



Anyonik Boyaların Giderilmesi için 4-VP-g-PET Lif ve N-Oksit Türevinin Sentezi

Synthesis of 4-VP-g-PET Fibers and Its Derivate N-Oxide for Removal Anionic Dye

Metin ARSLAN*¹, Kübra GÜNAY²

¹Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale Meslek Yüksekokulu, Yahşihan, 71450 KIRIKKALE

²Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yahşihan, 71450 KIRIKKALE

Başvuru/Received: 20/04/2017

Kabul/Accepted: 27/05/2017

Son Versiyon/Final Version: 15/06/2017

Öz

Bu çalışmada, 4-vinil piridin (4-VP) aşılanmış Poli(etilen tereftalat) (PET) lifler oksitlenerek asit viyole 7 (AV7) boyasının adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Bu amaçla 4-VP aşılanmış PET lifler N-oksitleme yapılarak boya adsorpsiyonu farklı deneysel koşullarda araştırılmıştır. AV7 adsorpsiyonuna ortam pH'sı, boyanın başlangıç derişimi ve sürenin etkileri incelenmiştir. Ayrıca boya adsorpsiyonu yapılmış PET liflerin desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilirliği de incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda aşağıdaki bulgular elde edilmiştir. 4-VP aşılanmış PET liflerin oksitlenenleri, 4-VP aşılanmış PET liflere göre önemli miktarda daha fazla boya adsorplamıştır. N-oksit-4-VP-g-PET lifinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 22 mg g-1 olarak gözlenmiştir. N-oksit-4-VP-g-PET lif üzerine adsorpsiyon için optimum pH 5 bulunmuştur. Adsorplanan AV7 boyasının tamamına yakını (%60) aşılanmış PET liflerden desorbe edilmiştir. Ard arda 10 kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi ile aşılanmış PET liflerin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma olmadan tekrar kullanılabilirliği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler

“N-oksit-4-vinilpiridin, Poli(etilen tereftalat) Lif, Vinil Monomer Aşılama, Asit Viyole 7, Uzaklaştırma, Yeniden Kullanma”

Abstract

In present study, 4-vinyl pyridine grafted Poly(ethylene terephthalate) (4-VP-g-PET) fibers were oxidized and used for adsorption of acid violet 7 (AV7) dye. For this purpose, 4-VP-g-PET fibers were N-oxidized and these oxidized fibers were investigated for dye adsorption under different experimental conditions. The pH of the medium, the initial concentration of the dye and time were the parameters for the AV 7 adsorptions. In addition, desorption and reusability of adsorbed PET fibers were also investigated. As a consequence of current study, the obtained findings were indicated below. N-oxide-4-VP-g-PET fibers were adsorbed significantly more dye than 4-VP-g-PET fibers. N-oxide-4-VP-g-PET fibers maximum adsorption of AV7 was observed at 22 mg g-1 polymer (pH 5). Approximately full of the adsorbed AV 7 dye was desorbed (60%) from inoculated PET fibers. Ten removal-desorption cycles indicated that the reactive fibers were favourable for use it again without notable change in removal capacity.

Key Words

“N-oxide-4-Vinylpyridine, Poly(ethylene terephthalate) Fiber, Grafting Vinyl Monomers, Acid Violet 7, Removal, Reusing”

1. GİRİŞ

Sentetik boyalar tekstil, boya, kağıt ve baskı, deri, gıda gibi birçok endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yüzyılda 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Bu boyaların üretim ve kullanımı sırasında arta kalan boyalar göz önünde bulundurulduğunda, atıksulardaki boya miktarının çevresel olarak önemi ortaya çıkar. Çok düşük derişimdeki sentetik boyanın varlığı bile suda önemli su kirletici madde konumundadırlar. Bu boyalar canlılar üzerinde zehirli veya kanserojen etki gösterebilir. Özellikle de renkli boyalar ışık nüfuzunu engellediğinden suda yaşayan bitkilerin yaşamında fotosentetik aktiviteyi önemli ölçüde etkilemektedir (Stephenson&Sheldon, 1996).

Atıksudaki boyaların giderimi, toksisiteleri nedeniyle önemli konulardan biridir. Bu nedenle, sentetik boyaların uzaklaştırılmasında kullanılan kimyasal ve fiziksel yöntemler incelenmiştir (Weiping vd., 1993). Adsorpsiyon işlemi, sentetik boyaları atıksudan uzaklaştırmak için en yaygın kullanılan fiziko-kimyasal yöntemdir. Sentetik boyaların uzaklaştırılması için birçok adsorbent denenmiştir (Yiğitoğlu vd., 1998) ve fonksiyonel gruplara sahip adsorbanlar geniş bir şekilde araştırılmıştır (Arslan&Yiğitoğlu, 2008).

Sentetik boyalar, fiziksel ve kimyasal işlemler uygulanmış polimerlerin adsorpsiyonuyla uzaklaştırılabilir (Blokland, 1968). Son yıllarda, çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması için amin, amid (Yiğitoğlu&Temoçin, 2010), karboksilik asit (Arslan&Günay, 2016), epoksi (Arslan, 2010), piridin (Yiğitoğlu&Arslan, 2007) ve hidroksil (Yiğitoğlu&Arslan, 2007) gibi farklı işlevsel gruplara sahip lifli polimerlerin sentezlendiği ve kullanıldığı üzerinde durulmuştur.

