at biomolecule adsorption: synthesis and characterization, *Mat. Res.*, 10, 1439-1516, **2007**.
- [53] Kast, C., Schnürch A., Thiolated polymers-thiomers: development and in vitro evaluation of chitosan thioglycolic acid conjugates, *Biomaterials.*, 22, 2345-2352, **2001**.
- [54] Chanda, M., O'driscoll K.F. And Rempel G.L., Removal of copper and silver from dilute aqueous solution using mercaptoacetimide of poly(ethyleimie), *Reactive Polymers*, 4, 213-223, **1986**.
- [55] Dominguez, L., Yue, Z., Economy, J., Mangun, Design of polyvinyl alcohol mercaptyl fibers for arsenite Chelation, *Reactive & Functional Polymers*, 52, 205-215, **2002**.
- [56] Martien, R., Lortez, B., Thaler, M., Majzoob, S., Schnürch, A., Chitosan thioglycolic acid conjugate: An alternative carrier for oral nonviral gene delivery, *J. Bio. Mat. Res. Part A*, **2006**.
- [57] Han, B., Wei, Y., Jia, X., Xu, J., Li, G., Correlation of the Structure, Properties, and Antimicrobial Activity of a Soluble Thiolated Chitosan Derivative, *J. Appl. Polym. Sci.*, 125, 143-148, **2011**.
- [58] Farrall, M., Frechet, J., Bromination and lithiation: two important steps in the Fréchet, J., Smet, M., Farrall, M., Functionalization of crosslinked polystyrene resins: 2. Preparation of nucleophilic resins containing hydroxyl or thiol functionalities, 20, 675-680, **1976**.
- [59] Ji, C., Qu, R., Cao, C., Cehn, H., Xu, Q., Sun, C., Wang, C., Yuan, H., Zhou, J., Preparation, characterization, and adsorption properties for metal ions of a novel chelating resin containing sulfoxide and diethylene glycol, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102, 6054-6058, **2006**.

- [60] Becht, J., Wagner, A., Mioskowski, C., A straightforward preparation of a polystyrene thiol resin, *Tetrahedron Letters.*, 45, 7031-7033, **2004**.
- [61] Hirao, A., Shione, H., Wakabayashi, A., Nakahama, S., Protection and polymerization of functional monomers. 20. anionic polymerizations of 4-vinylphenyl tert-butyldimethylsilyl sulfide and 2- (4-vinylphenyl)ethyl tert-butyldimethylsilyl sulfide, *Macromolecules.*, 27, 1835-1841, **1994**.
- [62] Nair, K., Polymer-supported solid-phase acylation reactions, *School of chemical sciences Mahatma Gandhi University Kollayam*, Page, 163, 164, 178, **1996**.
- [63] Kobayashi, S., Hachiya, I., Suzuki, S., Moriwaki, M., Polymer-supported silyl ethers. Synthesis and reactions with Imines for the preparation of amino alcohol library, *Tetrahedron Lett.*, 37, 2809-2812, **1996**.
- [64] Soliman, E., Mahmoud, M., Ahmed, S., Reactivity of thioglycolic acid physically and chemically bound to silica gel as new selective solid phase extractors for removal of heavy metal ions from natural water samples., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 82, 403-413, **2012**.
- [65] Nelson, D., Rhoads, H., Brammer, C., Characterizing covalently sidewall-functionalized swnts., *J. Phys. Chem.*, 111, 17822-17828, **2007**.
- [66] Li, Y., Fan, Y., Ma, J., Thermal, physical and chemical stability of porous polystyrene-type beads with different degrees of crosslinking., *Polym. Deg. Stab.*, 73, 163-167, **2001**.
- [67] Sarti, F., Alexander, S., Duangkamon, S., Andreas Bernkop-Schnürch, Thiolated hydroxyethylcellulose: Synthesis and in vitro evaluation., *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 76,421-427, **2010**.
- [68] Rahmat, D., Duangkamon, S., Gul, S., Glen, P., Reinhard, K., Andreas Bernkop-Schnürch, *International Journal of Pharmaceutics.*, 411, 10-17, **2011**.
- [69] Kast, C., Schnürch, A., 2001, Thiolated polymers-thiomers: development and in vitro evaluation of chitosan thioglycolic acid conjugates, *Biomaterials.*, 22, 2345-2352, **2001**.
- [70] Akaninwor, J.O., Wegwu, M. O. and Iba U., Removal of iron, zinc and magnesium from polluted water samples using thioglycolic modified iol-palm fibre., *Afr. J. Biochem. Res.*, 1(2), 011-013, **2007**.
- [71] Sarbova, V., Andreas, K., Fei, C., Stephen, M. Kelly, Thomas H., Studies on the sulfation of cellulose-lipoate and ability of the sulfated product to stabilize colloidal suspensions of gold nanoparticles., *Carbohydrate Polymers* 124, 117-123, **2015**.

