

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

**TİYOÜRE-FORMALDEHİT REÇİNESİ İLE SELENİT  
VE SELENAT İYONLARININ ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Nisa GEZER**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali Osman AYDIN**

**Haziran 2010**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYOÜRE-FORMALDEHİT REÇİNESİ İLE SELENİT  
VE SELENAT İYONLARININ ADSORPSİYONU**

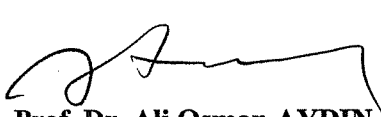
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYAGER Nisa GEZER**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA**

**Bu tez 17/ 06/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**



**Prof. Dr. Ali Osman AYDIN**

**Jüri Başkanı**



**Prof. Dr. Ahmet ALP**

**Üye**



**Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN**

**Üye**

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında teővik ve yardımlarından dolayı danıőman hocam Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a teőekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma esnasında hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan her türlü destek ve teőviklerini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Desteklerinden ve yardımlarından dolayı tüm Kimya Bölümü öğretim elemanlarına ve değerli arkadaşım Nazan MUSLU'ya teşekkür ederim.

Tez çalıőmamın tüm aőamaları sırasında manevi desteklerini esirgemeyen babam Kadir GEZER'e, annem Ayőe GEZER'e ve kardeőim Büőra GEZER'e teşekkür ederim.

Nisa GEZER

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
SELENYUM.....	3
2.1. Fiziksel Özellikleri.....	3
2.2. Kimyasal Özellikleri.....	8
2.3. Elde Edilişi.....	10
2.4. Biyolojik Önemi.....	12
2.5. Kullanım Alanları.....	16
2.5.1. Elektriksel ve optik amaçlı kullanımı.....	16
2.5.2 Metalurjide kullanımı.....	17
2.5.3. Cam ve seramik endüstrisinde kullanımı.....	17
2.5.4. Pigment üretiminde kullanımı.....	17
2.5.5. Kauçuk endüstrisinde kullanımı.....	17
2.5.6. Yağlarda Kullanımı.....	18
2.5.7. Organik kimyasalların üretiminde kullanımı.....	18
2.5.8. İlaç ve besin olarak kullanımı.....	18

BÖLÜM 3.	
SELENYUM ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	20
BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE METOT.....	24
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	24
4.2. Tiyöre-Formaldehit Reçinesinin Sentezi.....	24
4.3. TUF Reçinesinin Karakterizasyonu.....	26
4.3.1. Elementel analiz.....	26
4.3.2. FTIR analizi.....	26
4.3.3. SEM/EDS analizi.....	26
4.4. Selenyum Adsorpsiyon Çalışmaları.....	27
4.4.1. Asitlik-bazlık etkisi.....	27
4.4.1.1. Selenit iyonlarının adsorpsiyonu.....	27
4.4.1.2. Selenat iyonlarının adsorpsiyonu.....	27
4.4.2. Başlangıç konsantrasyonunun ekisi.....	27
4.4.2.1. Selenit iyonlarının adsorpsiyonu.....	27
4.4.2.2. Selenat iyonlarının adsorpsiyonu.....	28
4.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	28
4.6. Selenyum Analizleri.....	29
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL BULGULAR.....	30
5.1. TUF Reçinesinin Karakterizasyonu.....	30
5.1.1. Elementel analiz.....	30
5.1.2. FTIR analizi.....	30
5.1.3. SEM/EDS analizi.....	32
5.2. Selenyum Adsorpsiyon Çalışmaları.....	35
5.2.1. Asitlik-bazlık etkisi.....	35
5.2.1.1. Selenit iyonlarının adsorpsiyonu.....	35
5.2.1.2. Selenat iyonlarının adsorpsiyonu.....	37
5.2.2. Başlangıç konsantrasyonunun ekisi.....	40

5.2.2.1. Selenit iyonlarının adsorpsiyonu.....	40
5.2.2.2. Selenat iyonlarının adsorpsiyonu.....	41
5.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	41
5.3.1. Langmuir izotermi.....	42
5.3.1.1. Selenit iyonları.....	43
5.3.1.2. Selenat iyonları.....	45
5.3.2. Freundlich izotermi.....	46
5.3.2.1. Selenit iyonları.....	46
5.3.2.2. Selenat iyonları.....	48
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR.....	50
BÖLÜM 7.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	52
KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	58

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

GSH-Px	: Glutasyon peroksidaz
µg	: Mikrogram
L	: Litre
TUF	: Tiyoüre-formaldehit
K	: Kelvin
cal	: Kalori
kcal	: Kilokalori
g	: Gram
cm <sup>3</sup>	: Santimetreküp
N	: Normal
ng	: Nanogram
ppb	: Milyarda bir, µg/L
mg	: Miligram
kg	: Kilogram
ppm	: Milyonda bir, mg/L
IR	: İnfrared
%	: Yüzde
mL	: Mililitre
dak	: Dakika
M	: Molar
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
mmol	: Milimol
nm	: Nanometre
°C	: Santigrat derece
α	: Konsantrasyon kesri
pH	: Asitlik değeri

FTIR	: Fourier transform infrared
EDS	: Enerji dağılım x-ışını spektroskopisi
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi
$q_e$	: Birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı
$Q_{max}$	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
$C_e$	: Adsorplanmadan çözültide kalan çözünen derişimi
$b$	: Adsorpsiyon net entalpisiyle ilgili bir sabit
$k_F$	: Adsorpsiyon sabiti
$n$	: Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi
$R^2$	: Regrasyon katsayısı



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Trigonal selenyum.....	4
Şekil 2.2.	Monoklinik selenyum.....	4
Şekil 2.3.	Selenik asidin üç boyutlu geometrik yapısı.....	5
Şekil 2.4.	Selenöz asidin üç boyutlu geometrik yapısı.....	5
Şekil 4.1.	TUF reçinesinin sentez reaksiyonları.....	25
Şekil 5.1.	TUF reçinesinin FTIR analizi.....	31
Şekil 5.2.	Selenyum adsorplamış TUF reçinesinin FTIR analizi.....	31
Şekil 5.3.	TUF reçinesinin yapısı.....	32
Şekil 5.4.	TUF reçinesinin SEM mikrografı ve EDS analizi.....	33
Şekil 5.5.	Selenyum adsorplamış TUF reçinesinin SEM mikrografı ve EDS analizi.....	34
Şekil 5.6.	Yüksek asidik ortamlarda selenit adsorpsiyonu.....	36
Şekil 5.7.	Düşük asidik ve bazık ortamlarda selenit iyonlarının adsorpsiyonu.....	36
Şekil 5.8.	Selenöz asidinin farklı pH'daki türlerinin kesirleri.....	37
Şekil 5.9.	Farklı asit ve bazlıkta selenat iyonlarının adsorpsiyonu.....	38
Şekil 5.10.	Selenik asidinin farklı pH'daki türlerinin kesirleri.....	39
Şekil 5.11.	Farklı asitlik ve bazlıkta elementel selenyum oluşumu.....	39
Şekil 5.12.	Selenit iyonları adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi.....	40
Şekil 5.13.	Selenat iyonları adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi.....	42
Şekil 5.14.	Selenit iyonları Langmuir izotermi.....	44

Şekil 5.15. Selenat iyonları Langmuir izotermi.....	45
Şekil 5.16. Selenit iyonları Freundlich izotermi.....	47
Şekil 5.17. Selenat iyonları Freundlich izotermi.....	48

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	VIA grubunda yer alan bazı elementlerin periyodik özellikleri..	3
Tablo 2.2.	Elementel selenyumda bağ mesafeleri ve açıları.....	4
Tablo 2.3.	Selenyumun bazı fiziksel özellikleri.....	7
Tablo 2.4.	Selenyumun oluşturduğu bazı bileşikler ve oksidasyon basamakları.....	8
Tablo 2.5.	Selenyumun tavsiye edilen günlük miktarı.....	15
Tablo 2.6.	Ticari olarak kullanılan bazı selenyum bileşikleri.....	19
Tablo 5.1.	TUF reçinesinin elementel analizi.....	30
Tablo 5.2.	TUF reçinesi ile selenit iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	35
Tablo 5.3.	TUF reçinesi ile selenat iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	38
Tablo 5.4.	TUF reçinesi ile selenit iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi.....	41
Tablo 5.5.	TUF reçinesi ile selenat iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi.....	42
Tablo 5.6.	Selenit adsorpsiyonunda $C_0$ , $C_e$ ve $q_e$ değerleri.....	44
Tablo 5.7.	Selenat adsorpsiyonunda $C_0$ , $C_e$ ve $q_e$ değerleri.....	45
Tablo 5.8.	Selenit adsorpsiyonunda $\log q_e$ ve $\log C_e$ değerleri.....	47
Tablo 5.9.	Selenat adsorpsiyonunda $\log q_e$ ve $\log C_e$ değerleri.....	48
Tablo 5.10.	Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	49

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Tiyöüre-formaldehit reçinesi, selenit, selenat, selenyum, adsorpsiyon

Bu çalışmada tiyöüre-formaldehit (TUF) reçinesi sentezlenmiş ve çözeltilerden kesikli metot ile selenit ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) ve selenat ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Öncelikle sentezlenen TUF reçinesinin elementel analizi yapılmıştır. Selenit iyonlarının adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasında TUF reçinesinin FTIR spektrumları ve SEM/EDS mikrografları alınmıştır.

TUF reçinesi ile selenit ve selenat iyonlarının adsorpsiyonunda asitlik-bazlık etkisi incelenmiş ve optimum asitlik selenit iyonları için 3 M HCl ve selenat iyonları için de 5 M HCl olduğu bulunmuştur. Ayrıca selenit ve selenat iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun etkisi de çalışılmış elde edilen adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freunlich izotermine uygulanmıştır. Her iki iyonun adsorpsiyonunda da adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine daha çok uyduğu bulunmuştur. Langmuir izoterminden TUF reçinesinin selenit ve selenat iyonları adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 833,3 mg/g ve 526,3 mg/g olarak hesaplanmıştır. Hem selenit hem de selenat iyonlarının TUF reçinesi ile adsorpsiyonunda kırmızı-turuncu renkli elementel selenyum olduğu gözlenmiştir. Her iki adsorpsiyonda da adsorpsiyon mekanizmasının elementel selenyuma indirgenme reaksiyonu ile kontrol edildiği bulunmuştur.

# **ADSORPTION OF SELENITE AND SELENATE IONS ONTO THIOUREA-FORMALDEHYDE RESIN**

## **SUMMARY**

Key words: Thiourea-formaldehyde resin, selenite, selenate, selenium, adsorption

In this study, thiourea-formaldehyde (TUF) resin was synthesized and the adsorption of selenite ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) and selenate ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) ions onto TUF resin was examined. Firstly, the elemental analysis of the TUF was done to determine the composition. FTIR spectra and SEM/EDS micrographs of TUF resin before and after the adsorption of selenite ions were also recorded.

The effect of initial acidity-alkalinity of selenite and selenate solutions on the adsorption was studied and the optimum acidities were found as 3 M HCl concentration for selenite ions and 5 M HCl for selenate ions. Moreover the effect of initial concentration of selenite and selenate ions was also studied and the adsorption data were applied to the Langmuir and Freundlich adsorption isotherm. It was found that the data for the both adsorption fitted more to the Langmuir isotherm. The adsorption capacities of the resin were calculated as 833,3 for selenite ions and 526,3  $\text{mg.g}^{-1}$  for selenate from the Langmuir isotherm. It was seen that elemental selenium ( $\text{Se}^0$ ), red-orange color, occurred in the adsorption of both selenite and selenate ions onto the TUF resin. It was found that the adsorption mechanism was controlled by the reduction to elemental selenium in the both adsorption.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Selenyum (Se) çevrede doğal olarak bulunabilen bir eser elementtir. Konsantrasyonuna ve kimyasal yapısına bağlı olarak organizmalar için hem gerekli bir element hem de potansiyel toksik madde olabilmektedir. Selenyum fotosellerde, yazıcılarda, elektronik endüstrisinde, pigment olarak cam endüstrisinde, kepek önleyici şampuanlarda ve paslanmaz bakır ve çelik üretiminde kullanılmaktadır [1]. Doğada selenyum farklı oksidasyon durumlarında,  $Se^0$ ,  $SeO_3^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $SeO_4^{2-}$  ve organik selenyum (metil bağlanmış bileşikler, selenoamino asitler, selenoproteinler ve türevleri) şeklinde bulunmaktadır [2,3,4]. Selenyumun çoğu bakır üretiminde bakırın elektrolitik saflaştırılmasında oluşan anot çamurundan üretilmektedir. Anot çamurları selenyumun üretiminde önemli bir yere sahiptir [5].

Selenyum glutatyon peroksidaz (GSH-Px) enziminin vazgeçilmez bir bileşenidir ve peroksit detoksifikasyonunda bir işleve sahiptir. Aynı zamanda, selenyumun kanser oluşumunda da bazı inhibitör etkiler gösterdiği bilinmektedir. Farklı sağlık problemlerinin hem selenyum eksikliğinden hem de aşırı selenyumdan doğabileceği ve tehlikenin selenyumun organizma için gerekli ve toksik olduğu derişim aralığının çok dar olduğu bilinmektedir [6].

Son yıllarda eser düzeydeki selenyum tayini gittikçe önem kazanmaktadır. Selenyum bileşikleri ara metabolizma reaksiyonlarını katalizler ve kalay, civa, kadmiyum, arsenik gibi ağır metallerin toksik etkisini önler [7].

Toprakta bulunan selenyum doğrudan canlıların yaşamıyla ilgili olduğundan oldukça önemlidir. Topraktaki selenyum; kayaların oluşumlarından, toprak altındaki katmanların oluşumundan, selenyumun rüzgar veya yüzey suları ile transferlerinden,

indikatör bitkilerin selenyum depolamasından, madenlerin işlenmesi sonucu toprağın selenyumca zenginleşmesinden, fosil yakıtlarının kullanımından geldiği belirtilmektedir [8].

İnsan kanında yapılan selenyum tayinlerinde, kanda bulunan selenyum yaşanan coğrafi konuma göre değişiklik göstermektedir. Amerika Birleşik Devletleri'nin değişik bölgelerinde yaşayan sağlıklı 210 kişiden alınan numunelerde yapılan tayinlerde tüm kanda 206-340 µg Se/L bulunmuştur [8].

Bazı araştırmacılar selenit veya selenat için bazı adsorbentleri araştırmışlardır. Selenyum adsorpsiyonu için ikincil ve tersiyer amin gruplarını içeren amberlite IRA-67, birincil ve ikincil amin gruplarını içeren duolite A7 [1] ve poliamin içeren eporasu K-6 [5] gibi zayıf bazik anyon değiştiriciler kullanılmıştır. Selenyum için bazı adsorbentlere örnek olarak aktif karbon [9,3]; Al-, Fe- veya ikili oksitler [10-12]; kuvvetli bazik anyon değiştirici olan dowex 1X2 reçinesi [2]; 3,4-diamino benzoik asitle fonksiyonel grubuna sahip çitosan reçinesi (CCTS-DBA reçinesi) [4]; poli (N,N-dimetilakrilamit-ko-aliltiyöüre) [8], amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) [13], bismutiylol-II ve diaminonaftalin [14] gruplarına sahip şelat reçineleri; aromatik diamin içeren polimer (O- fenildiamin) [15]; bentonit [16]; tarımsal atıklar [17] ve 3-merkaptopropil ile modifiye edilmiş silika jel [18] örnek olarak verilebilir.

Tiyöüre-formaldehit (TUF) reçinesi kolaylıkla sulu çözeltilerde asitlik ve bazlık kontrolü ile tiyöüre ve formaldehitten sentezlenebilmektedir [19-24]. Literatürde tiyöüre-formaldehit reçinesi ile selenit veya selenat iyonlarının adsorpsiyonun incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada tiyöüre-formaldehit reçinesi sentezlenerek selenit ve selenat iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir.

## BÖLÜM 2. SELENYUM

### 2.1. Fiziksel Özellikleri

Selenyum (Se) elementi 1817 yılında İsviçreli kimyacı Jons Jacob Berzelius tarafından bakırın ısıtılması sırasında ocakların duvarında kırmızı bir tabaka şeklinde fark edilmesinden sonra keşfedilmiş ve bu elemente ay anlamına gelen selenyum adı verilerek kimyasal yapısı tanımlanmıştır [25].

Selenyumla aynı grupta bulunan kükürt ve tellür ile birçok yönden benzer özellikler göstermektedir. VIA grubunda yer alan oksijen ve kükürt ametalik özellik gösterirken atom numarası arttıkça selenyum ve tellür yarı metalik özellikler göstermekte ve bu grubun en alt kısmında yer alan polonyum ise metalik özellikler göstermektedir [8]. VIA grubunda yer alan dört elementin bazı periyodik özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. VIA grubunda yer alan bazı elementlerin periyodik özellikleri [8]

	Oksijen	Kükürt	Selenyum	Tellür
Elektron dağılımı	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$
Kovalent yarıçapı, nm	0,074	0,104	0,117	0,137
Elektronegatiflikleri (Pauli skalası)	3,5	2,5	2,4	2,1
Bağ enerjisi (x-x) (kcal/mol)	33,2	50,9	44,0	33,0

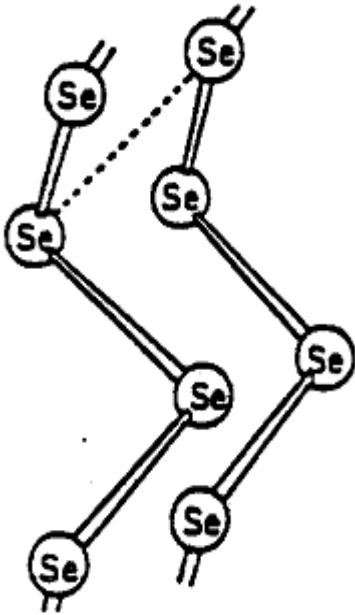
Elementel selenyumun 5 değişik yapısal şekli ve parametreleri Tablo 2.2’de görülmektedir. Burada değişik formların bağ açıları ve bağ mesafeleri karşılaştırılmıştır [8].



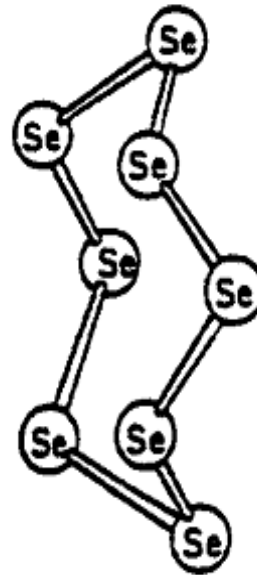
Tablo 2.2. Elementel selenyumda bağ mesafeleri ve açıları [8]

	Se-Se (nm)	Se-Se-Se
Üçgen selenyum (gri, spiral zincir) (trigonal selenium)	0,2373	103,1°
$\alpha$ -Monoklinik selenyum (kırmızı Se <sub>8</sub> halka)	0,2340	105°
$\beta$ -Monoklinik selenyum (kırmızı Se <sub>8</sub> halka)	0,2340	105,7°
Camsı selenyum (glassy selenium)	0,2360	104°
Gaz selenyum (gaseous selenium)	0,2190	105°

Bunlardan yalnız gri selenyum standart koşullarda kararlı olarak bulunur ve en genel allotropik formdur. Gri selenyum trigonal kristal yapıdadır. Selenyum atomları spiral zincir şeklinde dizilmiştir (Bu yapı hekzagonal yapı olarak da isimlendirilmektedir). Şekil 2.1'de trigonal yapı görülmektedir [8].