Poli(etilen tereftalat) (PET); kimyasal maddelere dayanıklı ve yüksek erime noktası nedeniyle endüstriyel kullanıma oldukça elverişlidir. Günümüzde endüstriyel alanda özellikle de tekstilde geniş çapta kullanılmaktadır. Güçlü kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Bakteri ve böceklere karşı dayanıklılığı yanında ışık etkisiyle degradasyona uğramaz. Asit, baz ve deterjanlara karşı dayanıklıdır. Bu iyi özelliklerine rağmen düşük su tutma, zayıf boyanabilirlik, yüksek statik yüklenme ve zayıf yapışkanlık gibi dezavantaj oluşturabilecek özellikleri de vardır (Yiğitoğlu&Arslan, 2005).

PET liflerin dezantajlarını ortadan kaldırmak amacıyla uygulanan yöntemlerden biri poli ester yapısına aşırı kopolimerizasyonla uygun gruplar taşıyan monomerlerin sokulmasıdır. Bu yöntemle ana zincirde ve yan zincirlerde yer alan monomerin türlerine bağlı olarak çok farklı yapılarda aşırı kopolimerler elde edilir (Yiğitoğlu&Temoçin, 2010). Modifiye edilmiş polimer, orijinal polimere göre daha üstün özelliklere sahip olmaktadır.

Bu çalışmada, 4-vinil piridin (4-VP), kimyasal yöntemle PET liflere aşılandı. 4-VP-g-PET liflerinin piridin grubunun N-oksidasyonu ile kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilerek adsorbans gücü artırıldı. Asit Viyolet 7 (AV7) boyasının N-oksit-4-VP-g-PET lifleri ve 4-VP-g-PET lifleri ile sulu çözeltiden uzaklaştırılması incelendi.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Aşırı kopolimerizasyonunda kullanılacak PET lifler SASA (Sun'i ve Sentetik Elyaf A.Ş)'den temin edildi. Lif numuneleri, üretim veya kullanım sırasında meydana gelebilecek herhangi bir kirlenmeye karşı asetonda Soxhlet cihazında yıkandı ve sabit tartıma getirildikten sonra kullanıldı. 4-VP aşırı kopolimerleşmesinde monomer olarak kullanıldı. Oksitleme, %20'lik hidrojen peroksit asetik asit karışımıyla yapıldı.

2.2. Sentez

PET lifler üzerine vinil monomeri aşılama işlemi azot gazı girişi olan 100 ml'lik polimerizasyon tüpleri kullanıldı. PET lifler, içerisinde monomer ve su bulunan polimerizasyon tüplerine konuldu. Polimerizasyon tüpleri sabit sıcaklıktaki su banyosunda azot gazı geçirilerek termal dengeye gelmesi için 20 dakika beklendi. Benzoil peroksit (Bz₂O₂)'nin aseton içerisinde uygun derişimdeki çözeltisinden 2 ml ilave edilerek toplam hacim 20 ml tamamlandı ve geri soğutucu altında azot atmosferinde belirli sürelerde aşılama işlemi yapıldı. Belirlenen aşılama süresi sonunda lifler polimerizasyon tüplerinden alınarak liflerin yüzeyinde kalan çözücü, monomer ve homopolimer metanol ile Soxhlet cihazında yıkanarak uzaklaştırıldı. Lifler etüvde kurutularak tartıldı (Arslan vd., 2003).

Aşılama yüzdesi, orijinal ve aşılama lif tartımlarının farkından gravimetrik olarak tayin edilerek aşağıdaki denklem ile hesaplanır.

$$\% \text{ Aşırı} = [(g_A - g_0)/g_0] \times 100$$

g_A = Aşılama lifin kuru kütlesi,

g_0 = Orijinal lifin kuru kütlesidir.

2.3. N-Oksitleme

50 ml lik erlenlerde 30 ml %20 lik hidrojen peroksit asetik asit karışımına aşılınmış lif atıldı. Bu karışım 25 °C de 24 saat boyunca 125 rpm hızda çalkalayıcıda (Medline BS-21) karıştırıldı. Oksitlenmiş lif 12 saat süresince su ile yıkandı ve etüvde 50 °C de kurutuldu.

2.4. FTIR Spektrum

PET, 4-VP aşılınmış ve oksitlenmiş PET liflerinin FTIR spektrumları elde edildi. Lifler yaklaşık 1 mm boyutta kesildi, KBr ile karıştırıldı ve daha sonra preslendi. Spektrumlar bir Bruker Vertex 70V FTIR fotometrede kaydedildi.

2.5. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Analizi

SEM analizi JEOL Model JSM 5600 kullanılarak orijinal ve 4-VP-g-PET lifinin yüzey morfolojisini araştırmak için gerçekleştirildi.