- [72] Liyuan, C., Qingzhu, L., Yonghu, Z., Zhiyuan, Z., Qingwei, W., Yunyan, W., Zhihui, Y., Synthesis of thiol-functionalized spent grain as a novel adsorbent for divalent metal ions., *Bioresource Technology* 101, 6269–6272, **2010**.
- [73] Gong, R., Du, Y., Li, C., Zhu, S., Qiu, Y., Jiang, J., Thioglycolic acid esterified into rice straw for removing lead from aqueous solutions, *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.* Vol. 8, No. 3, 219–226, **2011**.
- [74] Chinmayee, S., Anowar, H., Anand, R., Hemanta, K. Sharma and Tarun K. Maji, Crosslinked thiolated starch coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles: Effect of montmorillonite and crosslinking density on drug delivery properties, 66, 760–771, **2014**.
- [75] Shahnaz, G., Perer, G., Sakloetsakun, D., Rahmat, D., A. Bernkop-Schnürch, Synthesis, characterization, mucoadhesion and biocompatibility of thiolated carboxymethyl dextran–cysteine conjugate, *Journal of Controlled Release* 144, 32–38, **2010**.
- [76] Ceylan, H. ve Sarıkaya, Y. Isıl olarak işlenmiş bazı silikajellerin özgül yüzey alanlarının tayini. *Doğa Kim.* D. 12:147-156, **1988**.
- [77] Mohammed, H. A. and Mario, M., Oxidation of thiols to disulfides with molecular bromine on hydrated silica gel support, *Tetrahedron Letters*, 43, 6271–6273, **2002**.
- [78] Chun-Ping, L., Yi-Ming, C., Jai, P. G.,d, Chi-Min, S., Comparisons of TGA and DSC approaches to evaluate nitrocellulose thermal degradation energy and stabilizer efficiencies, *Process Safety and Environmental Protection* 88, 413–419, **2010**.
- [79] Sherif, M. A. S. Keshk, Abdullah, G. A., New Composite Based on Starch and Mercerized Cellulose, *American Journal of Polymer Science*, 3(3): 46-51, **2013**.
- [80] Sreenivas, S.A. and Pai, KV, Thiolated Chitosans: Novel Polymers for Mucoadhesive Drug Delivery – A Review, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, September; 7 (3): 1077-1088, **2008**.
- [81] Jun-Fu, L., Lin-Gang, Z., Ning, G., Ji-Yun, R., Yan-Peng, W., Zu-Hong, L., Pan-Song, M., De-Ying, C., Fabrication of colloidal gold micro-patterns using photolithographed self-assembled monolayers as templates, *Thin Solid Films*, 327–329, 176–179, **1998**.
- [82] Ioannis, A. K., Anastasios, I. Z., Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials, *Water Research* 36, 5141–5155, **2002**.

- [83] Luis, C., Sengupta, Arsenic Removal Using Polymer-Supported Hydrated Iron(III) Oxide Nanoparticles: Role of Donnan Membrane Effect, *Environ. Sci. Technol.* 39, 6508-6515, **2005**.



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Onur Mevlüt ÖZER
Doğum Yeri : ANKARA
Medeni Hali : Bekar
E-posta : onurchem@gmail.com

Eğitim

Lisans : 2006-2012 ODTÜ, Kimya Bölümü, Ankara

Yüksek Lisans : 2012-2017 Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü,
Fizikokimya Anabilim Dalı

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : KPDS 67.5

İş Deneyimi

Polis Memuru (Ankara Kriminal Polis Laboratuvarı Müdürlüğü)

Deneyim Alanları

GC-MS, FTIR, LC-MS cihazları.

Tezden Üretilmiş Projeler Bütçesi

Merkapto Grubu ile modifiye Edilmiş Selülozun Hazırlanması ve Arsenik Adsorpsiyonunda Kullanılması (19.785 TL) (Hacettepe BAB ID:1460).

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu İle Katıldığı Toplantılar

-



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 02/02/2017

Tez Başlığı / Konusu: MERKAPTO GRUBU MODİFİYE EDİLMİŞ HİDROKSİETİLSELÜLOZ'UN SENTEZİ VE ARSENİK ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASININ ARAŞTIRILMASI.

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç ve e)Kaynakça kısımlarından oluşan toplam 80 sayfalık kısmına ilişkin 30/01/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 9'dur.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/~~dahil~~
- 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.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: ONUR MEVLÜT ÖZER

Öğrenci No: N12122941

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: YÜKSEK LİSANS

Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

30.01.2017

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Yrd. Doç. Dr. Cengiz UZUN