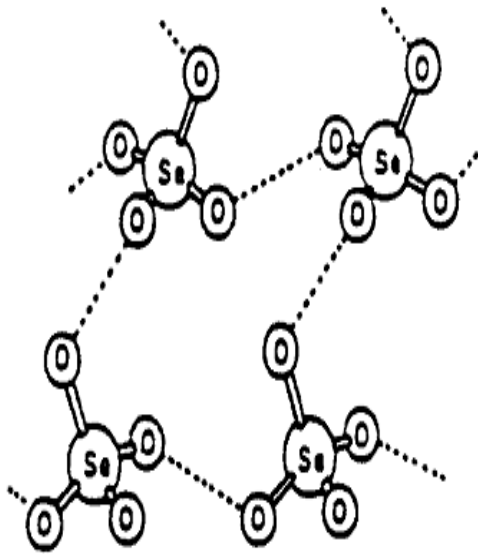
Şekil 2.1. Trigonal selenyum [8]



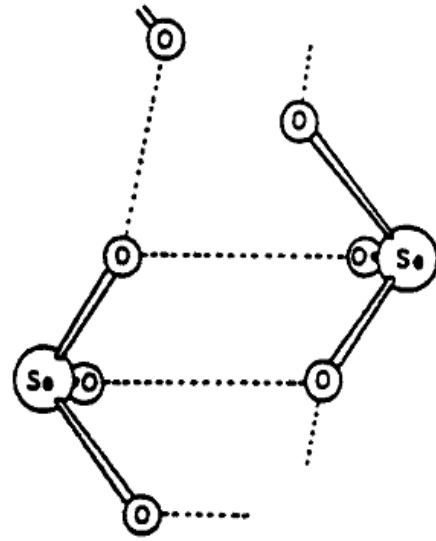
Şekil 2.2. Monoklinik selenyum [8]

Selenyumun diğerk iki yarı kararlı formu monoklinik kristal ( $\alpha$ ,  $\beta$ )  $\text{Se}_8$  molekül yapısındadır (Şekil 2.2). Taç biçimindeki bu yapı elementel kükürtün yapısına benzerdir. Selenyumun camısı formu oldukça kararsızdır ve az bulunur.  $\text{Se}_2$  molekülü ise selenyum gazlarının elektron difraksiyonu ile 1023 K'de gözlenebilmektedir. Tablo 2.2'den görüldüğü gibi selenyumun bütün allotropik formlarında bağ açıları fazla değışim göstermemektedir [8].

Hidrojen içeren bütün yapılarında hidrojen bağı önemli rol oynar. Gerek selenik asit gerekse selenöz asit her ikisi de etkili hidrojen bağı içeren moleküllerdir. Selenik asitte her bir  $\text{SeO}_4$  tetrahedronu diğerk 4 tetrahedrona üç boyutlu yayılım göstererek bağlanır (Şekil 2.3). Selenöz asitte ise her bir üçgen piramit iyon 4 hidrojen bağı yaparak çift tabaka yapısını oluşturur (Şekil 2.4). Bu yapıda selenyum bozuk tetrahedral çevrelidir [8].



Şekil 2.3. Selenik asidin üç boyutlu geometrik yapısı (kırık çizgiler hidrojen bağlandır) [8]



Şekil 2.4. Selenöz asidin üç boyutlu geometrik yapısı (kırık çizgiler hidrojen bağlandır) [8]

Kükürdün halka ve zincir oluşturma eğilimi göstermesine karşılık selenyumda bu özellik daha az görülür. Selenyumun sekiz atomlu ( $\text{Se}_8$ ) halka oluşturduğu bilinir. Ayrıca uzun zincirli formu da mevcuttur. Buhar yoğunluğu tayininden  $\text{Se}_8$  moleküllerinin 823 K'nin altındaki sıcaklıklarda mevcut olduğu anlaşılmaktadır.

Kaynama noktasında (985 K) buhar sarıdır ve  $Se_6$  disosiasyonu görülür. 1173 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda  $Se_2$  molekülleri mevcuttur. Sıcaklık yükseldiğinde mono atomik selenyum görülür. Elementin buharının kütle spektrometrisi ile yapılan incelemesinde yukarıda anlatılanlara ek olarak  $Se_4$  ve  $Se_7$  moleküllerinin de bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca tüm bu türlerin buharlaşma entalpileri de ölçülmüştür [26].

Ergimiş haldeki selenyum kükürde göre daha az komplekstir. Ergimiş selenyumun viskozitesi artan sıcaklık ile hızlı ve üniform bir şekilde azalır. Bu durum eriyikteki selenyum zincirlerinin uzunluğunun artan sıcaklık ile azaldığının göstergesidir. Artan sıcaklık ile ergimiş selenyumun elektrik iletkenliği artar. Direncindeki düşüşün ve yarı iletken halden iletken hale geçişinin sebebi likit içindeki selenyum zincirlerinin termal olarak parçalanmasıdır [26].

$\alpha$  ve  $\beta$  monoklinik selenyum karbondisülfürde kolaylıkla çözülebilir. Çözelti koyu kırmızıdır ve kolaylıkla gri metalik forma dönüşebilir. Ancak ne bu geçişin sıcaklığına da  $\alpha$  -  $\beta$  dönüşümü tam olarak belirlenememiştir [26].

Gri ya da metalik selenyum elementin termodinamik olarak en stabil formudur. Herhangi diğer bir yapısının ısıtılması, erimiş selenyumun yavaş yavaş soğutulması ile elde edilebilir. Bir diğer yol da amorf selenyumun sıcak anilinde hazırlanmış doymun çözeltisinin soğutulmasıdır. Bu modifikasyon elementin elektriği ileten tek formudur. İletkenliği yüksek basınç altında veya ışığa maruz bırakıldığında artar. Gri selenyum karbondisülfürde çözünmez [26].

Kırmızı amorf selenyum sulu selenöz asidin  $SO_2$  veya diğer bir indirgen ajan ile muamelesi sonucu ya da sulu siyanoselenatların asitlendirilmesiyle elde edilebilir. Ayrıca selenyum buharının soğuk bir yüzey ile temas ettirilmesi sonucu elde edilmesi de mümkündür. Bu amorf yapı elektriği iletmez. Karbondisülfürdeki çözünürlüğü de zayıftır. Selenyumun bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.3'de belirtilmiştir [26].

Tablo 2.3. Selenyumun bazı fiziksel özellikleri [26]

Özellik	Değeri
Atom numarası	34
Elektronik yapısı	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>
Atom Ağırlığı	78,96
Atomik çapı, Å	1,17
İyonik çapı, Me <sup>2-</sup> , Å	1,98
Oktahedral kovalent çapı, Å	1,40
Tetrahedral çapı, Å	1,14
Elektronegativitesi	2,48
Birinci iyonizasyon potansiyeli, eV	9,75
Donma noktası	220,5 °C (493,5 K)*
Kaynama noktası	685 °C (958 K)
Atomizasyon ısısı, kcal/g Atom (289 K)	49,4
Spesifik elektriksel rezistivitesi, µohm cm	2 x 10 <sup>11</sup>

(\*) Gri selenyum

Camsı veya siyah selenyum karbondisülfürde bir dereceye kadar çözünür. Elementin en genel ticari formlarından biridir. Kırılğan, opak, koyu kırmızı kahverengiden mavi-siyaha kadar değişen renklere sahip bir katıdır. Erimiş selenyumun hızla soğutulmasıyla elde edilir. Erime yavaş gerçekleşir. Selenyum 323 K civarında yumuşar, 453-463 K'de hekzagonal selenyuma dönüşür. Transformasyon için gereken ısı 398 K'de 1,025 kcal/g Atom'dur. Bu ısı kırmızı amorfün hekzagonal forma dönüşmesi için gerekenden atom başına 300 cal/g daha azdır. Camsı selenyum diğerlerinden daha komplekstir. Hekzagonal selenyuma dönüşüm bir dereceye kadar oda sıcaklığında gerçekleşse de halojenler ve aminler gibi maddelerle katalizlenir. Bu katalizörlerin işlevi muhtemelen büyük halkaların kırılmasıdır [26].

Elementin herhangi bir formunun en yüksek yoğunluğu 4,82 g/cm<sup>3</sup>'tür. Monoklinik yapıların yoğunluğu 4,46 g/cm<sup>3</sup> olup amorf için 4,26 g/cm<sup>3</sup> ve camsı için 4,28 g/cm<sup>3</sup> olarak bildirilmiştir [26].

## 2.2. Kimyasal Özellikleri

Selenyum periyodik tablonun VIA grubunda kükürt ile tellür arasında yer almaktadır. Dış elektronik konfigürasyonu  $3d^{10}4s^24p^4$  şeklinde olup iç tabakaları tamamen doludur [26].

Selenyumun atomik büyüklüğü, bağ enerjisi, iyonizasyon potansiyeli ve elektronaffinitesi ile ilgili kimyasal özellikleri sülfüre oldukça benzemektedir. En durağan oksidasyon durumları selenit ( $Se^{4+}$ ) ve selenid ( $Se^{2-}$ ) dir. Selenat ( $Se^{6+}$ ) selenite kolayca indirgenebilen bir oksidanttır [25].

Önemli oksidasyon basamakları -2, 0, +2, +4 ve +6'dır. Ancak doğada +2 değerlikli selenyum mevcut değildir. Aktif metaller ile reaksiyona girer ve elektron vererek  $Se^{2-}$  içeren iyonik bileşikler verir. Diğer elementlerin çoğu ile kovalent bileşikler oluşturur. Tablo 2.4'de elementin oluşturduğu çeşitli bileşikler ve oksidasyon basamakları gösterilmiştir [26].

Tablo 2.4. Selenyumun oluşturduğu bazı bileşikler ve oksidasyon basamakları [26]

Bileşik	Değerliği
$Na_2Se$	-2
$Na_2Se_2$	-1
$SeCl_2$	+2
$Na_2SeO_3$	+4
$Na_2SeO_4$	+6

Element, metallerle ve birçok ametalle bileşik oluşturur. Selenürler görünüm, bileşim ve özellik bakımından sülfürlere benzerler. Selenyum oksijen ile birleşerek birçok oksit meydana getirir. Bu oksitlerden en stabili  $SeO_2$  dir. Uygun şartlar altında hidrojen, karbon, azot, fosfat ve kükürt ile selenürleri verir. Kristal selenyum su ile 423 K'de bile reaksiyon vermez. Seyreltik sülfat asidinden etkilenmez ancak  $HNO_3-HCl$  karışımında, derişik  $HNO_3$  ve derişik  $H_2SO_4$  de çözünür. Ozon, alkali metal dikromatları, permanganatlar, kloratlar ve kalsiyum hipoklorür tarafından oksitlenir. Kuvvetli alkali çözeltilerde selenür ve selenatlar vererek çözünür. Alkali metal siyanürleri ile selenosiyanatları ( $MSeCN$ ) oluşturur. Buna karşılık gelen asitse

HSeCN'dir. Alkali metal sülfatlarla selenosülfatları ( $M_2SSeO_3$ ) vermek üzere reaksiyona girer. Tellür bu reaksiyonu vermediği için reaksiyon selenyum ile tellürün ayrılmasında kullanılabilir. Selenyum kükürt ve tellür ile her oranda birleşerek alaşımları oluşturur. Çeşitli reaksiyon ortamlarında oksidan olarak da redüktan olarak da davranabilir. Kuvvetli oksidanlar  $SeO_2$  ve türevlerini heksavalent forma dönüştürür. Yükseltgen olarak daha az aktiftir dolayısıyla indirgenmesi daha zordur. Selenyum tuzları karşılık gelen kükürt ve tellür tuzları ile aynı kimyasal davranışları gösterir [26].

Selenyumun birçok organik ve anorganik bileşiği mevcuttur. En önemli anorganik bileşikler hidrürleri, selenürleri, halojenürleri, oksitleri ve oksiasitleridir. En önemli hidrojenli bileşiği hidrojen selenürdür. Hidrojen selenür, metal selenürlerin su ya da asit ile muamelesi sonucu elde edilir. Termodinamik olarak oda sıcaklığında dayanıksızdır. Ancak bozunma hızı çok düşüktür. Gaz; renksiz, yanıcı, oldukça toksik ve kötü kokuludur. Burun mukozası ve gözlere zarar verir. Kuvvetli bir indirgendir. Sulu çözeltisi asidiktir [26].

Alkali, toprak alkali, lantanit selenürler mevcuttur. Bunlar suda çözülebilir ve kolaylıkla hidrolize olurlar. Ağır metal selenürleri suda çözülmez. MHSe formunda metal hidrojen selenürler de mevcuttur. Bazı ağır metal selenürleri elektrik, foto-optik ve yarı iletken özellikler taşır. Karbon selenürler ( $CSe_2$ ,  $COSe$  ve  $CSSe$ ) çok stabil değildir (özellikle ışığa maruz kaldıklarında).  $P_4Se_3$  ve kolayca alev alabilen  $P_2Se$  formunda fosfor selenürler bilinir [26].

Selenyum flor, klor ve brom ile doğrudan doğruya birleşebilirse de iyot ile herhangi bir halojenür bileşiği oluşturmaz. Selenyumun halojenür bileşikler  $Se_2X_2$  formundaki monohalojenürler,  $SeX_2$  formundaki dihalojenürler ve  $SeX_4$  formundaki tetrahalojenürlerdir. Flor ile  $SeF_6$  hekzaflorürünü de verir. Bileşikler kovalent yapılı ve uçucudur. Flordan broma doğru stabilite azalır. Klorürler ve bromürler kolaylıkla hidrolize olurken  $SeF_6$  oldukça yavaş hidrolizlenir. Hidroliz ürünleri selenöz asit ( $H_2SeO_3$ ) ve halojen asitleridir.  $SeOX_2$  yapısında selenyumoksihalogenürler de mevcuttur. Selenyum oksiklorür yüksek dielektrik sabiti ile iyonize edici solvent olarak kullanılır [26].

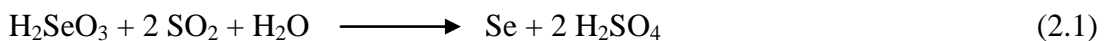
Selenyumun oksijen bileşikleri selenyum monoksit, selenyum dioksit ve selenyum trioksittir. Selenyum dioksit kuvvetli bir oksidan olarak bilinir. Selenyumun önemli oksiasitleri selenöz asit ( $H_2SeO_3$ ) ve selenik asit ( $H_2SeO_4$ ) dir. Selenöz asit selenyum dioksitin suda çözünmesi ile elde edilir. Renksiz ve kristalin bir maddedir. Sudaki çözünürlüğü yüksek ve çözeltisi asidiktir. Oksidan özelliğe sahiptir [26].

Organoselenyum bileşiklerinin kimyasal özellikleri organosülfür bileşiklerine çok benzer. Organik selenyum bileşikleri COSe, CSSe gibi basit bileşiklerden selenyum içeren polimerlere kadar çeşitlilik gösterir. Biyolojik açıdan önem taşıyan bileşikler arasında selenoaminokarboksilik asitler ve türevleri, selenyum içeren peptitler, pirimidin türevleri, purinler, steroidler ve koenzim A sayılabilir [26].

### 2.3. Elde Edilişi

Pratik olarak temel kaynağı bakırın elektrolitik rafinerasyonu sırasında ele geçen anot çamurudur. Çamurun kompozisyonu rafinerilere göre değişir. Genel olarak çamur bileşimi (Ağırlıkça %) Cu 3-77, Ag+Au 1-33, Se 1,5-21, Te 0,1-10, Pb 0,3-33, As+Sb+Bi < 1-27 şeklinde verilebilir. Selenyum bu çamurlarda CuAgSe, Ag<sub>2</sub>Se ve Cu<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> (x<1) şeklinde bulunur. Çamur kompozisyonunun kompleks yapısı ve bakır, gümüş, altın, selenyum, tellür başta olmak üzere en az beş elementin mümkün olduğunca saf kazanımının amaçlanması nedeniyle elde işleminin akış şeması oldukça uzun ve komplikedir. İşlemler sırasında selenyum önce suda çözünebilir bir bileşiğine dönüştürülüp daha sonra elementel hale indirgenir [26].

Selenyum anot çamurundan soda eritisi veya sülfat asidi ile ısıtma gibi genellikle pirometalurjik yöntemler ile elde edilir. Proseste selenyum ve tellür, alkali selenür ve tellür bileşiklerine dönüştürülür. Bu bileşikleri sülfat asidi ile nötralizasyonu sırasında tellür, hidrate dioksit bileşiği şeklinde çöker, bu sırada asitliği daha yüksek olan selenyum selenöz asidi ( $H_2SeO_3$ ) formunda çözültide kalır. Böylece selenyum neredeyse tamamen tellürden ayrılmış olur. Daha sonra aşağıdaki reaksiyon (2.1) gereği SO<sub>2</sub> ile çöktürülür [26].



Yukarıda belirtilen işlemler sonucu % 99,5 saflıkta selenyum elde edilir [26].

Temel olarak üç saflık derecesinden söz edilir. Ticari veya üretim prosesinin sonucunda elde edilen >99,5 saflıktaki selenyum (ağırlıkça %) <0,2 tellür, <0,1 demir, <0,005 kurşun, <0,005 bakır içerir. Yüksek saflıktaki selenyum ise % 99,99'luktur. Kullanım alanlarına göre alıcıların belirli talepleri olması da doğaldır. Örneğin civa, tellür, demir, arsenik gibi safsızlıklar elektronik ve elektrostatik kullanımlarda <1-2 ppm'i aşmamalıdır. İnert olarak kabul edilen sodyum, magnezyum, alüminyum gibi bazı safsızlıkların bir dereceye kadar daha yüksek konsantrasyonlarda olmaları tolere edilebilir. Ultra saf selenyum da % 99,999-99,9999 saflıktadır [26].

Yüksek saflıklardaki selenyumun eldesi için saflaştırılacak materyal 923 K'de hidrojen ile ısıtılarak içerdiği selenyum hidrojen selenüre ( $H_2Se$ ) dönüştürülür. Hidrojen selenür silika tüp içine alınarak 1273 K'e kadar ısıtılmak suretiyle dekompoze edilir. Hidrojen sülfür yüksek sıcaklıklarda hidrojen selenüre göre daha stabil olup bu sıcaklıkta sistemi değişmeden terkeder. Hidrojen selenüre göre daha az stabil olan tellür, fosfat, arsenik ve antimonun hidrürleri 923 K'de oluşmaz [26].

En basit saflaştırma yollarından biri de selenyumun HCl konsantrasyonu 8,8 N'den daha yüksek olan ortamda  $SO_2$  ile muamele edilerek elementel halde çöktürülmesidir. Bu ortamda bulunan tellür anyonik kloro kompleksi şeklinde stabil bir yapı oluşturacağı için çökmez. Bu amaçla hidroksil amin ve hidriyodik asit de kullanılabilir [26].

Süblimasyon ile efektif saflaştırma yapmak mümkündür. Burada temel nokta  $SeO_2$ 'in safsızlıklara göre daha uçucu olmasıdır. Saf  $SeO_2$  daha sonra elementel hale indirgenir. İşlemin doğrudan metalik selenyum ile yapılması yeteri kadar iyi sonuç vermemektedir [26].

İyon değişimi de kullanılan diğer bir metottür. Selenöz ve selenik asidin asetat formundaki kuvvetli anyon değiştirici reçinede pH 2,7-2,8'de adsorpsiyonu selenyumun tellürden ayrılması için kullanılan bir yoldur. Ayırmanın esası



ortotellurik asidin ( $Te^{4+}$ ) gerek selenöz asitten gerek selenik asitten çok daha zayıf olmasına dayanır. Chelex 100 ve çeşitli şelatlayıcı polimerler de ayırma için kullanılır. Selenyumun iyon değiştiriciler ile ayrılmasında katyon değiştirici, anyon değiştirici veya her ikisinin bir kombinasyonunun kullanılabilmesi bildirilmiştir. Selenyum ve tellürün katyon değiştirici reçine ile ayrılmasına örnek olarak selenyumun Dowex 50W-X8 reçinesi kullanılarak tellürden ayrılması verilebilir. Burada tellür,  $Te(IV)$ , kolonda tutulurken selenyum,  $Se(IV)$  elüata geçmektedir. Aynı zamanda ortamda mevcut ise  $Fe(III)$  ve  $Co(II)$  de reçinede tutularak ayrılır [26].