2.6. Adsorpsiyon Çalışması

Adsorpsiyon işleminin tamamında kesikli (batch) proses ile 50 ml lik erlenlerde gerçekleştirildi. Adsorban olarak kullanılacak oksitlenmiş ve oksitlenmemiş modifiye PET lifler 0,1± 0,01g tartılarak içerisinde 25 ml boya çözeltisi bulunan erlenin içine atıldı, ağzı kapatıldı ve karıştırıcıda 100 rpm hızda belirli derişim, pH ve zamanda karıştırıldı. Numuneler alındı ve numunelerdeki boya konsantrasyonu UV-Visible spektrofotometre ($\lambda=520$ nm, Perkin Elmer Lambda 25) ile tayin edildi. Adsorplanan boya miktarı aşağıdaki denklem ile hesaplandı (Yiğitoğlu&Arslan, 2009).

$$q = (C_0 - C)V/m$$

q = Bir gram adsorban tarafından adsorplanan boya miktarı (mg/g)

C_0 = Boya çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C = Boya çözeltisinin denge konsantrasyonu (mg/L)

V = Boya çözeltisinin hacmi (L)

m = Adsorbanın miktarı (g)

2.7. Desorpsiyon Çalışması

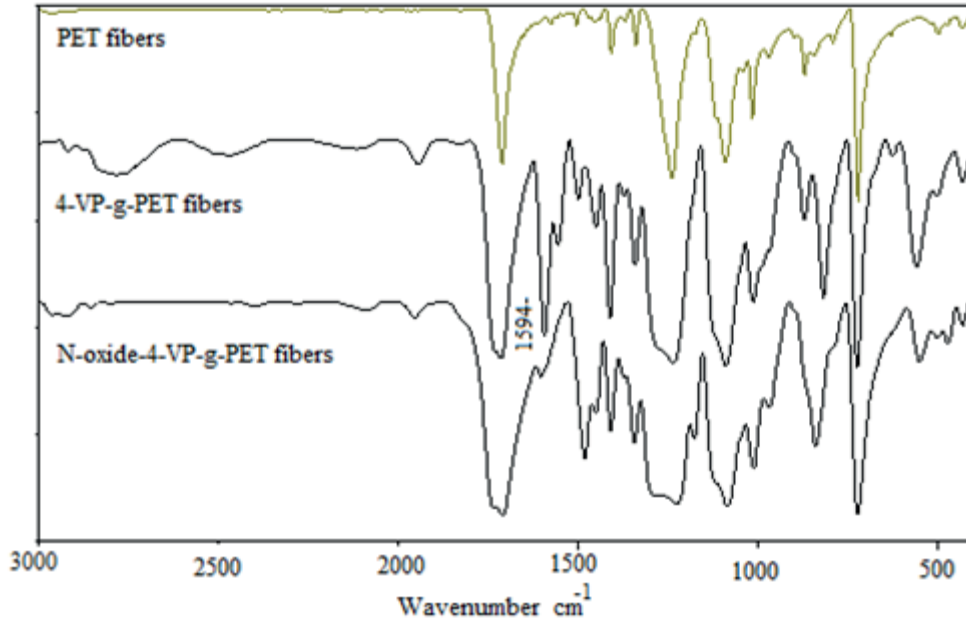
AV7 boyaalarının desorpsiyonu 25 mL 1 M HNO₃ ile incelendi. Boya farklı sürelerde desorbe edildi, daha sonra suyla seyreltildi ve yukarıdaki gibi analiz edildi. Desorpsiyon yüzdesi aşağıdaki denklem ile bulundu:

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

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

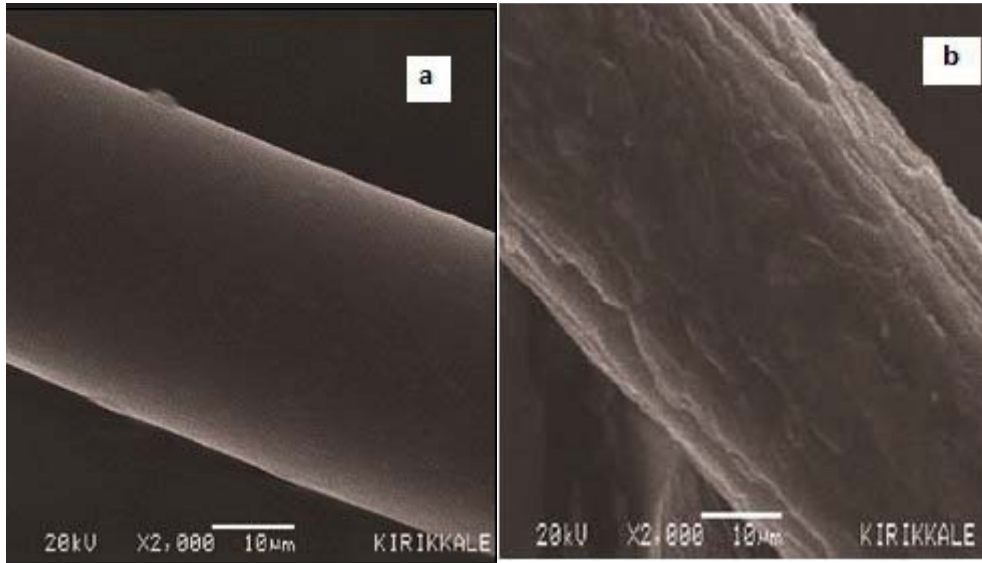
Bu çalışmanın amacı, toksik bir boya olan Asit Viyolet 7'nin uzaklaştırılması için piridin ve oksitlenmiş piridin grubu içeren etkili bir lifin yeni uygulamasıdır. Öncelikle, poli(etilen teraftalat) (PET) lifleri 4-vinil piridin ile aşılandı (4-VP-g-PET lifleri), daha sonra oksitlendi. Piridin ve oksitlenmiş piridin fonksiyonel grupları PET'in yapısına sokuldu. Modifiye PET lifleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve FT-IR spektrumu ile karakterize edildi.

PET üzerine 4-VP'nin kimyasal aşılması, aşılama mekanizması ve karakterizasyonu önceki çalışmamızda (Arslan vd., 2003) gösterilmiştir. Orijinal 4-VP-g-PET ve N-oksit-4-VP-g-PET liflerinin FT-IR spektrumu analiz edildi ve Şekil 1'de gösterildi. Orijinal PET liflerinin FT-IR spektrumu, C = O (1712 cm⁻¹'de), C = C ve alifatik C-H (1411 ve 1578 cm⁻¹'de) PET lifte görülür. 4-VP ile aşılamanın ardından, 4-VP-g-PET liflerinin spektrumu değişti. Spektrumda 1594 cm⁻¹'de yeni pik oluştuğu görüldü ve bu durum 4-VP gruplarının rezonans piklerine bağlıdır. 4-VP-g-PET liflerinin N-oksidasyonundan sonra, yeni pik kayboldu ve N-oksit-4-VP birimlerinin absorpsiyonunun sonucu olarak, 4-VP halkasının oksitlendiğini gösterdi.



Şekil 1. Liflerin FT-IR spektrumu

Orijinal ve 4-VP-g-PET liflerinin taramalı elektron mikrografları Şekil 2'de gösterilmektedir. SEM sonuçlarına göre, aşınmamış PET lif yüzeyinin (Şekil 2a) düz ve nispeten homojen bir görünüme sahip olduğu açıktır. Aşınmış yan zincir 4-VP, PET lifte mikro fazlar oluşturması ve aşı kopolimerinde heterojen bir görünüme neden olması (Şekil 2b) aşılamanın kanıtı olarak gösterilir.

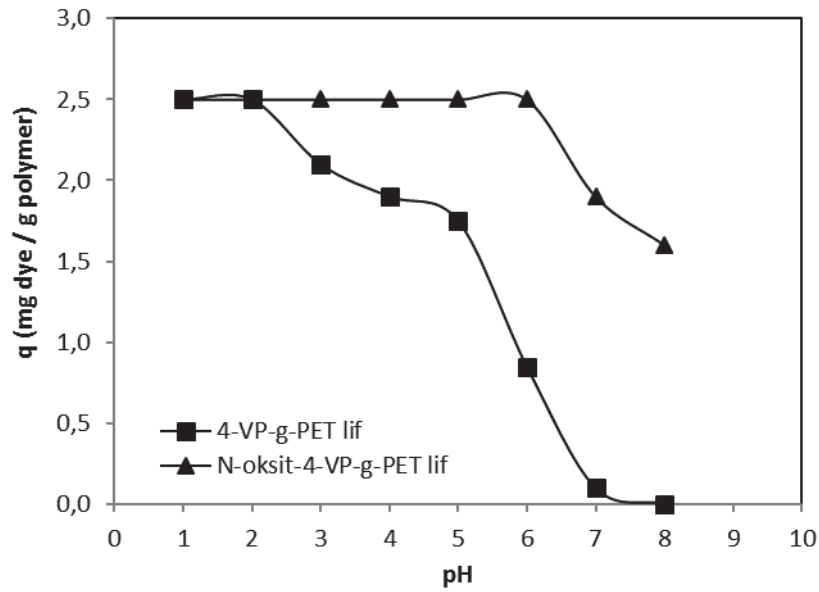


Şekil 2. SEM fotoğrafları (a) original (b) 4-VP-g-PET lifi (80 %)

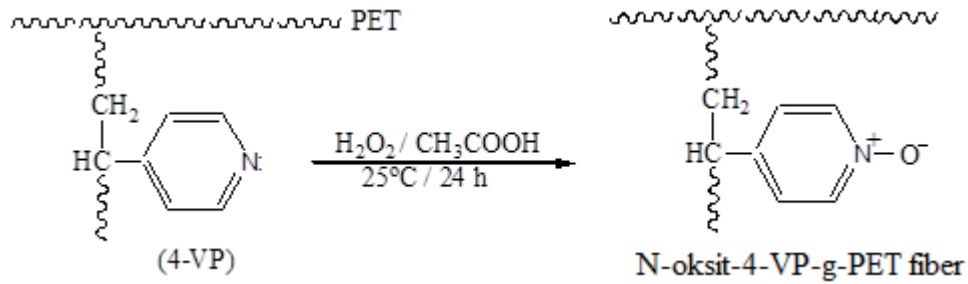
3.1. pH'nin Adsorpsiyona Etkisi

Sulu çözeltinin pH'ı liflerin yüzeyini etkilemektedir. pH, 1-8 aralığında Britton-Rabinson tampon çözeltisiyle istenilen değerde ayarlanmış; 10 ppm, 25 ml boya çözeltisi 0,1 g oksitlenmiş ve oksitlenmemiş modifiye PET lifler 100 rpm hızında, 25 °C sıcaklıkta, 1 saat süreyle karıştırıldı. Şekil 3, farklı çözelti pH değerlerinde AV7 boyasının 4-VP-g-PET ve N-oksit-4-VP-g-PET lif adsorbentinin performanslarını göstermektedir. 4-VP-g-PET lifi pH 2'den sonra bir azalma gösterirken, N-oksit-4-VP-g-PET lifi pH 1-6 arasında maksimum değer gösterdi. Bundan sonraki çalışmalarda pH 5 olarak çalışıldı. Çeşitli pH'larda AV7'nin adsorpsiyon davranışını açıklayabilmek için adsorpsiyondan sorumlu olan elektrostatik etkileşim ve kimyasal reaksiyon gibi çeşitli mekanizmaların açıklanması gereklidir. Düşük pH'larda modifiye edilmiş PET lifin yüzeyi pozitif yüklenir ve böylece adsorbent ile AV7 arasında elektrostatik etkileşim meydana gelir. pH arttıkça adsorbent ile AV7 arasındaki etkileşim