Solvent ekstraksiyonu da selenyumun saflaştırılmasında yararlı bir yöntemdir. Özellikle tayin amacıyla da kullanılan bir ekstraksiyon yöntemi 3,3-diaminobenzidin ile selenitin reaksiyonu sonucu oluşan difenilpiazselenolün toluene ekstraksiyonudur. Ayrıca yukarıda söz edilen yöntemler dışında elektrolitik yöntemlerle de saflaştırma yapmak mümkündür [26].

## 2.4. Biyolojik Önemi

Selenyum, bir antioksidan enzim olan glutatyon peroksidaza bağlı esansiyel bir faktör olarak görev yapmasından dolayı hayvanlar ve insanlar için temel olan önemli elementlerden birisidir. Antioksidanların kanser ve kalp hastalıklarını önlemedeki yararlarının anlaşılması, selenyumu son yıllarda ön plana çıkarmıştır. Toprakları selenyum bakımından fakir yörelerde, selenyum açısından zengin yörelere kıyasla meme, akciğer ve kalın bağırsak kanserlerinin görülme sıklığının arttığı gözlenmiştir. Elde edilen bilgiler selenyumun arsenik, kadmiyum, cıva, gümüş ve talyumun toksisitesini azaltabileceğini, selenyumun toksisitesinin ise gümüş, germanyum ve tungsten tarafından giderilebileceğini ortaya koymaktadır [25].

Bitkilerdeki selenyum konsantrasyonu dünyanın birçok bölgesinde oldukça düşüktür. Sebzelerin pişirilmesi kayıplara neden olduğundan ancak çiğ olarak tüketildiğinde selenyum vücut tarafından kolaylıkla alınabilir ve kullanılabilir. Yetersiz selenyum alımının olduğu coğrafik bölgelerde bazı hastalıkların arttığı gözlenmiştir.

Örneğin, Çin'de selenyum eksikliğine bağlı olarak özellikle çocuklarda Keshan hastalığı (bir çeşit kalp rahatsızlığı) yüksek oranda ölüme neden olmuştur [25]. Toprağında selenyum konsantrasyonunun fazla olduğu bölgelerde (ABD'de Güney Dakota ve Nebraska, Venezuela) yaşayan insanlarda vücut dokularında selenyum fazlalığı bazı çalışmalarla gösterilmiştir ancak bunlarda hayati tehlike söz konusu değildir [27].

Bu elementin inorganik formları olan Se (IV) ve Se (VI) farklı toksisiteye sahip olduğundan, bu türlerin tayin edilmesi gereklidir. Se (IV)'ün Se (VI)'dan daha toksik olduğu bilinmektedir [7].

Besinlerde selenyum toksisitesi ve bulunabilirliği onun kimyasal formuna bağlıdır. Selenyumun biyolojik olarak aktif formu organik selenyumdur. İnorganik selenyum vücut tarafından çok hızlı bir şekilde atılır. Genellikle selenyumun organik formu daha fazla elde edilebilir ve bu form inorganik formlarından (selenit, selenat) daha az toksiktir [25]. Doğada bitkiler inorganik selenyumu organik formuna çevirirler. Ancak modern tarım yöntemleri, kimyasal maddeler, ilaçlamalar, erozyon gibi nedenlerle topraklardaki doğal mineral seviyeleri düşmektedir. Doku esnekliği ve yaşlanma belirtileri selenyum eksikliğinde çok olmaktadır. Selenyum açısından fakir topraklarda yaşayan çocukların diğer çocuklara oranla daha yavaş büyümekte oldukları gözlenmiştir [7].

Selenyumun hava ve sudaki konsantrasyonu normal şartlarda düşüktür. Örneğin, havada  $10 \text{ ng/m}^3$ 'den ve suda  $10 \text{ } \mu\text{g/L}$ 'den daha azdır. Çeşitli biyolojik aktivite ve reaksiyonlara katılıyor olması, inorganik ve organo-metalik bileşiklere yüksek mobilitesi yüzünden selenyum biyolojik örneklerde ve çevresel ürünlerde çeşitli konsantrasyonlarda ve farklı kimyasal formlarda bulunmaktadır. Bunun yanı sıra selenyum, sanayinin tüm alanlarında kullanılabilen dolayısıyla da çevresel kirlilik kaynaklarından birisini oluşturabilmektedir [25].

Birçok resmi kuruluş insanın tüketeceği sularda maksimum selenyum derişimlerinin denetlenmesi zorunluluğu getirmiştir. ABD İçme Suyu Yönetmelikleri  $10 \text{ ppb}$ 'lik bir maksimum toplam selenyum derişimi önerir. ABD'nin pek çok eyaletinde kamusal

kanalizasyon sistemine boşaltılan sudaki maksimum izin verilebilir selenyum derişimi 20 ppb'dir. İçme sularında maksimum izin verilebilir selenyum düzeyi Finlandiya, Macaristan, Amerika Birleşik Devletleri, ve AB ülkelerinde 10 ppb'dir [6].

Gıdaların selenyum içeriği direk olarak protein içeriği ve gıdaların üretildiği toprağın selenyum içeriği ile ilişkilidir. Gıdalarla günlük selenyum alımı bölgenin coğrafik konumuna bağlı olarak değişebilir [27]. Değişik çalışmalarından elde edilen verilere göre yüksek oranda selenyum içeren yiyecekler arasında karaciğer, böbrek ve deniz mahsulleri (0,4–1,5 mg/kg); kırmızı et (0,1–0,4 mg/kg); tahıl ve tahıl ürünleri (<0,1–0,8 mg/kg ve üzeri); süt ürünleri (<0,1–0,3 mg/kg) ve az sayıda sebze ve meyve (<0,1 mg/kg) vardır. Ancak düşük selenyum içeriğine sahip topraklarda bu oranlar değişmektedir. Bunun yanı sıra buğday gibi bitkilerin kepek kısımlarındaki selenyum içeriği diğer kısımlardakinden daha fazladır. Farklı popülasyon grupları için selenyumun tavsiye edilen günlük alım miktarı Tablo2.5'de verilmiştir [25].

Selenyum canlıların yaşamında önemli bir yer tutar. Bu elementin fazlalığı toksik etki gösterirken eksikliğinde ise bazı hastalıklara neden olmaktadır [8]. Selenyum çevrede çok dar konsantrasyon aralığında bulunmaktadır. Eksiklik ve aşırı aralığı çok dardır ve uygun aralığı 5-15 ppm'dir [7].

Selenyumun kanser oluşumunda da bazı inhibitör etkiler gösterdiği bilinmektedir. Farklı sağlık problemlerinin, selenyum eksikliğinden hem de aşırı selenyumdan doğabildiği bilinmektedir [6].

Selenyum eksikliğinden ileri gelen diğer etkiler kas gelişimindeki yavaşlama, üremeye ilgili hastalıklar, dişlerde çürüklerin oluşumu, karaciğer, böbrek ve kalpte ödem oluşumu ve birçok kanser tipleridir. Hayvanlarda da karaciğer ödemi, beyaz kas hastalığı, çok yönlü organ bozuklukları, bedensel zayıflık, kanser ve plasentanın alıkonulması gibi birçok hastalıklara neden olmaktadır [6].

Tablo 2.5. Selenyumun tavsiye edilen günlük miktarı [25]

Yaşlar/Çağlar	Selenyum ( $\mu\text{g/gün}$ )
Bebekler	
0,0-0,5	10
0,5-1,0	15
Çocuklar	
1-6	20
7-10	30
Erkekler	
11-14	40
15-18	50
19-51+	70
Kadınlar	
11-14	45
15-18	50
19-51+	55
Hamileler	65
Emzickliler	75

Selenyumun en önemli özelliği çok güçlü bir antioksidan olmasıdır. Vücuda zarar veren serbest radikallerin oluşumunu engelleyerek bağışıklık sistemini korur. Hücre zarı ve vücuttaki yağları peroksit radikallerden ve hidrojen peroksitten korur. Eklem koruması, retina sağlığı ve kan damarı koruması sağlar. Selenyum ayrıca kalp ve karaciğer sağlığı için de yararlıdır. Selenyum vücudu kanserden koruyabilen GSH-Px adlı antioksidan enzimi aktive eder. Dört tane selenyum içeren GSH-Px belirlenmiştir. Bunlar; hücrenel veya klasik, plazma veya ekstrahüresel, fosfolipit hidroperoksit, mide bağırsağıdır. Her bir GSH-Px farklı bir selenoprotein olmasına rağmen hepsi antioksidan enzimler olup hidrojen peroksit ve yağ hidroperoksitler gibi potansiyel zarar verici reaktif oksijen türlerini su ve alkol gibi zararsız ürünlere indirgenmelerini glutatyonun oksidasyonu ile bağlayarak sağlarlar [7].

Yetersiz selenyum alımı düşük GSH-Px aktivitesi ile sonuçlanır. Şiddetli olduğu zaman bile izole edilmiş selenyum eksikliği klinik hastalıklarla sonuçlanmaz. Her nasılsa, selenyum eksik bireyler ilave psikolojik şiddetlere karşı daha hassasiyet gösterirler. Selenyum eksikliği kalp rahatsızlığı, hipotiroidizm ve zayıflamış bir bağışıklık sistemi oluşmasının ilerlemesine katkıda bulunabilir. Aynı zamanda diğer bir delil de selenyum eksikliği genelde kendisi tarafından hastalığa sebep olmaz fakat

vücudu diğer besin, biyokimyasal veya bulaşıcı hastalıklara karşı daha hassas hale getirebilir [7].

Kronik selenyum zehirlenmesi (selenosis) düşük dozda selenyumun uzun bir zaman süreci içerisinde alınması ile oluşabilir. Selenosisin en sık rastlanan belirtileri saç, tırnak kırılması ve kaybıdır. Diğer belirtiler mide ve bağırsak rahatsızlıklarını, deri kızarıklıklarını, sarımsaksı nefes kokusunu, bitkinlik, sinirlilik ve sinir sistemi anormalliklerini içerebilir [7].

## **2.5. Kullanım Alanları**

### **2.5.1. Elektriksel ve optik amaçlı kullanımı**

Selenyumun elektriksel ve optik amaçlı kullanımı fotoelektrik ve yarı iletken özelliklerine dayanır. Selenyumun elektriksel iletkenliği karanlıkta metallerinki ile kıyaslanamaz. Ancak ışığa maruz bırakıldığı zaman iletkenliği bir kaç yüz kat artar. Bu özelliğinden dolayı fotosellerin yapımında kullanılır. Yarı iletken olarak selenyum bileşikleri ve alaşımları asimetric bir iletkenlik gösterir. Fotoelektrik hücreler altın veya başka bir metal tabakası ile kaplı bir alt tabaka üzerindeki selenyum tabakasından ibarettir. Selenyum hücreler fotometrelerde, kolorimetrelerde ve diğer ışığa duyarlı cihazlarda kullanılabilirler. Fotovoltaik hücreler ise demir veya pirinç tabakası üzerine polikristalin selenyum kaplanması ile elde edilir. Fotovoltaik hücrelere benzeyen ve selenyumun kullanıldığı bir başka materyal de doğrultucudur. Doğrultucularda kullanılan selenyum yüksek saflıktadır. Selenyumun fotoiletken özelliğinin önde gelen kullanım alanlarından biri de kserografidir [26]. Selenyum kserografik plakalar (elektrostatik yöntemle kopyalama), TV kameraları, fotoseller, güneş pilleri ve manyetik bilgisayar cipleri gibi elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan önemli bir elementtir [6]. Kserografi, elektrografinin ya da fotokopinin gelişmiş bir şeklidir [26].

### **2.5.2. Metalurjide kullanımı**

Düşük konsantrasyonlardaki selenyum çeliğin yüzey gerilimini S, N, O ve P'den daha fazla düşürür [26]. Selenyum metalurjide demir ve çeliğin yüzey gerilimini düşürerek onlara şekil kazandırılması için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu sayede metallere esneklik ve bükülebilirlik özellikleri kazandırılmaktadır [8].

### **2.5.3. Cam ve seramik endüstrisinde kullanımı**

Cam endüstrisi önemli bir selenyum tüketicisidir. Selenyum camlarda çeşitli renklerin eldesinde kullanılır. Camlara değişik miktarlarda selenyum eklenmesiyle sarıdan koyu kırmızıya kadar çeşitli renkler elde edilir. Koyu renkli ve siyah ofis camlarının yapımında da bulunur. Selenyum içeren camlar lazer camlarında IR filtresi olarak kullanılır [26].

### **2.5.4. Pigment üretiminde kullanımı**

Kadmiyum selenür pigmentleri selenyum içeriğine bağlı olarak turuncudan koyu kırmızıya kadar değişik renklere sahiptir [26]. Örneğin kadmiyumsülfoselenit seramik endüstrisinde pigment maddesi olarak kullanılmaktadır [8]. Selenyumlu pigmentler uzun ömürleri, parlaklıkları, sıcaklığa, güneş ışığına ve kimyasal olaylara karşı dayanıklılıkları ile karakterize edilirler [26].

Özellikle seramik ve boyalarda kullanılırlar. Önemli kullanım alanlarından biri de yüksek sıcaklıkta işlenmiş plastiklerdir. Yeşil renkli çinko-krom selenat pigmentleri korozyona karşı dirençlidir [26].

### **2.5.5. Kauçuk endüstrisinde kullanımı**

Kauçuk endüstrisi iyi öğütülmüş metalik selenyum ya da selenak (selenyumdietil ditiokarbamat) tüketir. Her ikisi de doğal ve stiren-bütadien kauçuklarının (SBR) vulkanizasyon hızını yükseltmek ve kükürtsüz ya da az kükürt içeren kauçukların

mekanik özelliklerini ve ömürlerini arttırmak için kullanılırlar. Selenak polyester fiberlerin kauçuğa adhezyonunu artırır [26].

### **2.5.6. Yağlarda kullanımı**

Selenyum ve bileşikleri makine ve motor yağlarında katkı maddesi olarak kullanılır. Dialkil selenürler yağlarda oksidasyon inhibitörleridirler. Selenik asidin (RSe(O)OH) Ba, Ca, Zn tuzları makine yağlarının özelliklerini iyileştirir (Burada R, 10-40 karbon içeren bir alkil veya alkenil radikalidir) [26].

### **2.5.7. Organik kimyasalların üretiminde kullanımı**

SeO<sub>2</sub> organik kimyasallar ve ilaç preparatlarının sentezinde önemli bir katalizör ve oksidasyon aracıdır. Kortizon ve nikotinic asidin yapımında kullanılır. Selenyum ve bileşiklerinden birçok organik reaksiyonda yararlanır. Hidroaromatik bileşiklerin  $\geq 523$  K'de hidrojen selenür oluşumu ile dehidrojenasyonu bazı doğal ürünlerin yapısını açıklamada yararlıdır. Selenyum azotlu maddelerin Kjeldahl yöntemi ile tayininde katalizör olarak kullanılır [26].

### **2.5.8. İlaç ve besin olarak kullanımı**

Selenyum tıpta ve veterinerlikte birçok hastalığın tedavisinde kullanılır. Bazı selenyum bileşikleri nöroleptik ve antidepresan özellik taşırlar. Selomisin ise bilinen bir antibiyotiktir. Veteriner hekimliğinde, tedavisinde selenyum bileşiklerini içeren ilaçların kullanıldığı alanların başında döküntülü deri hastalıkları ve kas gelişimindeki bozuklukların tedavisi gelir. E vitamini ile birlikte kullanımı etkinliğini daha da artırır. Koyunlarda görülen beyaz kas hastalığı selenyum düzeyinin düşük olduğu topraklar üzerinde bulunan alanlarda daha yaygın olduğuna işaret edilmiştir. Bu nedenle selenyumun yemlere katkı maddesi olarak eklenmesi yararlıdır [26].

Selenoprotein içeren bileşikler insanlarda ve sıcakkanlı hayvanlarda yüksek kan basıncına karşı kullanılır. Ayrıca bağışıklık sisteminde etkin olduğu da bilinmektedir.

Tablo 2.6’da çok kullanılan ticari selenyum bileşiklerine kullanım alanlarına örnek gösterilmiştir [26].

Tablo 2.6. Ticari olarak kullanılan bazı selenyum bileşikleri [26]

<b>Bileşik</b>	<b>Kullanım Alanı</b>
$Al_2Se_3$ , $Bi_2Se_3$ , $InSe$	Yarı iletkenlerde
$(NH_4)_2Se_3$	Cam endüstrisinde renklendirici olarak
$CdSe$	Fotoiletken, yarı iletkenlerde, fotoelektrik hücrelerde ve doğrultucularda
$CuSeO_4$	Bakır alaşımlarında renklendirici olarak
$CuSe$	Kjeldahl yönteminde katalizör olarak
$SeS_2$	Veterinerlikte egzama ve mantar tedavisinde, şampuanlarda kepek önleyici olarak
$SeS$	Veterinerlikte egzama ve mantar tedavisinde, ayrıca bazı kaşıntılı hastalıklarda
$NaSeO_4$	Veteriner hekimliğinde kullanılan çeşitli ilaçlarda
$NaSeO_3$	Veterinerlikte ve camın yeşil renginin giderilmesinde



### **BÖLÜM 3. SELENYUM ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR**

Bazı araştırmacılar selenyum adsorpsiyonunda çeşitli adsorbentlerle çalışmışlardır. Bu adsorbentlere zirkonyum oksit, dowex 1X2, amberlite XAD-4, pirinç kabuğundan hazırlanan karbonlu adsorbent, aktif karbon, modifiye edilmiş silika jel, bismutiol-II sülfonat kaplı adsorbent, çitosan, ditizon ve poliamin türünde adsorbentler örnek verilebilir. Bu adsorbentlerle yapılan bazı çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Suzuki ve diğerleri [28] arsenik (III), arsenik (V), selenyum (IV) ve selenyum (VI)'nın oksianyonlarının adsorpsiyon özellikleri üzerine zirkonyum oksit ile doldurulmuş gözenekli poliakilat reçinesi (amberlite XAD-7) ile adsorpsiyonunu çalışmışlardır. As (V) ve Se (IV)'ün çözeltilerden asidik ve nötral pH aralığında zirkonyum reçinesi üzerinde tutulması sağlanmıştır. pH=10 üzerinde tüm iyonlar için etkili adsorpsiyon gerçekleşmemiştir. Se (VI)'nın kantitatif ayırması oldukça zor iken As (III), As (V) ve Se (IV)'ün geniş pH aralığındaki adsorpsiyonunun etkili olduğunu bulmuşlardır.

Lin [2] yeraltı sularında inorganik selenyum türlerinin kuvvetli bazik anyon değiştirici olan dowex 1X2 reçinesinde adsorpsiyon çalışması yapmıştır. Se (IV) ve Se (VI) kolonda tutulduktan sonra 0,1 ve 1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile geri kazanımı yapılmıştır. Kullanılan reçine ile geniş pH aralığında çalışılabilmektedir. Se (IV)'ün adsorpsiyonu için pH 4,7; Se (VI) için ise 1,9-11,5 pH aralığında tutulma gerçekleşmiştir. Se (IV)'ün geri kazanımında 0,1 M HNO<sub>3</sub>, Se (VI)'nın geri kazanımında ise 1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisinin uygun olduğuna karar verilmiştir.

Alia ve çalışma arkadaşları [29] Se(tu)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ve Se(tu)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> kompleksleri üzerine çalışma yapmışlar ve FT-Raman spektrumuna bakarak Se (II) iyonu ve ligandın kükürt atomu arasında çok güçlü bir etkileşim olduğu sonucuna varmışlardır.