azalmaktadır. Ancak N-oksit-4-VP-g-PET lif üzerindeki pozitif yükten dolayı AV7 ve OH⁻ iyonları buraya bağlanmak için yarış halindedir. OH⁻ iyonunun sayısı arttıkça boya adsorpsiyon miktarı azalmaktadır. Yüksek adsorpsiyon oranı N-oksit-4-VP grupları ve anyonik boya arasındaki kuvvetli elektrostatik etkileşimden kaynaklanmaktadır.



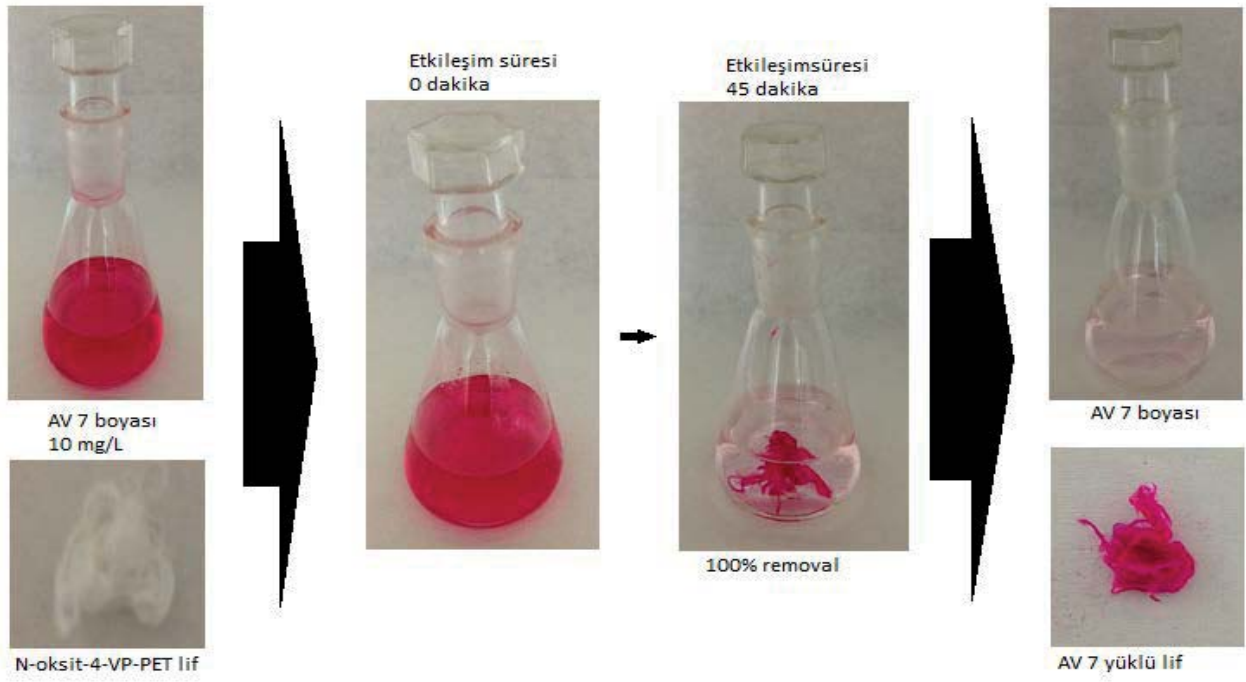
Şekil 3. pH etkisi: [boya] = 10 mg/L; T = 25 °C; t = 60 dak.; aşırı yüzdesi = 65 %



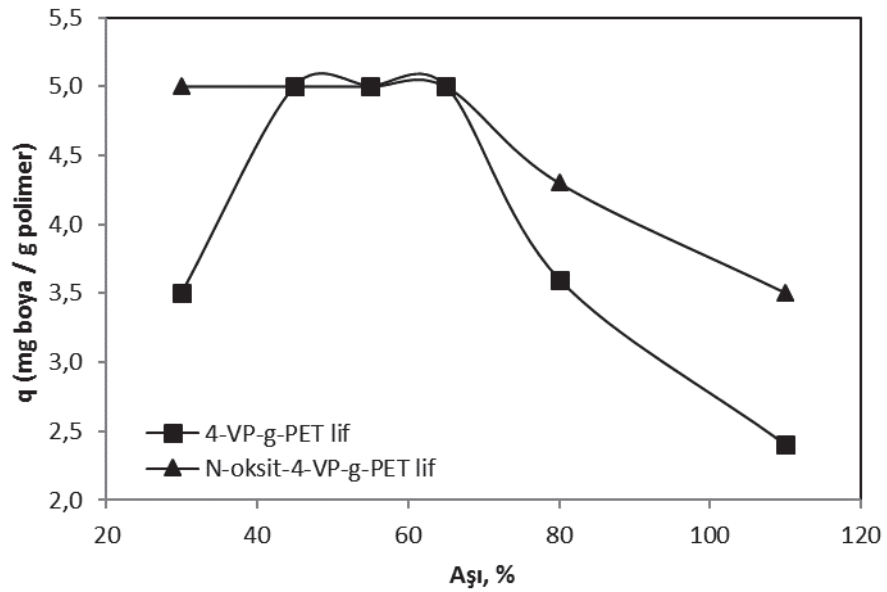
Şekil 4. 4-VP-g-PET lifinin N oksidasyonu

3.2. Aşırı Yüzdesi ve Zamanın Adsorpsiyona Etkisi

Farklı yüzdelere aşılınmış 4-VP-g-PET lifler ve oksitlenmiş liflerden 0,1 g alınarak 25 ml 20 ppm boya çözeltisinde, optimum pH değerlerinde, 1 saat 25°C de karıştırıldı. Aşılama miktarının, adsorbe edilmiş AV7 boya miktarına etkisi araştırıldı (Şekil 5). Sonuçlar Şekil 6'te gösterildi. Aşılama verimi % 65'e ulaşıncaya kadar boya adsorpsiyonu artarken, daha sonra azalma görüldü.

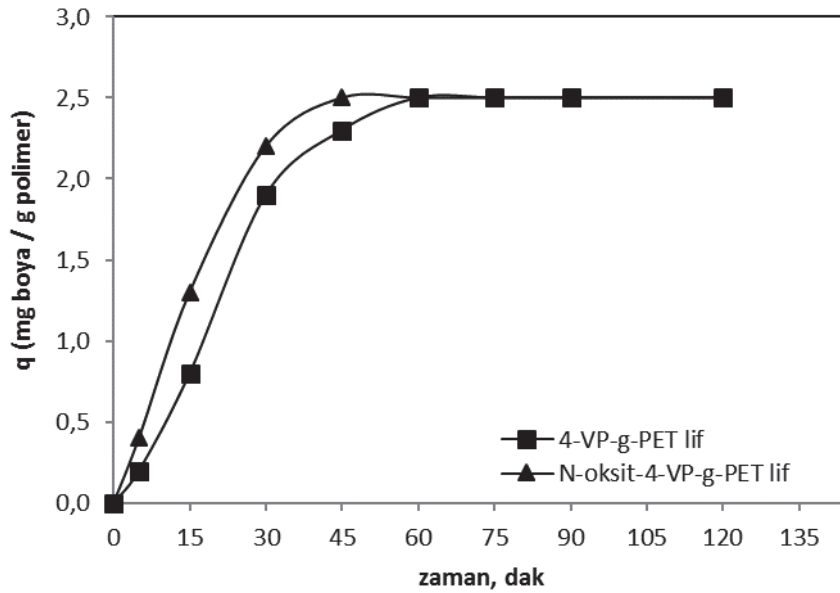


Şekil 5. AV7 nin uzaklaştırma işlemini gösteren fotoğraf



Şekil 6. Aşı yüzdesinin etkisi: [boya] = 20 mg/L; T = 25 °C; t = 60 dak

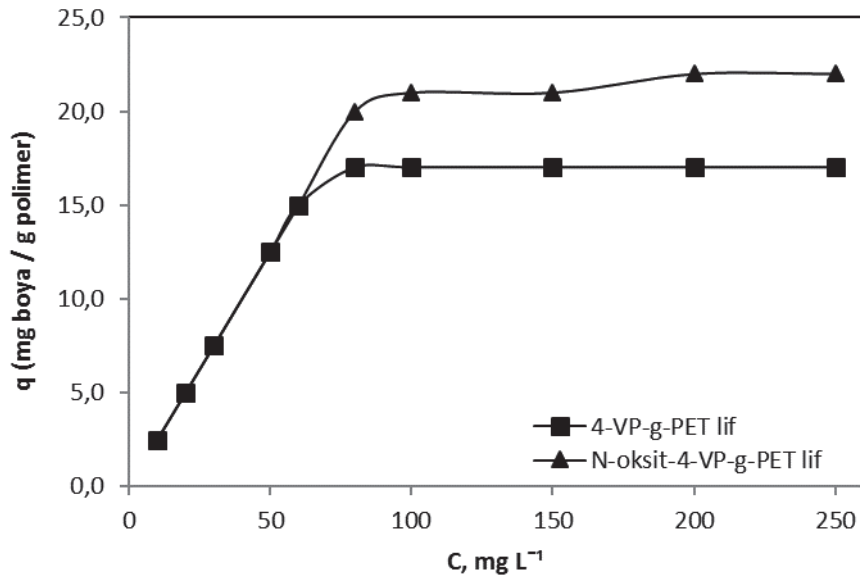
Lif adsorpsiyonunun en önemli özelliklerinden bir tanesi, adsorpsiyonun dengeye ulaşmasıdır. Boyaların hızlı adsorbansı bir avantajdır. Şekil 7’de adsorpsiyon dengesinin AV7 boyası için hızlı bir şekilde ulaşıldığı gözlemlendi. Oksitlenmemiş modifiye PET lif 60 dakikada dengeye ulaşırken, oksitlenmiş olan lif için bu sürenin 45 dakika olduğu görüldü.