Se (II)/tiyoüre kompleksindeki hidrojen bağları diğer benzer bileşenlerden daha güçlü olduğundan bu komplekslerdeki modifikasyonlar diğer tiyoüre komplekslerinin Raman spektrumunda daha önce görülmemişlerdir.

Branger ve çalışma arkadaşları [30] öncelikle amberlite XAD-4 reçinesi üzerine diazo köprüsüyle 2,3-diaminonaftalin (DAN) aşılıyarak yeni bir şelat reçinesi sentezlemişler ve bu reçine üzerine kolonda Se (IV) adsorpsiyonu için farklı pH ve sıcaklıklarda çalışılmışlardır. Sonunda optimum pH ve sıcaklığın pH 2 ve 353 K olduğunu tespit etmişlerdir. Bu şartlarda % 88 oranında Se (IV) tutulması sağlanmıştır. Bulunan optimum pH'nın selenöz asit ve DAN'ın  $pK_A$  değerleriyle de bağlantılı olduğu görülmüştür. Daha yüksek veya daha düşük pH değerleri Se (IV)'ün adsorpsiyon oranlarını düşürmektedir. Sıcaklık da direk olarak bu oranı etkilemektedir. Düşük sıcaklık reaksiyonun yavaş gerçekleşmesine yüksek sıcaklık ise Se-DAN kompleksinin dekompozit olmasına sebep olabilmektedir. Ayrıca kolon çalışması için akış oranı için de çalışma yapılmış ve 1,5 mL/dak akış oranında adsorpsiyon oranı % 40 iken 0,6 mL/dak oranında % 80 olarak bulunmuştur. Bu yüzden uygun akış oranı olarak 0,6 mL/dak tespit edilmiştir. Se (IV) kolondan 0,1 M sistein çözeltisiyle geri kazanılmıştır.

El-Shafey ve çalışma arkadaşları [31] Cd (II) ve Se (IV)'ün çözeltilerden ayrılmasında zaman, pH, metal konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorbent durumunu (ıslak ve kuru) incelemişlerdir.. Bu adsorpsiyonu pirinç kabuğundan sülfürik asit ile hazırlanmış karbonlu adsorbentle yapmış ve her iki iyon için kuru adsorbentte daha yüksek performans olduğunu ifade etmişlerdir. Cd (II) adsorpsiyonunda yaklaşık 2 saatte hızlı bir şekilde dengeye ulaşılırken Se (IV) için dengeye ulaşma süresi yaklaşık 200 saat olarak ölçülmüştür. Optimum pH olarak Cd (II) için pH 6, Se (IV) içinse pH 1,5 bulunmuştur. Sıcaklık olarak da 298 K, 308 K, ve 318 K'de çalışılmış ve optimum sıcaklığın 318 K olduğu görülmüştür. Ayrıca asitlendirilmiş Se (IV)'ün elementel selenyuma (Se (0)) indirgindikten sonra adsorbent SEM ve x-ışınları difraksiyonu ile incelenmiştir. Yapılan fizikokimyasal testler bu oksidasyon reaksiyonu sonunda adsorbentin asitliğinde, katyon değişim kapasitesinde ve yüzey fonksiyonelliğinde artma olduğunu göstermiştir.

Zhang [32] yüksek lisans çalışmasını demir kaplanmış aktif karbon (GAC) kullanarak çözeltilerden selenitin adsorpsiyonu üzerine gerçekleştirmiştir. Aktif karbonun beş farklı çeşidi sodyum hipokloritle demir (II) klorürün oksidasyonu ile demir kaplanmış ve selenit adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Demir kaplamada farklı konsantrasyonlar arasından 0,1 M FeCl<sub>2</sub> ile kaplama yapılmış GAC ile en yüksek selenit adsorpsiyonu (% 97,3) gerçekleşmiştir. Yapılan pH çalışmasında 8'den büyük pH'larda verimliliğin düştüğü söylenmiştir. 0,5; 1 ve 2 mg/L konsantrasyonlarında ve 298, 308, 318 K sıcaklıklarda Fe-GAC adsorbenti ile adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği de incelendiğinde 2 mg/L selenyum konsantrasyonunda 6 saat sonunda % 90'dan fazla adsorpsiyon gerçekleştiği ve 48 saatin sonunda da dengeye geldiği görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi ise 298 K'de 2 mg/L şartlarında denge durumunda 1,68 mg Se/g adsorbentten yüksek bulunmuştur.

Volkan [18] ve çalışma arkadaşları selenit ve selenat içeren çözeltilerden selenitin (Se (IV)) seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesi için 3-merkaptopropil-trimetiloksisilan ile modifiye edilmiş silika jel kullanarak bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Asitlik olarak 2 M HCl ve pH 9 aralığında yapılan çalışmada Se (IV) tüm asitliklerde ve pH'larda merkaptopropil-silika tarafından neredeyse % 100 adsorbe olurken Se (VI) ise hiçbir asitlik ve pH değerinde adsorbe olmamıştır. Ayrıca 0,1 mg/L Se (IV) adsorbent tarafından 1 dakika içinde % 100 olarak adsorbe edilmiştir. µg/L düzeyindeki düşük konsantrasyonlarda Se (IV)'ün daha yavaş şekilde adsorbe olduğu da gözlemlenmiştir.

Afkhami ve çalışma arkadaşları [33] doğal sularda selenyumun kinetik-spektrofotometrik saptanması üzerine çalışmışlar ancak bunun için öncelikle elementel selenyum için aktif karbon üzerinde zenginleştirme işlemi gerçekleştirmişlerdir. Zenginleştirme işlemi Se (IV) ve Se (VI)'nın elementel selenyuma indirgenmesinden sonra meydana gelmiştir. Bunun için kullanılan L-askorbik asit sadece Se (IV)'ün elementel selenyuma indirgenmesini sağlarken hidrazinyum sülfat hem Se (IV) hem de Se (VI)'nın Se (0)'a indirgenmesini sağlamaktadır. İndirgenme işlemi sonrası aktif karbona adsorpsiyonu sonucu zenginleştirme işlemi gerçekleşmiş olmaktadır.

Aoyama ve diğeri [34] Se (IV)'ün çok düşük konsantrasyonlarının saptanabilmesi için akışa enjeksiyon sistemi geliştirmişlerdir. Bu sistemde mikro kolonda eser derecedeki Se (IV)'ün zenginleştirilmesi için bismutiol-II sülfonat (Bis-II S) ile kaplanmış reçine kullanılmıştır. Selenyum adsorpsiyonu için pH 2'nin altında çalışılmış ve bu pH'larda metal iyonları (bakır hariç) da adsorbe olmadığı için seçimli olarak Bis-II ile S reaksiyonu sonucu reçinede selenotrisülfid (-S-Se-S-) şeklinde tutulmuştur. Geri kazanımı içinse 0,05 mL gibi küçük hacimlerde penisilamin çözeltisi kullanılmıştır. Geri kazanım sonrasında da doğrudan akış enjeksiyon analizi uygulanabilmiştir.

Sabarudin ve diğeri [4] çapraz bağlı çitosana 3,4-diamino benzoik asit fonksiyonel grubu bağlanmış bir reçine (CCTS-DBA) sentezlemişlerdir. Bu reçine ile gerçekleşen eser elementlerin adsorpsiyon hareketlerini mini kolonda çalışmışlardır. Se (IV)  $\text{HSeO}_3^-$  şeklinde pH 3'de reçine tarafından adsorbe edilirken Se (VI)  $\text{SeO}_4^{2-}$  olarak pH 2 ve pH 3'de adsorbe edilmiştir. Se (IV) ve Se (VI)'nın adsorpsiyon kapasiteleri de sırasıyla 64 mg/g reçine ve 88 mg/g reçine olarak bulunmuştur.

Chwastowska ve çalışma arkadaşları [35] yüksek mineral içerikli sularda selenyumun grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (GF-AAS) ile analizini geliştirmişlerdir. Se (IV) türleri matriks bileşenlerinden ve diğer selenyum formlarından ditizon fonksiyonel gruplu adsorbent kullanarak katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmiştir. Toplam selenyum seleno-organik bileşiklerinin dekompozisyonu ve Se(VI)'nın Se (IV)'e indirgenmesi sonrasında ölçülmüştür. Selenyumun indirgenmesi titanyum trioksit veya 4 M HCl ile gerçekleştirilmiştir. Kolonda adsorplanan selenyumun geri kazanımı potasyum iyodat veya derişik nitrik asitle yapılmıştır.

Nishimura ve diğeri [5] atık sulardan Se (VI)'nın ayrılması için kesikli ve kolon metotlarını kullanarak poliamin türünde zayıf iyon değıştirici reçine ile Se (VI)'nın adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Selenat iyonları ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) pH 3-12 arasında güçlü bir şekilde adsorbe olmuştur. Bu adsorpsiyona Langmuir izotermi uygulanmış ve adsorpsiyon kapasitesi 1,7 mmol/g bulunmuştur. Tutulan Se (VI) az miktarda 1 M HCl ile kolaylıkla geri kazanılmış ve reçine tekrar tekrar kullanılabilmiştir.

## **BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT**

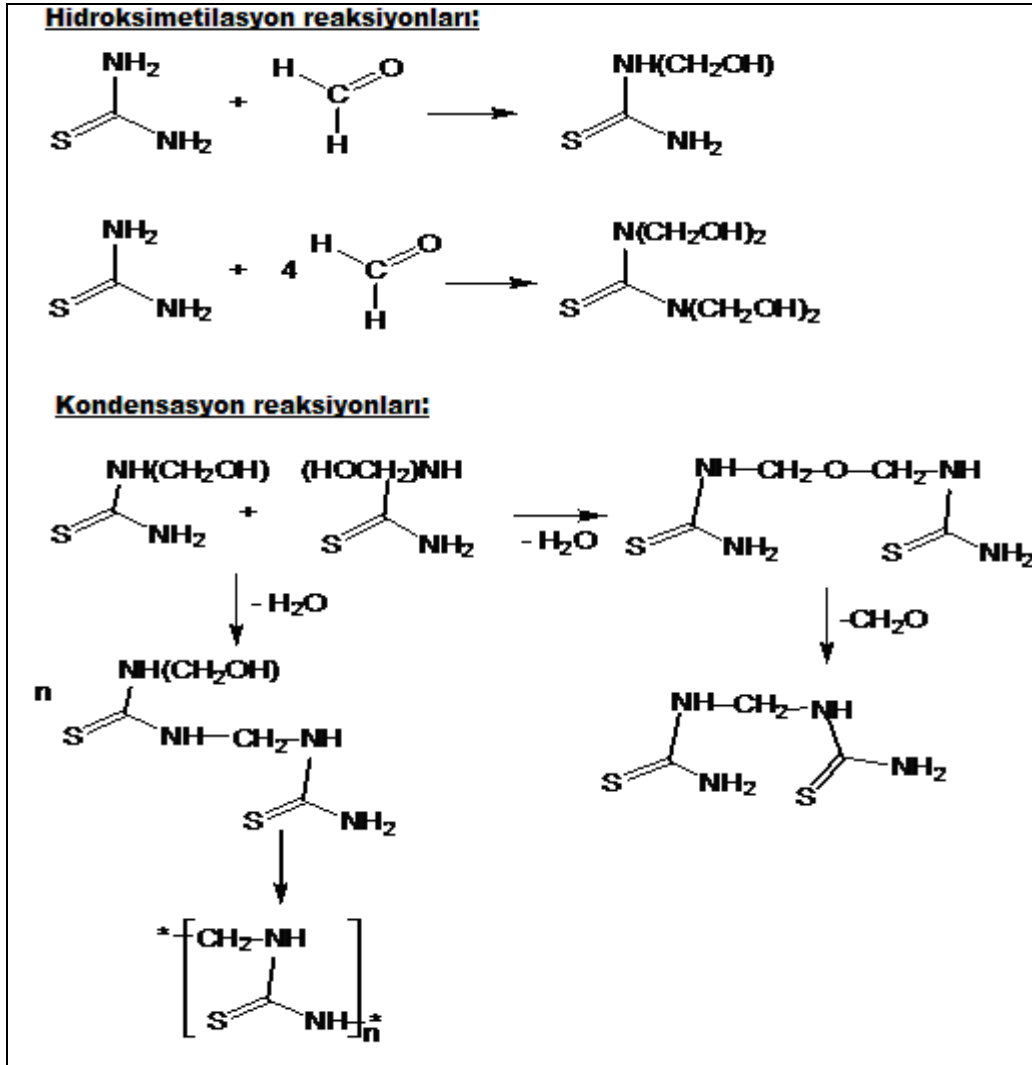
### **4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Deneylerde kullanılmak için sentezlenen tiyoüre-formaldehit reçinesinde kullanılan tiyoüre (% 99,5) ve yoğunluğu  $1,09 \text{ g/cm}^3$  olan % 37'lik formaldehit çözeltisi Merck firmasından temin edilmiştir. Selenit ve selenat çözeltileri de  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ 'den (Sigma-Aldrich) hazırlanmıştır. Diğer kimyasallar analitik saflıktadır ve çözeltilerin hazırlanmasında destile su kullanılmıştır.

### **4.2. Tiyoüre-Formaldehit Reçinesinin Sentezi**

Selenyum adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan tiyoüre-formaldehit (TUF) reçinesi tiyoüre ve formaldehit ile sentezlenerek hazırlanmıştır. Bu reçinenin sentezinde tiyoüre:formaldehit mol oranı 1:1 olarak düşünülmüştür. 1:1 mol oranında çapraz bağlanma az, düz zincir bağlanmanın daha fazla olması amaçlanmıştır [36]. Her bir sentez çalışmasında 38,0 g tiyoüre (0,5 mol) ve 37,5 mL formaldehit çözeltisi (0,5 mol  $\text{CH}_2\text{O}$ ) alınarak reçine üretilmiştir.

TUF reçinesi Şekil 4.1'de verilen hidroksimetilasyon ve kondensasyon reaksiyonları ile sentezlenebilmektedir. Hidroksimetilasyon reaksiyonları bazik ortamda ve farklı mol oranlarında gerçekleşebilirken, kondensasyon reaksiyonları asidik çözeltilerde hızlı olarak meydana gelmektedir. Ayrıca kondensasyon reaksiyonları sonunda kurutma yapılarak  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CH}_2\text{O}$  ayrılmasına göre de farklı kimyasal bileşime sahip TUF reçinesi elde edilebilmektedir [22,23,37-41].



Şekil 4.1. TUF reçinesinin sentez reaksiyonları

Reçine üretimi 500 mL'lik bir behere belirtilen miktardaki tiyoüre yaklaşık 50 mL saf su ile karıştırıldıktan sonra belirtilen miktardaki formaldehit çözeltisi de ilave edilip 0,1 M NaOH çözeltisi ile pH 10'a ayarlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti 353 K'e ısıtılmıştır. Çözünme bittikten sonra üzerine pH 2 oluncaya kadar yavaş yavaş karıştırılarak % 10'luk HCl çözeltisi eklenmiştir ve yarım saat daha karıştırmaya devam edilmiştir. Daha sonra 1 saat 353 K sabit sıcaklıkta bekletilerek reçine sentezi tamamlanmıştır.

Elde edilen reçine süzülerek önce 50 mL 0,1 M NaOH ve 50 mL 0,1 M HCl ile ardından da 60 mL destile su ile yıkanarak 333 K sıcaklıkta 15 saat etüde

kurutulmuştur. Bu şekilde sentezlenen TUF reçinesi daha sonraki deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

### **4.3. TUF Reçinesinin Karakterizasyonu**

TUF reçinesinin karakterizasyonu elementel analiz ve FTIR spektrometresi ile yapılmıştır. Bu ölçümlerde adsorpsiyon yapılmamış ve selenit adsorplanmış olmak üzere iki adet reçine numunesi kullanılmıştır. Selenit adsorplanmış reçine numunesi, 3 M HCl ve 100 mg/L selenit ihtiva eden 250 mL'lik çözelti içinde 1 g TUF reçinesinin 24 saat süre ile karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Adsorpsiyon sonrasında reçine süzölmüş ve destile su ile yıkanarak kurutulmuştur.

#### **4.3.1. Elementel analiz**

TUF reçinesinde C, H, N ve S elementel analizi Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı'nda LECO CHNS 932 cihazıyla deneysel olarak yaptırılmış ve reçinedeki oksijen bileşimi farktan hesaplanmıştır.

#### **4.3.2. FTIR analizi**

Selenit adsorplanmış ve adsorpsiyon yapılmamış TUF reçine numunelerinin FTIR spektrumları 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, IR Prestige-21 FTIR-8400S (Shimadzu) model FTIR spektrometresi ile alınmıştır. Kaydedilen spektrumlar ile adsorpsiyon öncesi ve sonrası için karşılaştırma yapılmıştır.

#### **4.3.3. SEM/EDS analizi**

Sentezlenmiş olan TUF reçinesinin ve selenyum adsorplanmış TUF reçinesinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDS) yüzey analizi Jeol Marka JSM 6060 LV model SEM/EDS cihazında alınmıştır.

## **4.4. Selenyum Adsorpsiyon Çalışmaları**

### **4.4.1. Asitlik-bazlık etkisi**

#### **4.4.1.1. Selenit iyonlarının adsorpsiyonu**

Çözeltilerden selenit halindeki selenyumun adsorpsiyonu için yapılan deneysel çalışmalarda selenit çözeltilerinin asitlik-bazlığının adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarda 250 mL'lik her bir erlene 0,5 g TUF reçinesinden tartım alınmış ve bu erlenlere 5, 4, 3, 2 ve 1 M HCl konsantrasyonlarına sahip ve pH'sı 1, 2, 3, 5, 8 ve 10'a ayarlanmış 50 mg/L selenyum içeren 250 mL selenit çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin asit-bazlığı NaOH veya HCl ile ayarlanmıştır. Her bir çalışma için adsorpsiyon esnasında 0; 0,5; 1; 24; 48 ve 120 saat sürelerde numune alınarak alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) ile selenyum analizi yapılmıştır. Çözeltilerde yapılan analizlerden reçine üzerine adsorplanan selenyum miktarları hesaplanmıştır.

#### **4.4.1.2. Selenat iyonlarının adsorpsiyonu**

Selenat halindeki selenyumun adsorpsiyonu için yapılan deneysel çalışmalarda da selenat çözeltilerinin asitlik-bazlığının adsorpsiyona etkisi selenit iyonlarına benzer şekilde çalışılmıştır. Her birinde 0,5 g TUF reçinesi bulunan 250 mL'lik erlenlere 5, 3, 1 M HCl konsantrasyonlarına sahip ve pH'sı 1, 3, 5 ve 10'a ayarlanmış 50 mg/L selenyum içeren 250 mL selenat çözeltileri hazırlanmıştır. Yine çözeltilerin asitlik veya bazlığı NaOH veya HCl ile ayarlanmıştır. Çalışmalarda 1, 24, 48, 72 saat sürelerde numune alınarak FAAS ile selenyum analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre reçinenin üzerinde adsorplanmış selenyum miktarı hesaplanmıştır.

### **4.4.2. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi**

#### **4.4.2.1. Selenit iyonlarının adsorpsiyonu**

Selenit iyonları halindeki selenyum adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun



etkisini incelemek üzere 50, 75, 100, 125, 150, 200, 300, 400, 500, 750 ve 1000 mg/L'lik selenyum konsantrasyonlarındaki 250 mL çözeltilerin her birine 0,1 g TUF reçinesi ilave edilmiş ve adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Selenit çözeltilerinin başlangıç asitliği daha önce optimum olarak belirlenen 3 M HCl konsantrasyonuna ayarlanmıştır. Adsorpsiyon esnasında 0; 0,5; 1; 24; 48 ve 72 saat sürelerde numuneler alınmış ve bu numunelerde FAAS ile selenyum tayini yapılmıştır.

#### 4.4.2.2. Selenat iyonlarının adsorpsiyonu

Selenat iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi de selenit iyonlarına benzer şekilde incelenmiştir. Selenat iyonları için asitliği 5 M HCl olacak şekilde ve 100, 200, 250, 300, 400 ve 500 mg/L selenyum içeren selenat çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin her birine 0,1 g TUF reçinesi ilave edilerek adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. 0; 0,5; 1; 24; 48 ve 72 saat sürelerde numuneler alınarak yine FAAS ile selenyum analizleri yapılmıştır. Çözeltideki analiz sonuçlarından adsorbe olan selenat iyonları selenyum miktarı olarak hesaplanmıştır.

#### 4.5. Adsorpsiyon İzotermi

Farklı başlangıç konsantrasyonları ile yapılan selenit ve selenat iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler Langmuir (Denklem 4.1) ve Freundlich (Denklem 4.2) izotermine uygulanmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermine göre TUF reçinesinin selenit ve selenat adsorpsiyon kapasiteleri ayrı ayrı hesaplanmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (4.1)$$

Burada;

$q_e$ : Denge durumunda birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorbent),

$C_e$ : Denge durumunda adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen derişimi (mg/L),

$b$ : Adsorpsiyon net entalpisiyle ilgili bir sabit,

$Q_{\max}$ : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarıdır (mg/g).

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.2)$$

denkleminde ise;

$q_e$ : Denge durumunda birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorbent),

$C_e$ : Adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonu (mg/L),

$k_F$ : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorplayıcının adsorplama yeteneği),

$n$ : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir (adsorplananın adsorplama eğilimi).

#### 4.6. Selenyum Analizleri

Selenit veya selenat halindeki selenyum konsantrasyonları Shimadzu marka AA6700 model (Japonya) alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) kullanılarak ölçülmüştür. 196,0 nm dalga boyunda ışıma yapan oyuk katot lambası (KOTO) ile ve asetilen-hava gaz karışımında çalışılarak doğrudan (hidrür sistemi kullanılmadan) 5-50 mg/L konsantrasyon aralığında ölçümler alınmıştır.

## BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR

### 5.1. TUF Reçinesinin Karakterizasyonu

#### 5.1.1. Elementel analiz

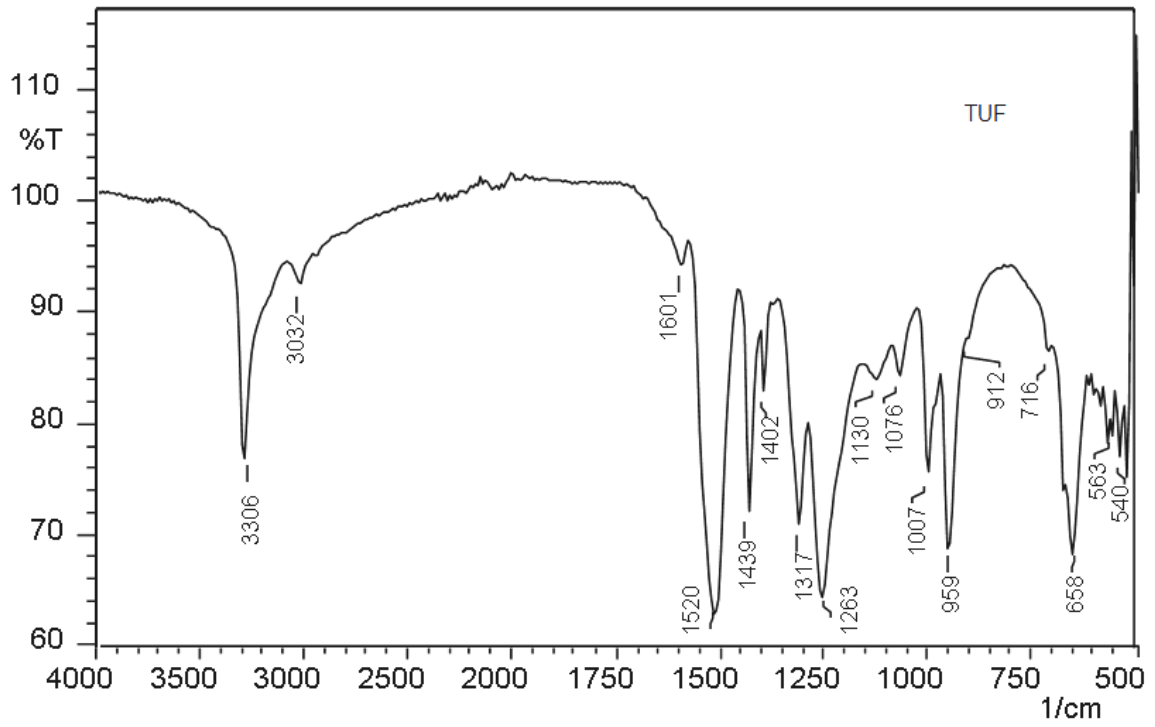
Üretilen TUF reçinesinin elementel analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.1’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre % 32,21 S ve % 27,92 N ligand atomları bulunurken, yeteri kadar formaldehit veya su ayrılması sağlanamadığından % 10,15 oksijen de farktan hesaplanmıştır. Elementel analiz sonuçlarına göre beklenen TUF reçinesinin sentezlenebildiği görülmüştür.

Tablo 5.1. TUF reçinesinin elementel analizi

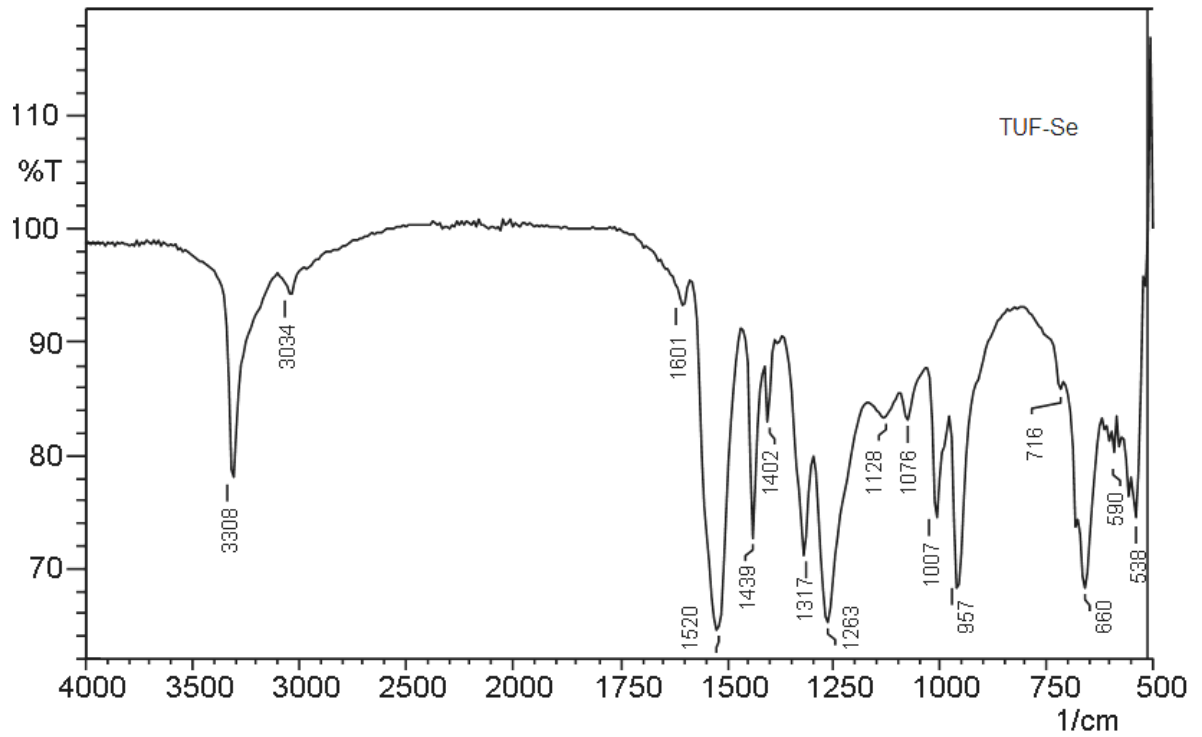
Bileşen	% (w/w)
C	25,32
N	27,92
H	4,41
S	32,21
O (Farktan hesaplandı)	10,15

#### 5.1.2. FTIR analizi

TUF reçinesine ve selenyum adsorplamış TUF reçinesine ait FTIR spektrumu sırasıyla Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de gösterilmiştir. TUF reçinesinin FTIR spektrumunda  $1603\text{ cm}^{-1}$  ve  $1132\text{ cm}^{-1}$ deki piklerin  $-(C=S)-N-$  grubuna,  $3306\text{ cm}^{-1}$ deki pikin sekonder amin grubundaki  $>N-H$  bağına,  $1076\text{ cm}^{-1}$ deki pikin  $C-O-C-$  yapısına ve  $3034\text{ cm}^{-1}$ deki pikin de  $C-H$  bağına ait olduğu kaydedilmiştir [36].

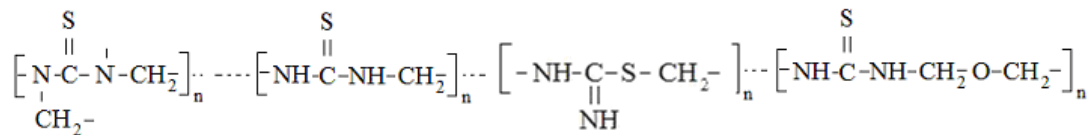


Şekil 5.1. TUF reçinesinin FTIR analizi



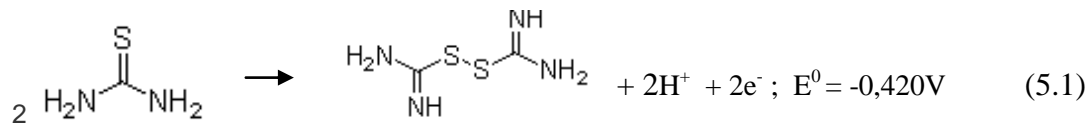
Şekil 5.2. Selenyum adsorplamış TUF reçinesinin FTIR analizi

Ni ve çalışma arkadaşları bir çalışmada TUF reçinesinin yapısında,  $954\text{ cm}^{-1}$ 'de -C-S- (tiyoeter) ve  $1520\text{ cm}^{-1}$ 'de C=NH yapılarının olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen elementel analiz ve FTIR spektrumu sonuçlarına göre TUF reçinesinin yapısı Şekil 5.3 ile göstermek mümkündür [36].



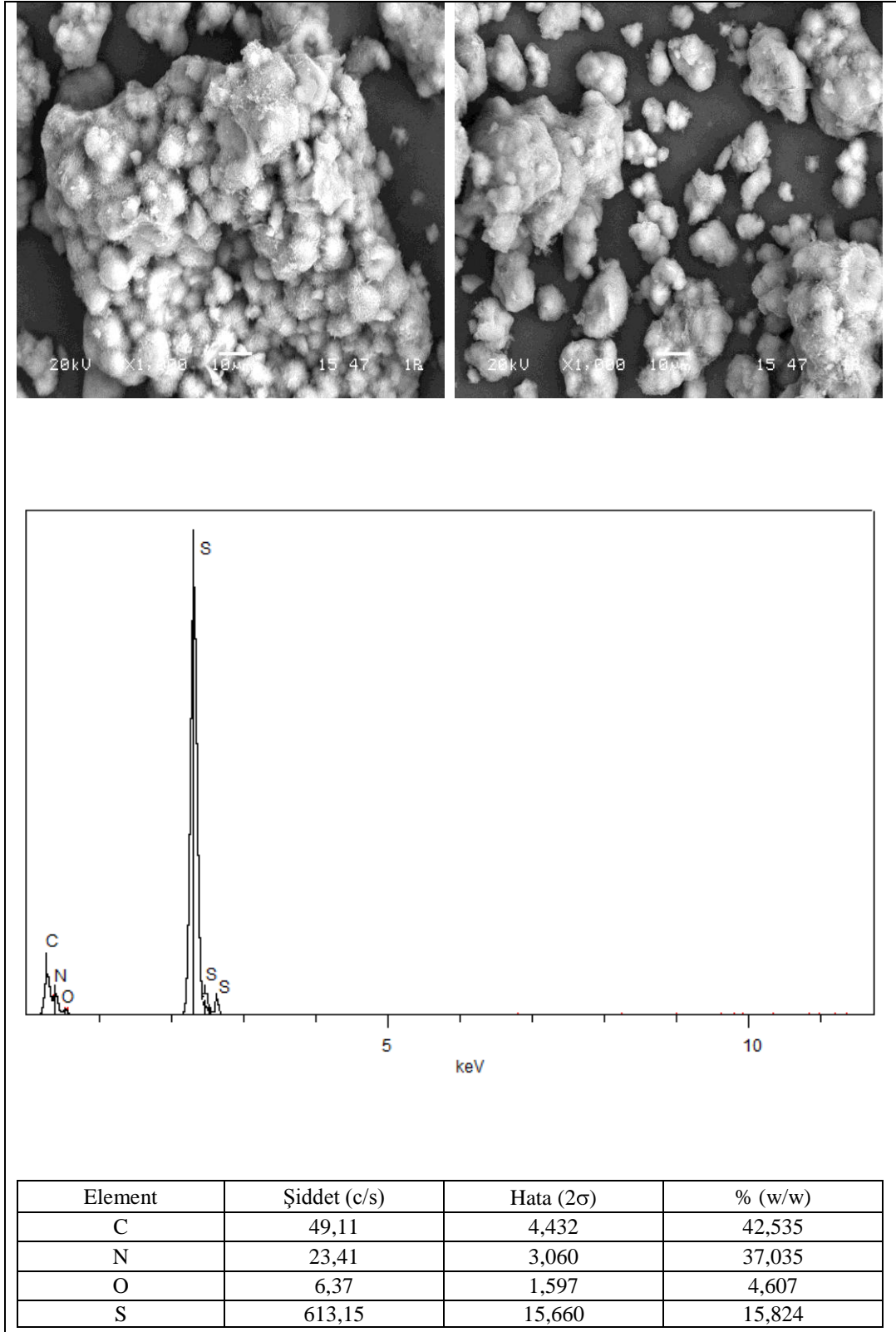
Şekil 5.3. TUF reçinesinin yapısı

TUF reçinesinin selenyum adsorplamadan önceki ve sonraki FTIR spektrumları incelendiğinde iki spektrum arasında önemli değişiklik  $540$  ve  $563\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerde görülmektedir. Bu bölgedeki pikler S-S bağlanmasına aittir. Bu da tiyoüre fonksiyonel yapısının yükseltgenmesi ile formamidin disülfür yapısına dönüştüğünü göstermektedir. Tiyoürenin yükseltgenme reaksiyonu (5.1) denklemi ile verilmiştir.

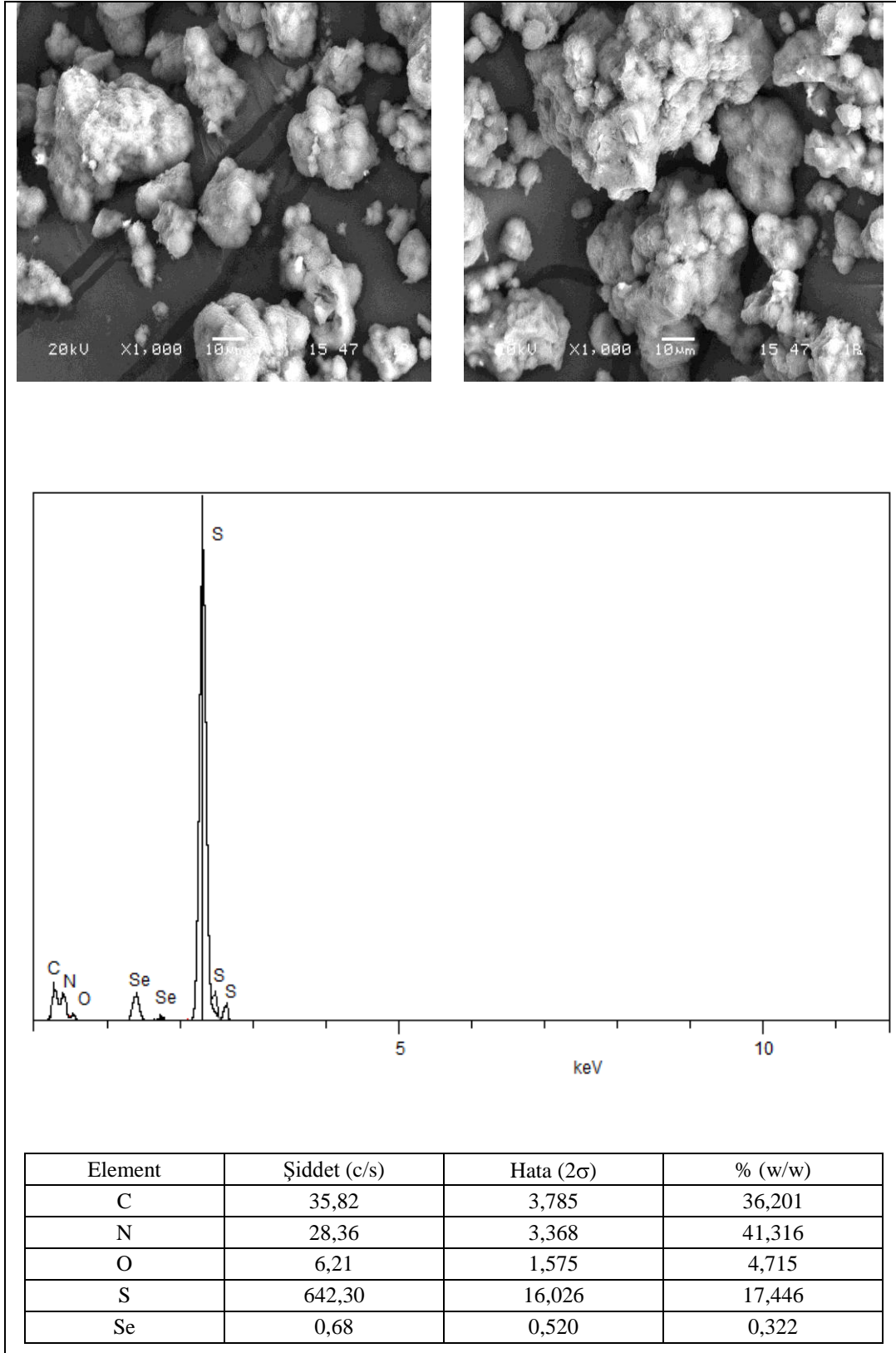


### 5.1.3. SEM/EDS analizi

TUF reçinesinin selenyum adsorpsiyonu öncesi ve sonrasında alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'de gösterilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde adsorpsiyon sonrasında tanecikler arasında bir miktar madde biriktiği gözlemlenmektedir. Reçine yapısında büyük bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. EDS analizine göre reçine tarafından selenyum adsorplandığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.4. TUF reçinesinin SEM mikrografi ve EDS analizi