Şekil 7. Sürenin etkisi: [boya] = 20 mg/L; T = 25 °C; aşı yüzdesi = 65 %

3.3. Boya İyon Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

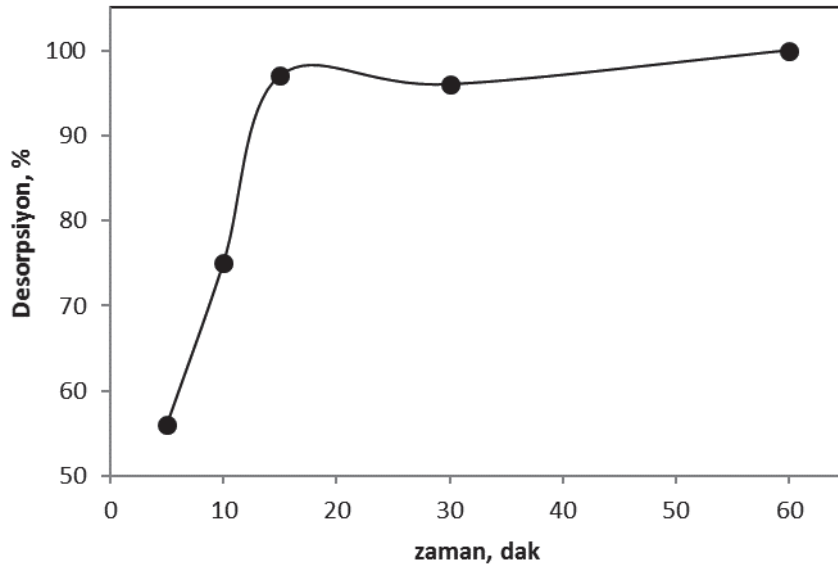
Başlangıç konsantrasyonunun lifler üzerine etkisi 10 ile 250 mg L⁻¹ arasında değişen boya konsantrasyonu ile incelendi. Şekil 8'de gösterildiği gibi, N-oksit-4-VP-g-PET liflerinin adsorpsiyon kapasitesi AV7 boya konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. 4-VP aşılansmış PET liflerin oksitlenenleri, 4-VP aşılansmış PET liflere göre daha fazla boya adsorplamıştır. Maksimum AV7 adsorpsiyonu oksitlenenlerde 22 mg g⁻¹ iken oksitlenmeyenlerde bu değerin 17 mg g⁻¹ olduğu görüldü.



Şekil 8. Boya derişimin etkisi: T = 25 °C; Aşı yüzdesi = 65 %; t = 60 dak

3.4. Desorpsiyon Çalışması

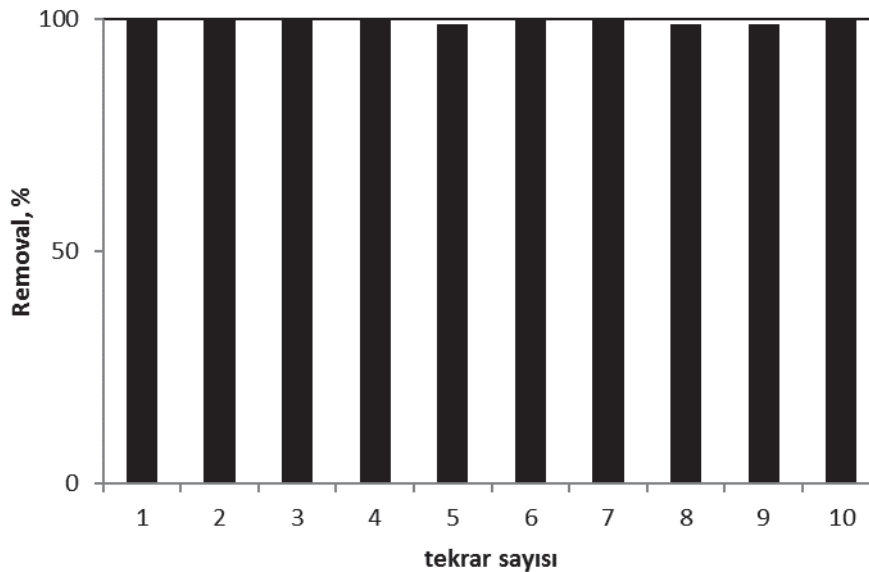
Bir polimerin adsorbent olarak kullanılması kadar, desorpsiyon çalışmalarına sonuç vermesi de ekonomik açıdan önemlidir. 4-VP-g-PET lifin N-oksidasyonu 1 M HNO₃ ile desorbe edildi. Şekil 9'da zamanla desorbe edilen boya miktarının değişimi gösterildi. N-oksit-4-VP-g-PET lifleri stabilitesini ve aktivitesini kaybetmeden 100 % desorbe edilmiştir. Bu nedenle, anyonik boyaların giderilmesi için etkili ve ekonomik bir adsorbent olabilir.



Şekil 9. Desorpsiyon: [boya] = 50 mg/L; T = 30 °C; aşı yüzdesi = 65 %

3.5. Tekrar Kullanılabilirlik

N-oksit-4-VP-g-PET liflerin tekrar kullanılabilirliğini göstermek için, aynı lif kullanarak AV7 boya için adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü on kez tekrar edildi. Şekil 10'da gösterildiği gibi, adsorbent adsorpsiyon kapasitesini kaybetmeden defalarca kullanılmaktadır. Böylece, N-oksit-4-VP-g-PET lifin adsorpsiyon kapasitesi düşmeden tekrar tekrar kullanılabilirliği gösterilmiştir ve adsorbentler için önemli bir özelliktir.