Şekil 5.5. Selenyum adsorplamış TUF reçinesinin SEM mikrografı ve EDS analizi

## 5.2. Selenyum Adsorpsiyon Çalışmaları

### 5.2.1. Asitlik-bazlık etkisi

#### 5.2.1.1. Selenit iyonlarının adsorpsiyonu

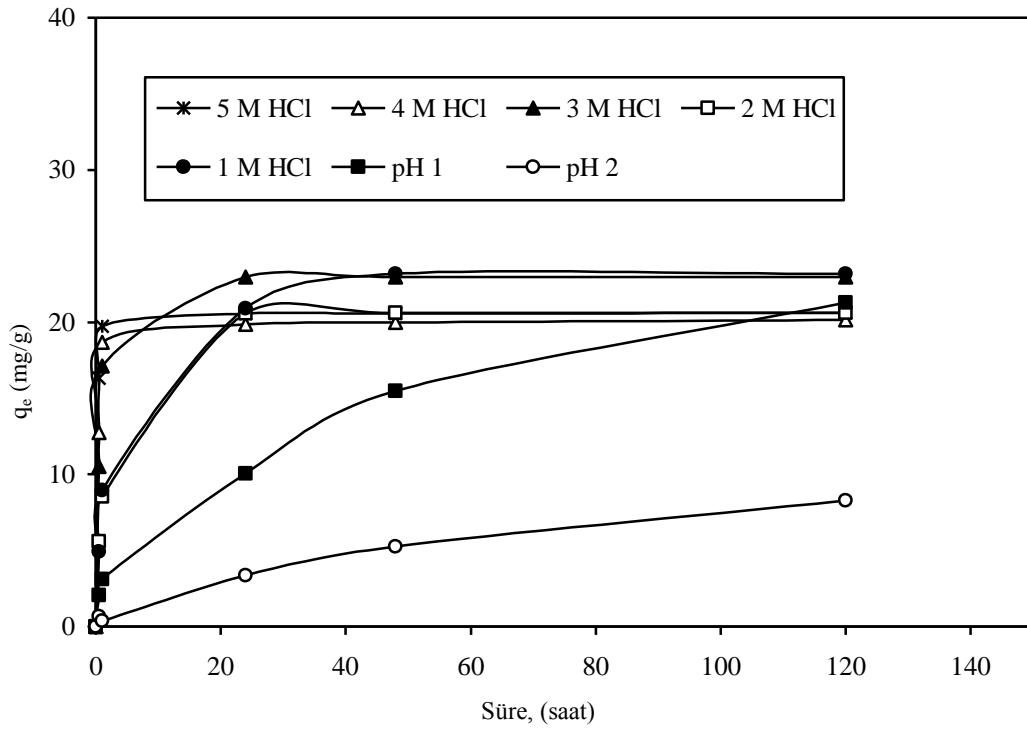
TUF reçinesi ile selenit iyonlarının adsorpsiyon çalışması 0,5 g reçine kullanılarak yapılmış olup selenit çözeltisi olarak da 250 mL'lik 50 mg/L konsantrasyona sahip çözeltiler kullanılarak 120 saatlik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışma aralığı pH 1'den 10'a kadar olan farklı pH'lar ve 1-5 M HCl konsantrasyonları şeklinde seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar gram reçine başına tutulan mg selenyum ( $q_e$ ) olarak Tablo 5.2, Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.2. TUF reçinesi ile selenit iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

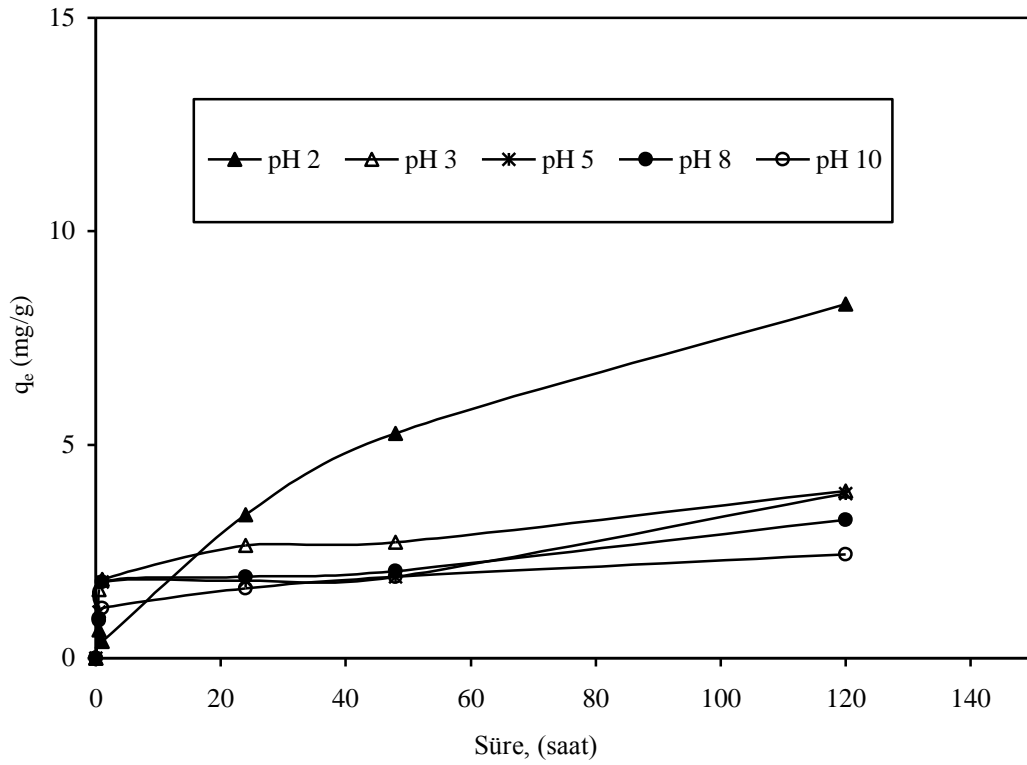
Asitlik-bazlık	0 saat	0,5 saat	1 saat	24 saat	48 saat	120 saat
	$q_e$ (mg/g)					
5 M HCl	0	16,34	19,73	20,55	20,55	20,60
4 M HCl	0	12,73	18,67	19,87	19,96	20,16
3 M HCl	0	10,51	17,12	22,96	22,96	22,96
2 M HCl	0	5,60	8,52	20,57	20,59	20,59
1 M HCl	0	4,94	8,98	20,89	21,19	21,19
pH 1	0	2,08	3,11	10,04	15,48	22,81
pH 2	0	0,66	0,39	3,36	5,27	8,29
pH 3	0	1,61	1,85	2,64	2,72	3,91
pH 5	0	1,08	1,78	1,81	1,91	3,85
pH 8	0	0,89	1,78	1,91	2,04	3,24
pH 10	0	0,93	1,17	1,63	1,90	2,43

Şekil 5.7 incelendiğinde bazik ortamlarda adsorpsiyonun oldukça düşük olduğu görülmektedir. Aynı şekilde asitliğin düşük olduğu pH aralığında da adsorpsiyon miktarının yüksek olmadığı söylenilebilir. Ancak yüksek asidik ortam için elde edilen sonuçlar (Şekil 5.6) incelendiğinde adsorpsiyonun daha yüksek olduğu söylenebilmektedir. Asitlik-bazlık etkisi incelendiğinde optimum asitliğin 3 M HCl konsantrasyonu olduğuna karar verilmiş ve bundan sonra bu asitlik ortamında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.



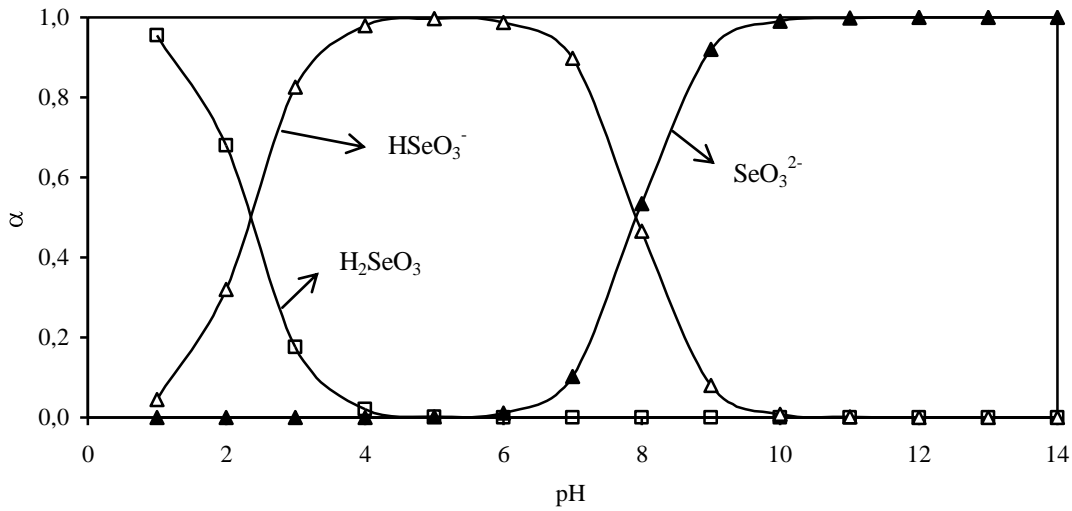


Şekil 5.6. Yüksek asidik ortamlarda selenit adsorpsiyonu



Şekil 5.7. Düşük asidik ve bazik ortamlarda selenit iyonlarının adsorpsiyonu

Selenöz asidi iki protonlu zayıf bir asit olup iyonlaşma denge sabitleri (5.1) ve (5.2) denklemlerinde ve pH'ya bağlı olarak iyonlaşan türlerin kesirleri Şekil 5.8'de verilmiştir. Çözeltinin asit-bazlığına bağlı olarak selenit iyonları farklı protonlanmış türlerinde bulunabilir.



Şekil 5.8. Selenöz asidinin farklı pH'daki türlerinin kesirleri

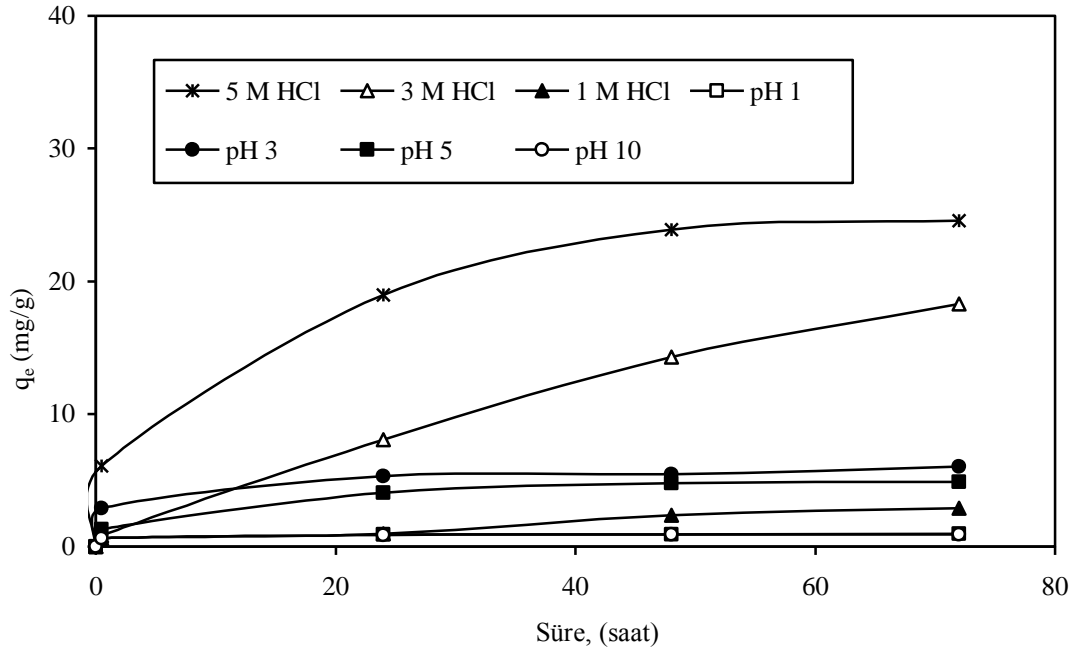
### 5.2.1.2. Selenat iyonlarının adsorpsiyonu

Selenat iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi selenit iyonlarıyla yapılan çalışmayla benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. 0,5 g TUF reçinesi ile 50 mg/L'lik 250 mL selenat çözeltilerinin 72 saat süre ile adsorpsiyonu çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre gram reçine başına tutulan selenat iyonlarının miktarı mg selenyum olarak ( $q_e$ ) hesaplanmış olup Tablo 5.3'de ve Şekil 5.9'da verilmiştir. Selenat iyonlarının adsorpsiyonu incelendiğinde asitlik arttıkça adsorpsiyon miktarının arttığı görülmektedir. Selenat iyonları için yapılan çalışmalarda optimum asitlik olarak 5 M HCl konsantrasyonu seçilmiştir. Daha yüksek asitlikte daha fazla adsorpsiyon meydana gelebilir. Fakat 5 M HCl asitlik üzerine çalışmanın reçine kararlılığı

açısından ve ekonomik açıdan çok uygun olmadığı düşünülmüştür.

Tablo 5.3. TUF reçinesi ile selenat iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

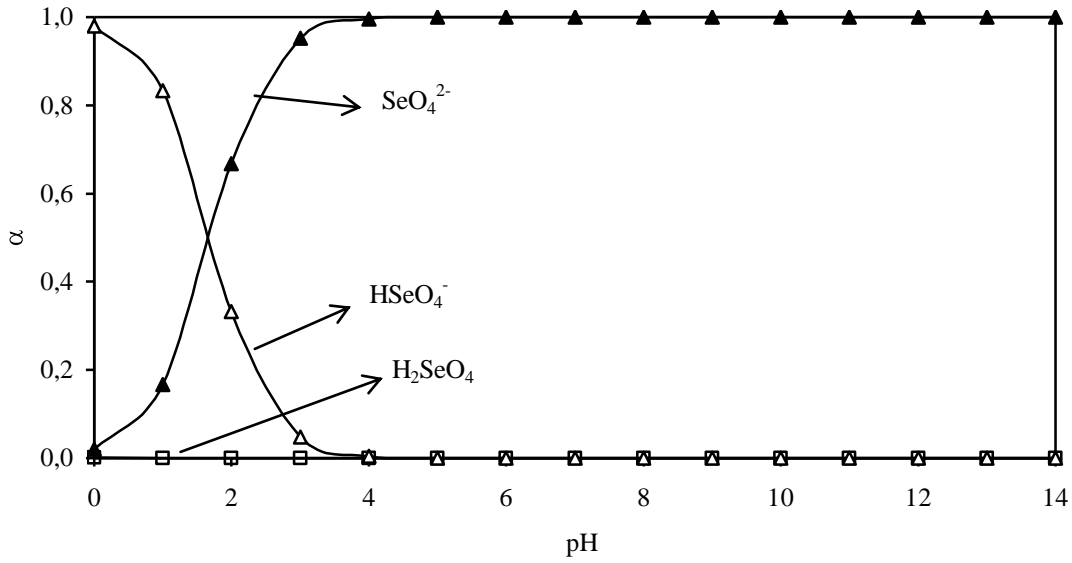
Asitlik-bazlık	0 saat	1 saat	24 saat	48 saat	72 saat
	$q_e$ (mg/g)				
5 M HCl	0	6,07	18,95	23,87	24,57
3 M HCl	0	0,83	8,07	14,28	18,31
1 M HCl	0	0,64	0,98	2,38	2,90
pH 1	0	0,40	0,90	0,94	0,97
pH 3	0	2,91	5,31	5,45	6,02
pH 5	0	1,30	4,04	4,80	4,85
pH 10	0	0,65	0,88	0,90	0,90



Şekil 5.9. Farklı asit ve bazlıkta selenat iyonlarının adsorpsiyonu

Selenik asidin de iyonlaşma denge sabitleri (5.7) ve (5.8) denklemlerinde ve pH'ya bağlı olarak iyonlaşan türlerin kesirleri Şekil 5.10'da verilmiştir. Çözeltinin asit-bazlığına bağlı olarak selenat iyonları da farklı protonlanmış türlerinde bulunabilmektedir.





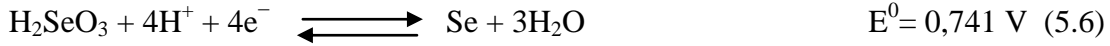
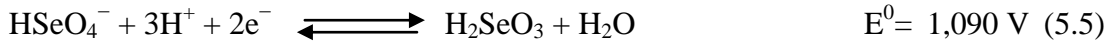
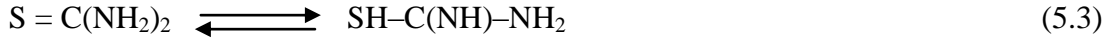
Şekil 5.10. Selenik asidin farklı pH'daki türlerinin kesirleri

Selenit ve selenat iyonlarının TUF reçinesi üzerine adsorpsiyonu reçinedeki  $>NH_2^+$  grubu ile  $HSeO_3^-$  ve  $HSeO_4^-$  gibi selenit veya selenat türleri arasında iyon etkileşimi ile meydana gelebileceği düşünülebilir. Ancak adsorpsiyon sonunda reçine rengi sarı-kırmızı elementel selenyum rengine değiştiği gözlenmiştir (Şekil 5.11). Dolayısı ile adsorpsiyon esnasında etkin mekanizmanın indirgenme-yükseltgenme olduğu ileri sürülebilir.



Şekil 5.11. Farklı asitlik ve bazlıkta elementel selenyum oluşumu

Tiyüenin, selenit ve selenatın iyonlarının standart indirgenme potansiyelleri eşitlik 5.3, 5.4, 5.5 ve 5.6'da verilmiştir. Çözünmüş halde tiyoüre selenit iyonlarını indirgeyebilmektedir. Bu çalışmada polimerik haldeki tiyoüre ve çözeltideki selenit iyonları arasında indirgenme-yükseltgenme meydana geldiği gözlenmiştir.

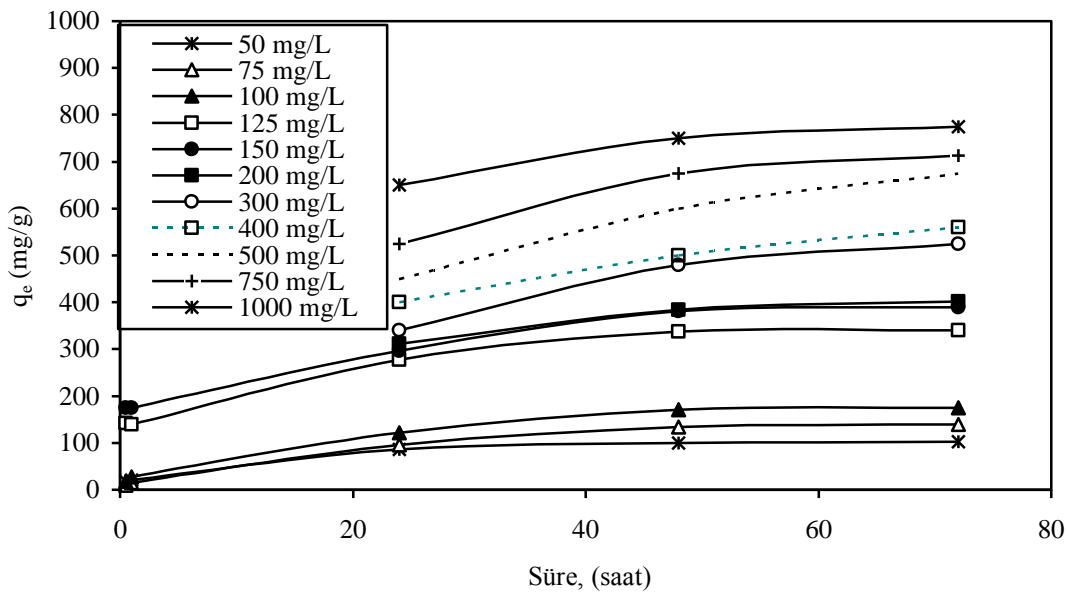


Ayrıca yüksek asidik ortamda adsorpsiyon meydana gelmesi ise eşitlik 5.5 ve 5.6'da selenat iyonlarının indirgenme reaksiyonlarında reaksiyona giren  $H^+$  iyonlarının gerekliliğinden kaynaklandığı söylenebilir.

## 5.2.2. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

### 5.2.2.1. Selenit iyonlarının adsorpsiyonu

50-1000 mg/L aralığındaki farklı konsantrasyonlarda selenit iyonlarını içeren 250 mL'lik çözeltiler 0,1 g TUF reçinesi ile 72 saatlik adsorpsiyon çalışması sonucunda başlangıç konsantrasyonu etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin asitliği optimum asitlik olarak seçilen 3 M HCl konsantrasyonu şeklinde ayarlanmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarından gram reçine başına adsorbe edilen selenit iyonları mg selenyum olarak ( $q_e$ ) hesaplanmış ve bulunan sonuçlar Şekil 5.12 ve Tablo 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.12. Selenit iyonları adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi

Tablo 5.4. TUF reçinesi ile selenit iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi

C <sub>0</sub> (mg/L)	0,5 saat	1 saat	24 saat	48 saat	72 saat
	q <sub>e</sub> (mg/g)				
50	17,8	20,3	85,9	100,4	102,5
75	10,0	15,0	95,6	133,7	140,0
100	18,4	27,2	121,2	170,8	174,7
125	141,8	138,8	277,5	337,3	339,8
150	174,8	175,5	296,9	381,4	389,8
200			247,3	383,6	401,3
300			340,4	480,0	525,0
400			400,0	500,0	560,0
500			450,0	600,0	675,0
750			525,0	675,0	712,5
1000			650,0	750,0	775,0

Şekil 5.12 incelendiğinde 72 saat sonunda bütün konsantrasyonların dengeye geldiği söylenebilmektedir. Ayrıca selenit iyonları konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun da arttığı görülmekte ve 1000 mg/L konsantrasyona kadar çıkılmasına rağmen adsorpsiyon artışı devam etmektedir.

### 5.2.2.2. Selenat iyonlarının adsorpsiyonu

Selenat iyonlarıyla yapılan çalışmada 100-500 mg/L konsantrasyon aralığında çalışılmıştır. Her biri 250 mL olacak şekilde hazırlanan selenat iyonları içeren farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler için asitlik, optimum asitlik olarak seçilen 5 M HCl konsantrasyonu olarak ayarlanmıştır. Selenit iyonları için yapılan çalışmadaki gibi 0,1 g TUF reçinesi kullanılarak gerçekleştirilen selenat iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi incelemesi sonucunda alınan ölçümlere göre bulunan değerler gram reçine başına mg selenyum olarak (q<sub>e</sub>) hesaplanarak Tablo 5.5 ve Şekil 5.13'de verilmiştir.

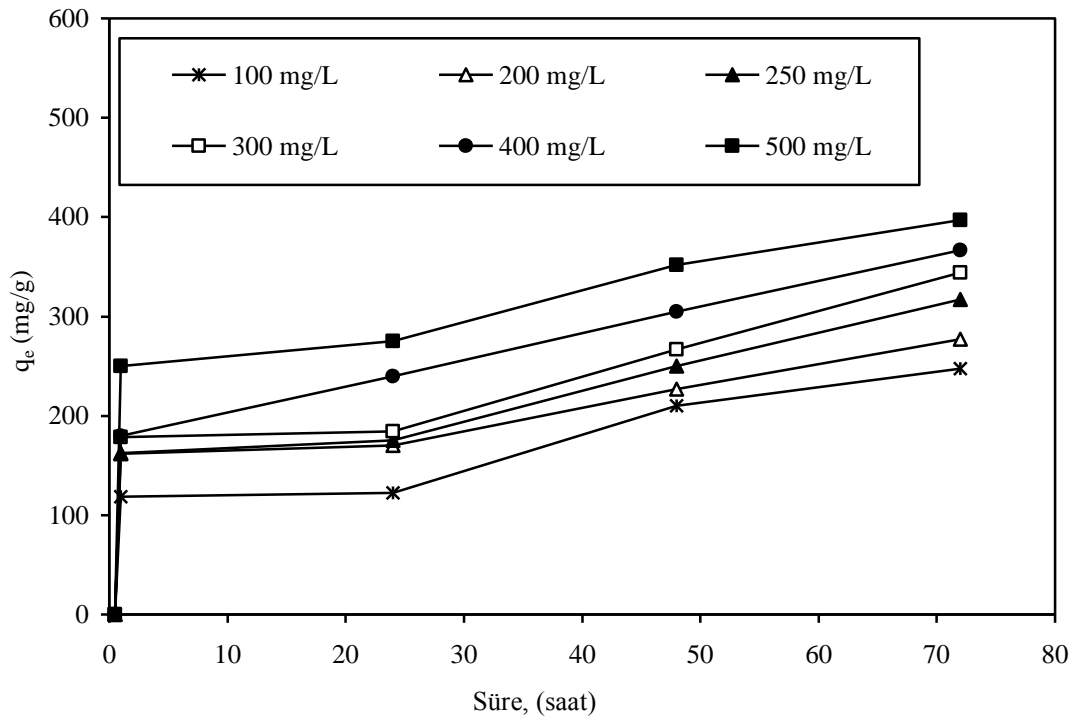
### 5.3. Adsorpsiyon izotermi

TUF reçinesi kullanılarak yapılan selenit ve selenat iyonlarına ait adsorpsiyon

çalışmalarından elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır.

Tablo 5.5. TUF reçinesi ile selenat iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi

$C_0$ (mg/L)	0 saat	0,5 saat	1 saat	24 saat	48 saat	72 saat
	$q_e$ (mg/g)					
100	0	118,9	122,2	210,3	247,3	248,0
200	0	162,0	170,0	227,0	277,0	285,0
250	0	162,5	175,0	250,0	317,0	355,0
300	0	178,8	184,2	266,9	344,2	381,4
400	0	180,0	240,0	305,0	367,0	440,0
500	0	250,0	275,0	352,0	397,0	490,0



Şekil 5.13. Selenat iyonları adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi

### 5.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaştığında moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın bir molekül

kalınlığında olduğu temeline dayanır [37]. Ayrıca bu izoterme göre; adsorplanmış moleküller arasında etkileşim yoktur ve bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler [36]. Langmuir izotermi değişik denklemlerle ifade edilebilmektedir [37].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L C_e} + \frac{a_L}{K_L} \quad (5.16)$$

Bu eşitlikte, genellikle verilerin değerlendirilmesinde lineerleştirme şekliyle kullanılır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L \cdot C_e}{K_L} \quad (5.17)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (5.18)$$

Burada;

$C_e$ : Denge halinde çözelti konsantrasyonu (mg/L),

$q_e$ : Gram adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

$K_L$  ve  $a_L$ : Adsorpsiyon sabitleridir.

$Q_{\max}$ :  $K_L/a_L =$  Maksimum adsorpsiyon kapasitesidir ve denklem (5.17)'e göre  $C_e/q_e$  ye karşı  $C_e$  grafiğinin eğiminin tersinden ( $Q_{\max} = 1/\alpha = K_L/a_L$ ) hesaplanabilir [37].

### 5.3.1.1. Selenit iyonları

TUF reçinesi kullanılarak yapılan selenit iyonlarına ait adsorpsiyon çalışmasının adsorpsiyon kapasitesini Langmuir izotermi kullanılarak hesaplamak için 0,1 g TUF reçinesi kullanılarak 250'şer mL'lik 50, 75, 100, 125, 150, 200, 300, 400, 500, 750 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında selenit iyonları içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin asitlikleri 3 M HCl konsantrasyonu olarak ayarlanmış ve 72 saat sonundaki analiz sonuçlarına göre  $C_e$  ve  $q_e$  değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen

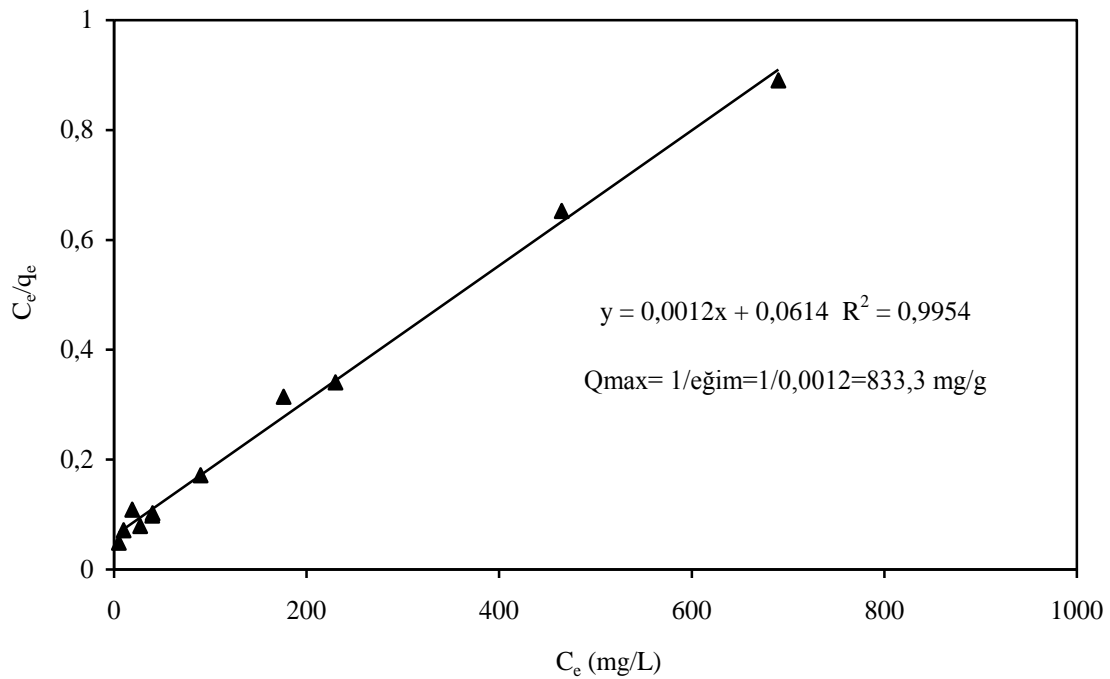


değerler Tablo 5.6'da verilmiş olup bu değerlere göre çizilen Langmuir izotermi de Şekil 5.14'de gösterilmiştir.

Tablo 5.6. Selenit adsorpsiyonunda  $C_0$ ,  $C_e$  ve  $q_e$  değerleri

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$
50	5,0	102,5	0,0488
75	10,0	140,0	0,0714
100	19,0	174,7	0,1088
125	27,0	339,8	0,0795
150	40,0	389,8	0,1026
200	39,5	401,3	0,0984
300	90,0	525,0	0,1714
400	176,0	560,0	0,3143
500	230,0	675,0	0,3407
750	465,0	712,5	0,6526
1000	690,0	775,0	0,8903

Şekil 5.14'de verilen Langmuir izotermine göre adsorpsiyon kapasitesi 833,3 mg/g olarak bulunmuştur. Denklem 5.18'e göre adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti b ise 0,0026 (L/mg) olarak hesaplanmıştır.



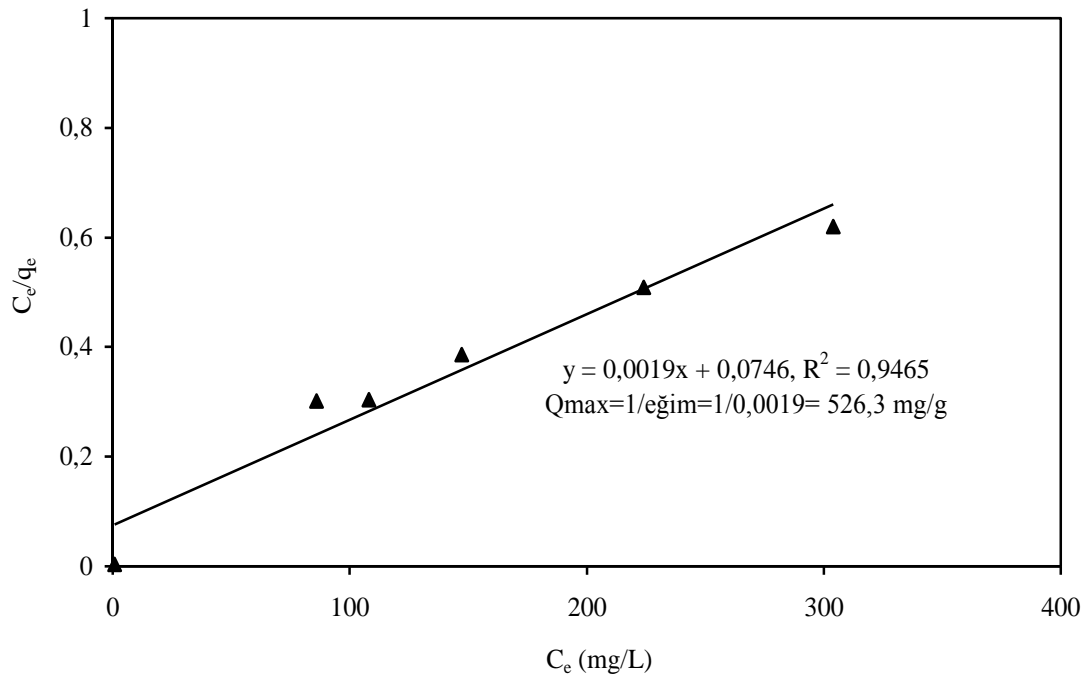
Şekil 5.14. Selenit iyonları Langmuir izotermi

### 5.3.1.2. Selenat iyonları

Langmuir izoterminde göre selenat iyonlarının adsorpsiyon kapasitesini hesaplamak için 0,1 g TUF reçinesi ile 5 M HCl konsantrasyonunda hazırlanan 100, 200, 250, 300, 400, ve 500 mg/L'lik çözeltiler kullanılmıştır. Selenit iyonlarında olduğu gibi 72 saatlik adsorpsiyon sonunda ölçümler alınmış ve  $C_0$ ,  $C_e$  ve  $q_e$  değerleri hesaplanarak Tablo 5.7'de ve Langmuir izoterminde ise Şekil 5.15'de verilmiştir.

Tablo 5.7. Selenat adsorpsiyonunda  $C_0$ ,  $C_e$  ve  $q_e$  değerleri

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$
100	0,8	248	0,003
200	86	285	0,302
250	108	355	0,304
300	147	381	0,386
400	224	440	0,509
500	304	490	0,620



Şekil 5.15. Selenat iyonları Langmuir izoterminde

Selenat iyonları için Langmuir izotermine göre adsorpsiyon kapasitesi 526,3 mg/g olarak bulunmuştur. Buna göre selenit iyonları ile selenat iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi karşılaştırıldığında selenit iyonlarının daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca selenat iyonları için denklem 5.18'e göre hesaplanan Langmuir sabiti olan b ise 0,0250 (L/mg) olarak hesaplanmıştır.

### 5.3.2. Freundlich izotermi

Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir ve farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir.

$$q_e = k_F \times C_e^{1/n} \quad (5.19)$$

Burada;

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

$k_F$ : Adsorpsiyon kapasitesi (Deneysel olarak hesaplanır) (L/g),

$n$ : Adsorpsiyon yoğunluğudur (birimsiz).

Freundlich izoterm denkleminde (5.19) eşitliğin her iki tarafının da logaritması alınarak doğrusal hale getirilir (5.20).

$$\log q_e = \log k_F + 1/n \log C_e \quad (5.20)$$

$\log q_e$ 'nin  $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe dökülmesiyle  $k_F$  ve  $n$  sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası  $\log k_F$ 'yi ve eğimi de  $1/n$ 'i vermektedir.  $n > 1$  değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir [42]. Kapasite yükseldikçe  $k_F$  değeri büyür.  $1/n$  heterojenlik faktörüdür [43,44].

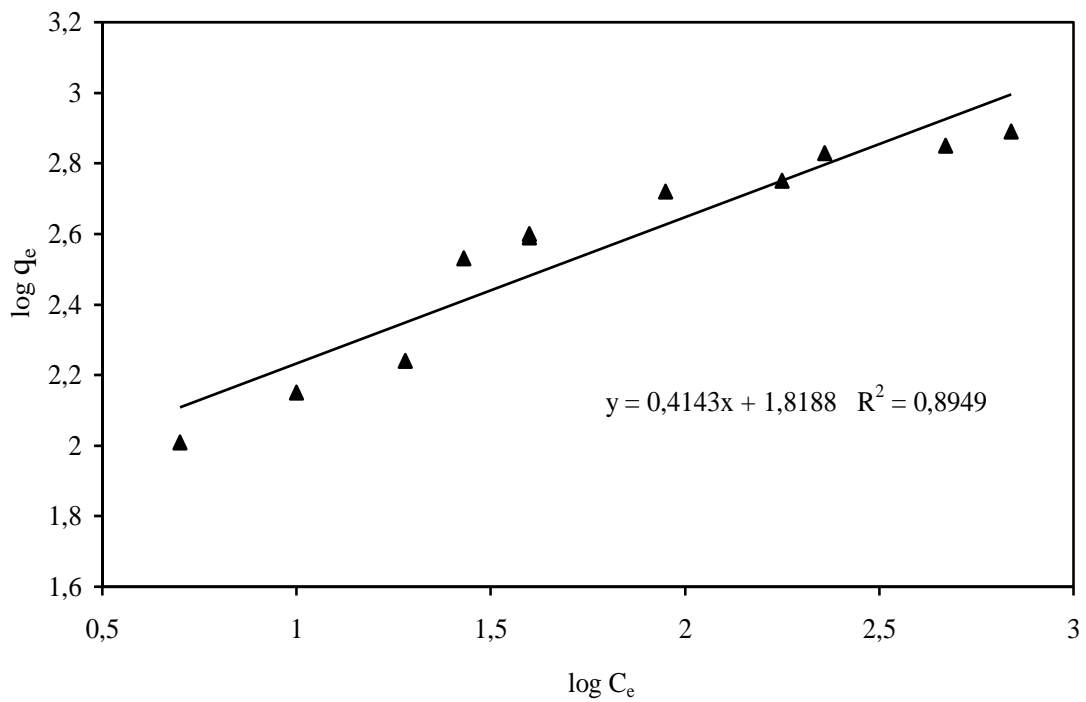
#### 5.3.2.1. Selenit iyonları

Selenit iyonlarının Langmuir izotermi için elde edilen ölçüm sonuçları Freundlich izotermi için de kullanılmıştır. Freundlich izotermi çizilebilmek için gerekli olan

değerler bu sonuçlar kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 5.8'de verilmiştir. Çizilen Freundlich izotermi ise Şekil 5.16'da görülmektedir.

Tablo 5.8. Selenit adsorpsiyonu  $\log q_e$  ve  $\log C_e$  değerleri

$C_0$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$\log q_e$	$C_e$ (mg/L)	$\log C_e$
50	102,5	2,01	5	0,70
75	140,0	2,15	10	1,00
100	174,7	2,24	19	1,28
125	339,8	2,53	27	1,43
150	389,8	2,59	39	1,60
200	401,3	2,60	40	1,60
300	525,0	2,72	90	1,95
400	560,0	2,75	176	2,25
500	675,0	2,83	230	2,36
750	712,5	2,85	465	2,67
1000	775,0	2,89	690	2,84



Şekil 5.16. Selenit iyonları Freundlich izotermi

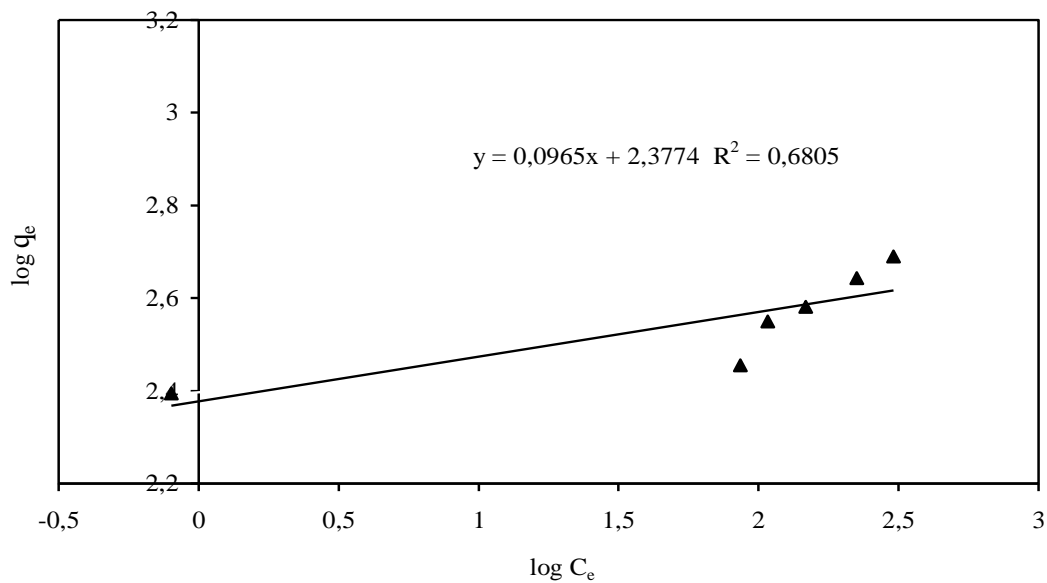
Selenat iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi için çizilen Freundlich izotermine göre denklem 5.20'den hesaplanan  $k_F$  değeri 65,88 L/g olarak, n sabiti ise 2,414 bulunmuştur.