Şekil 10. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sayısı

4. SONUÇLAR

4-VP-g-PET lif H_2O_2/CH_3COOH karışımı ile reaksiyona sokularak oksit türevi elde edildi ve adsorban olarak kullanılarak asit viyole 7 boyasının adsorpsiyonu başarıyla gerçekleştirildi. 4-VP-g-PET lifleri oksitlenerek adsorpsiyon kapasitesi arttırıldı. N-oksit-4-VP-g-PET liflerinin adsorpsiyon kapasitesi artan pH değerleriyle arttı. Adsorpsiyon işlemi pH'ya bağlıdır ve maksimum adsorpsiyon pH 5'te elde edildi. 4-VP-g-PET liflerinin N-oksidasyonunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 250 ppm'de 22 mg g^{-1} 'dir. Adsorpsiyon prosesi çok hızlı bir şekilde 45 dakikada dengeye ulaşıldı. N-oksit-4-VP-g-PET lifine adsorbe edilen anyonik boyalar nitrik asit kullanılarak desorbe edildi. Adsorban, adsorpsiyon kapasitesinin etkinliğini ve kararlılığını kaybetmeden

sorpsiyon-desorpsiyon döngüsüyle tekrar tekrar kullanılabilirliği gösterildi. 4-VP-g-PET liflerinin N-oksidadasyonunun, AV7 gibi anyonik boya ların giderilmesinde etkili bir alternatif materyal olduğu bulundu.

TEŞEKKÜR

Yazarlar bu çalışmanın mali desteği için Kırıkkale Üniversitesi Araştırma Fonu'na minnettardır.

REFERANSLAR

Arslan, M., Yiğitoğlu, M., Şanlı, O., & Ünal, H. İ. (2003). Kinetics of swelling assisted grafting of 4-vinyl pyridine onto poly(ethylene terephthalate) fibers using a benzoyl peroxide initiator. *Polymer Bulletin*, 51(3), 237-244. doi:10.1007/s00289-003-0212-6

Arslan, M. (2010). Use of 1,6-diaminohexane-functionalized glycidyl methacrylate-g-poly(ethylene terephthalate) fiber for removal of acidic dye from aqueous solution. *Fiber and Polymers*, 11(2), 177-184. doi:10.1007/s12221-010-0177-7

Arslan, M., Günay, K. (2016). Synthesis and characterization of PET fibers grafted with binary mixture of 2-methylpropenoic acid and acrylonitrile by free radical: its application in removal of cationic dye. *Polymer Bulletin*, 74(4), 1221-1236. doi:10.1007/s00289-016-1773-5

Arslan, M., & Yiğitoğlu, M. (2008). Adsorption behaviour of congo red from aqueous solution on 4-vinyl pyridine grafted poly(ethylene terephthalate) fibers. *Journal Applied Polymer Science*, 107(5), 2846-2853. doi:10.1002/app.27389

Blokland, R. (1968). *Elasticity and structure of polyurethane networks*. Rotterdam, MA: Rotterdam Univ. Press.

Stephenson, R. J., & Sheldon, J. B. D. (1996). Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent by: I removal of carbon color and turbidity. *Water Research*, 30(4), 781-792. doi:10.1016/0043-1354(95)00213-8

Weiping, L., Yun, L., & Hanmin, Z. (1993). Extraction of gold from Au (III) ion containing solution by a reactive fiber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 49(9), 1635-1638. doi:10.1002/app.1993.070490915

Yiğitoğlu, M., & Arslan, M. (2005). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using 4-vinyl pyridine grafted poly(ethylene terephthalate) fibers. *Polymer Bulletin*, 55(4), 259-268. doi:10.1007/s00289-005-0440-z

Yiğitoğlu, M., & Arslan, M. (2007). Adsorption behaviour of methylene blue from aqueous solution on poly(ethylene terephthalate)-g-4-vinylpyridine 2-hydroxyethylmethacrylate fibers. *E-Polymers*, 7(1), 1-15. doi:10.1515/epoly.2007.7.1.635

Yiğitoğlu, M., & Arslan, M. (2007). 4-Vinyl pyridine and 2-hydroxyethylmethacrylate monomer mixture graft copolymerization onto poly(ethylene terephthalate) fibers using benzoyl peroxide. *Polymer Bulletin*, 58(5-6), 785-798.

Yiğitoğlu, M., Ersöz, M., Coşkun, R., Şanlı, O., & Ünal, H. İ. (1998). Adsorption of Cu (II), Co (II), and Fe (III) ions from aqueous solutions on poly(ethylene terephthalate) fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 1935-1939. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19980620)68:12<1935::AID-APP6>3.0.CO;2-M

Yiğitoğlu, M. & Temoçin, Z. (2010). Removal of benzidine-based azo dye from aqueous solution using amide and amine-functionalized poly(ethylene terephthalate) fibers. *Fibers and Polymers*, 11(7), 996-1002. doi:10.1007/s12221-010-0996-6

Yiğitoğlu, M., & Arslan, M. (2009). Selective removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions including Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) ions by 4-vinyl pyridine/2-hydroxyethylmethacrylate monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 435-444. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.11.075