### 5.3.2.2. Selenat iyonları

Selenit iyonlarında olduğu gibi selenat iyonlarının da Freundlich izotermi selenat iyonlarının Langmuir izotermi için kullanılan analiz sonuçlarına göre hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Tablo 5.9'da, buna göre çizilen Freundlich izotermi de Şekil 5.17'de gösterilmektedir.

Tablo 5.9. Selenat adsorpsiyonu  $\log q_e$  ve  $\log C_e$  değerleri

$C_0$ (mg/L)	$q_e$	$\log q_e$	$C_e$ (mg/L)	$\log C_e$
100	248	2,394	0,8	-0,097
200	285	2,455	86	1,934
250	355	2,550	108	2,033
300	381	2,581	147	2,168
400	440	2,643	224	2,350
500	490	2,690	304	2,483



Şekil 5.17. Selenat iyonları Freundlich izotermi

Selenit ve selenat adsorpsiyonları verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmış ve bu izotermilerin hesaplanan sabitleri Tablo 5.10'da verilmiştir. Hem selenit ve hem de selenat adsorpsiyonunda Langmuir izotermine ait regresyon katsayıları ( $R^2$ ) daha yüksek olduğu bulunmuştur. Böylece selenit ve selenat iyonlarının TUF reçinesi ile adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmüş ve Langmuir izoterminden adsorpsiyon kapasiteleri selenit iyonları için 833,3 ve selenat iyonları için 526,3 mg Se/g reçine olarak hesaplanmıştır.

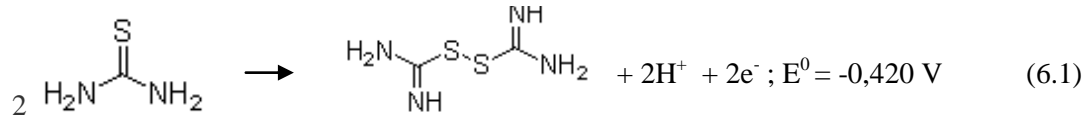
Tablo 5.10. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{max}$ (mg/g)	<b>b</b>	$R^2$	$k_F$	<b>n</b>	$R^2$
Selenit	833,3	0,0195	0,9954	65,88	2,414	0,8949
Selenat	526,3	0,0250	0,9465	238,45	10,360	0,6805

## BÖLÜM 6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, TUF reçinesi sentezlenerek selenit ve selenat iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen bazı önemli sonuçlar aşağıda sırasıyla özetlenmiştir.

Sentezlenen TUF reçinesinin elementel analizi yapılmış ve reçinenin bileşimi %25,32 C, %27,92 N, %4,41 H, %32,21 S ve %10,15 O olarak bulunmuştur. TUF reçinesinin selenit iyonları adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasında 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında FTIR spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlardan 540 ve 563  $\text{cm}^{-1}$ 'deki piklerde değişme olduğu kaydedilmiştir. Bu bölgedeki pikler S-S bağlanmasına ait olduğu ve bu değişimin de tiyoüre fonksiyonel yapısının formamidin disülfür yapısına yükseltgendiğini göstermektedir.



Ayrıca selenit iyonlarının adsorpsiyonundan önce ve sonra TUF reçinesinin SEM/EDS analizi yapılmıştır. SEM görüntülerinden adsorpsiyon sonrasında tanecikler arasında bir miktar madde biriktiği gözlenmiştir. EDS analizine göre de reçine tarafından selenyum adsorplandığı bulunmuştur.

Selenit ve selenat iyonlarının TUF reçinesi ile adsorpsiyonuna çözeltideki asitlik-bazlığın etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlara göre her iki iyonun adsorpsiyon için yüksek  $\text{H}^+$  iyonu konsantrasyonu gerektiği görülmüştür. Selenit iyonları için optimum asitlik 3 M HCl konsantrasyonu ve selenat iyonları için 5 M HCl konsantrasyonu seçilmiştir. Selenat iyonlarının adsorpsiyonu için daha fazla asitlik

gerektiği görülmüştür.

Adsorpsiyon sırasında selenit ve selenat iyonları turuncu-kırmızı renkli elementel seleniyuma ( $Se^0$ ) indirgenmektedir. Adsorpsiyon mekanizmasının indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları ile kimyasal adsorpsiyon olduğu söylenebilir.

Deneysel çalışmalarda adsorpsiyon süresi olarak 72 saat süreye kadar çalışmış ve bu iki iyonun adsorpsiyonu 24 saatten sonra etkili olarak meydana geldiği bulunmuştur.

Hem selenit ve hem de selenat iyonlarının adsorpsiyonu farklı başlangıç konsantrasyonları ile çalışılmış ve elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır. Her iki iyon için Langmuir izoterminin daha uygun olduğu bulunmuştur.

Langmuir izoterminden TUF reçinesinin selenit iyonları adsorpsiyon kapasitesi 833,3 mg/g olarak ve selenat iyonları adsorpsiyon kapasitesi de 526,3 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu adsorpsiyon kapasiteleri seçilen optimum asitlik için geçerlidir. Asitlik hem selenit ve hem de selenat iyonlarının adsorpsiyonunda çok etkili olduğundan farklı asitliklerde çalışılması durumunda adsorpsiyon kapasitelerinin değişebileceği göz önüne alınmalıdır.



## BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışma için sentezlenen tıyoüre-formaldehit reçinesi ile çözeltilerden selenit ve selenat iyonları halinde selenyum adsorpsiyonu çalışılmış ve elde edilen sonuçlardan bazıları aşağıda irdelenmiştir.

TUF reçinesinin elementel analizinde % 32,21 kükürt ve % 27,92 azot atomları, ve formaldehit veya suyun tamamen ayrılmamasından dolayı da % 10,15 oksijen bulunmuştur. Reçinede bulunan bu oksijen içeriği reçine yapısında ara ürün olan  $-CH_2-O-CH_2-$  yapısının kaldığını göstermektedir. Reçinenin daha yüksek sıcaklıklarda veya daha uzun süre kurutulması ile bu eter yapısı uzaklaştırılabilir. Ancak EDS analizlerine göre yüzeyde  $-CH_2-O-CH_2-$  yapısının daha az olduğu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca yapılacak olan yeni çalışmalarda TUF reçinesi daha fazla S içerecek şekilde  $CS_2$  gibi maddelerle modifiye edilerek selenyum adsorpsiyonu veya başka iyonların adsorpsiyonları incelenebilir.

Selenit ve selenat iyonlarının adsorpsiyonuna asitlik-bazlık etkisinin incelendiği çalışmalardan selenyum adsorpsiyonu için yüksek asitlik gerektiği bulunmuş ve optimum asitlik olarak da sırasıyla 3 M HCl ve 5 M HCl konsantrasyonlarının uygun olduğu görülmüştür. Selenat iyonlarının adsorpsiyonunda selenit iyonlarına göre daha yüksek asitlik gerekmektedir. Bu da elementel selenyuma indirgenme reaksiyonları dikkate alındığında selenattan elementel selenyuma indirgenirken daha fazla  $H^+$  gerektiğinden kaynaklanmaktadır.

Adsorpsiyon sırasında indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu adsorpsiyon çalışmasından hareketle nano selenyum üretilmesi amacıyla yeni çalışmalar tasarlanabilir. İndirgenmenin yavaş olması farklı asitliklerde adsorpsiyon miktarının değişmesi farklı nano boyutta elementel selenyum üretiminde avantaj sağlayabilir.

Adsorpsiyon esnasında oluşan elementel selenyumun reçine üzerinden uygun bir yükseltgeyici madde ile sıyırılması ve TUF reçinesinin rejenerasyonunun ayrı bir şekilde çalışılması gerekmektedir. Uygun bir çözelti ile sıyırılma sağlandığında selenyumun ön zenginleştirme işlemlerinde TUF reçinesi kullanılabilir.

TUF reçinesinin sentezi esnasında ortama ilave edilecek selenit veya selenat iyonları TUF reçinesinin iletkenlik veya kararlılık gibi özelliklerine farklı bir etki yapabilir. Ayrıca bu şekilde selenyum baskılı (imprinted) bir polimer de elde edilebilir.

Selenyum bitki, hayvan ve insanlar için eser düzeyde bulunan bir element olduğundan eser düzeydeki selenyum analizleri önemlidir. TUF reçinesi eser düzeydeki selenyum konsantrasyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] EROSA, MSD., HÖLL, WH., HORST, J., Sorption of selenium species onto weakly basic anion exchangers: I. Equilibrium studies, *React. Funct. Polym.*, 69(8), 576-585, 2009.
- [2] LIN, TS., Inorganic selenium speciation in groundwaters by solid phase extraction on Dowex 1X2, *J. Hazard. Mater.*, 149(1), 80–85, 2007.
- [3] ZHANG, N., LIN, LS., GANG, DC., Adsorptive selenite removal from water using iron-coated GAC adsorbents, *Water Res.*, 42(14), 3809-3816, 2008.
- [4] SABARUDIN, A., OSHITA, K., OSHIMA, M., MOTOMIZU, S., Synthesis of chitosan resin possessing 3,4-diamino benzoic acid moiety for the collection/concentration of arsenic and selenium in water samples and their measurement by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 542(2), 207–215, 2005.
- [5] NISHIMURA, T., HASHIMOTO, H., Removal of selenium (VI) from aqueous solution with polyamine-type weakly basic ion exchange resin, *Separ. Sci. Technol.*, 42(14), 3155-3167, 2007.
- [6] GÜRKAN, R., Selenyumun katalizlediği (indikatör-redoks) tepkimelere dayalı olarak eser derişimde selenyumun kinetik-spektrofotometrik yöntemle belirlenmesi, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ekim 2002.
- [7] TÜZEN, M., SOYLAK, M., ESENER (MELEK), E., SAYGI, KÖ., Selenyumun katı faz ekstraksiyonu ile türlemesi ve çeşitli matriks ortamlarında tayini, TÜBİTAK, TBAG (104T448), Tokat, Aralık 20-24, 2006.
- [8] İNAM, R., Selenyumun adsorptive sıyırma voltametriseve diferansiyel puls polarografisi ile tayini için yöntem geliştirilmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ekim 1997.
- [9] WASEWAR, KL., PRASAD, B., GULIPALLI, S., Removal of selenium by adsorption onto granular activated carbon (GAC) and powdered activated carbon (PAC), *Clean-Soil Air Water*, 37(11), 872-883, 2009.

- [10] CHAN, YT., KUAN, WH., CHEN, TY., WANG, MK., Adsorption mechanism of selenate and selenite on the binary oxide systems, *Water Res.*, 43(17), 4412-4420, 2009.
- [11] YANG, L., SHAHRIVARI, Z., LIU, PKT., SAHIMI, M., TSOTSIS, T., Removal of trace level of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 6804, 2005.
- [12] ROVIRA, M., GIMENEZ, J., MARTINEZ, M., MARTINEZ-LIADÓ, X., de PABLO, J., MARTÍAND, V., DURO, L., Sorption of selenium (IV) and selenium (VI) onto natural iron oxides: goethite and hematite, *J. Hazard. Mater.*, 150, 279, 2008.
- [13] KÜÇÜKBAY, FZ., DEMİR, M., Selenium speciation in Karakaya Dam Lake's water (Malatya-Turkey), *Turk. J. Chem.*, 25, 341-347, 2001.
- [14] ITOH, K., NAKAYAMA, M., CHIKUMA, M., TANAKA, H., Separation and determination of selenium (IV) in environmental water samples by an anion-exchange resin modified with bismuthiol-II and diaminonaphthalene fluorophotometry, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 321(1), 937-633, 1985.
- [15] KHAJEH, M., YAMINI, Y., GHASEMI, E., Imprinted polymer particles for selenium uptake: Synthesis, characterization and analytical applications, *Anal. Chim. Acta*, 581(2), 208-213, 2007.
- [16] BOULT, KA., COWPER, MM., HEATH, TG., SATO, H., SHIBUTANI, T., YUI, M., Towards an understanding of the sorption of U (VI) and Se (IV) on sodium bentonite, *J. Contam. Hydrol.*, 35, 141, 1998.
- [17] EL-SHAFFEY, EI., Removal of Se (IV) from aqueous solution using sulphuric acid-treated peanut shell, *J. Environ. Manag.*, 84, 620, 2007.
- [18] ŞAHİN, F., VOLKAN, M., HOWARD, AG., ATAMAN, OY., Selective pre-concentration of selenite from aqueous samples using mercapto-silica, *Talanta*, 60(5), 1003-1009, 2003.
- [19] AYDIN, A., İMAMOĞLU, M., GÜLFEN, M., Separation and recovery of gold (III) from base metal ions using melamine-formaldehyde-thiourea chelating resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107(2), 1201-1206, 2008.
- [20] YİRİKOĞLU, H., GÜLFEN, M., Separation and recovery of silver (I) ions from base metal ions by melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) chelating resin, *Separ. Sci. Technol.*, 43(2), 376-388, 2008.
- [21] BİRİNCİ, E., GÜLFEN, M., AYDIN, AO., Separation and recovery of palladium (II) from base metal ions by melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) chelating resin, *Hydrometallurgy*, 95(1-2), 15-21, 2009.

- [22] ERTAN, E., GÜLFEN, M., Separation of gold (III) ions from copper (II) and zinc (II) ions using thiourea-formaldehyde or urea-formaldehyde chelating resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 111(6), 2798-2805, 2009.
- [23] KIRCI, S., GÜLFEN, M., AYDIN, AO., Separation and recovery of silver (I) ions from base metal ions by thiourea- or urea-formaldehyde chelating resin, *Separ. Sci. Technol.*, 44(8), 1869-1883, 2009.
- [24] ÇELİK, Z., GÜLFEN, M., AYDIN, AO., Synthesis of a novel dithiooxamide-formaldehyde resin and its application to the adsorption and separation of silver ions, *J. Hazard. Mater.*, 174(1-3), 556-562, 2010.
- [25] URUÇ, K., Erciyes dağı ve çevresinde yetişen bazı geven (*Astragalus* L.) taksonlarının ve bunların yetiştiği toprakların selenyum içeriği, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz 2005.
- [26] DEMİRCİ, S., Melaminformaldehit reçinesi ile selenyumun zenginleştirme koşullarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 1997.
- [27] TÜRKEN, O., Meme kanseri etyopatogenezinde selenyumun rolünün araştırılması, Uzmanlık Tezi, Gülhane Askeri Tıp Akademisi Haydarpaşa Eğitim Hastanesi İç Hastalıkları Kliniği, 1994.
- [28] SUZUKI, MT., TANCO, ML., TANAKA, DAP., MATSUNAGA, H., YOKOYAMA, T., Adsorption characteristics and removal of oxo-anions of arsenic and selenium on the porous polymers loaded with monoclinic hydrous zirconium oxide, *Separ. Sci. Technol.*, 36(1), 103-111, 2008.
- [29] ALÍA, JM., EDWARDS, HGM., FERNÁNDEZ, A., GARCÍA-NAVARRO, FJ., PRIETO, M., FT-Raman spectra of cis-(bis)thioureaselenium (II) chloride and bromide, *J. Mol. Struct.*, 510, 107-112, 1999.
- [30] DEPECKER, G., BRANGER, C., MARGAILLAN, A., PIGOT, T., BLANC, S., ROBERT-PEILLARD, F., COULOMB, B., BOUDENNE, JL., Synthesis and applications of XAD-4-DAN chelate resin for the separation and determination of Se (IV), *React. Funct. Polym.*, 69, 877-883, 2009.
- [31] EL-SHAFFEY, EI., Sorption of Cd (II) and Se (IV) from aqueous solution using modified rice husk, *J. Hazard. Mater.*, 147, 546-555, 2007.
- [32] ZHANG, N., Selenite removal using GAC based iron-coated adsorbents, Master of Science, West Virginia University College of Engineering and Mineral Resources, 2008.

- [33] AFKHAMI, A., MADRAKIAN, T., Kinetic-spectrophotometric determination of selenium in natural water after preconcentration of elemental selenium on activated carbon, *Talanta*, 58, 311-317, 2002.
- [34] AOYAMA, E., AKAMATSU, K., NAKAGAWA, T., TANAKA, H., Flow injection analysis with on-line preconcentration of trace selenium, *Anal. Sci.*, 7, 617-621, 1991.
- [35] CHWASTOWSKA, J., SKWARA, W., DUDEK, J., STERLINSKA, E., PSZONICKI, L., Speciation analysis of selenium in mineral waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation on dithizone sorbent, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 52, 253, 2007.
- [36] ÇELİK, Z., Ditiyooksamid ve tiyooksamid formaldehit reçineleriyle gümüş iyonlarının çözeltilerden geri kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 2009.
- [37] ERTAN, E., Tiyöre- ve üre-formaldehit reçineleri ile çözeltilerden altın (III) iyonunun geri kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat, 2008.
- [38] KIRCI, S., Tiyöre- ve üre-formaldehit reçineleri ile gümüş iyonlarının geri kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2008.
- [39] PANAHI, HA., SHARIF, AAM., BIGONAH, M., MONIRI, E., Preconcentration and determination of chromium in water with flame atomic absorption spectrometry by thiourea-formaldehyde as chelating resin, *Korean J. Chem. Eng.*, 26(6), 1723-1728, 2009.
- [40] AHAMAD, T., KUMAR, V., NISHAT, N., Synthesis, characterization and antimicrobial activity of transition metal chelated thiourea-formaldehyde resin, *Polym. Int.*, 55(12), 1398-1406, 2006.
- [41] NI, C., YI, C., FENG, Z., Studies of syntheses and adsorption properties of chelating resin from thiourea and formaldehyde, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82(13), 3127-3132, 2001.
- [42] KABAK, H., Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [43] DURMUŞ, Ö., Karbonlaştırılmış ve aktive edilmiş pamuk sapı ile sulu ortamdan organik boyaların giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [44] KULAÇ, E., Ovalbümin ve fibrinojenin metal oksit yüzeylerde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2009.

## ÖZGEÇMİŞ

Nisa GEZER 1985 yılında Sakarya'nın Taraklı ilçesinde doğdu. İlköğrenimini 21 Haziran İlköğretim Okulu'nda tamamladıktan sonra orta öğrenimini Adapazarı Anadolu İmam Hatip Lisesi'nde 2003 yılında birincilikle tamamladı. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ikinci öğretiminden bölüm üçüncüsü ve kimyager olarak mezun oldu. 2009 yılında Türkiye Vagon Sanayi'nde başladığı görevine halen devam etmektedir.