

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA BİLİM DALI**

**PRUSYA MAVİSİ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ VERMİKÜLİT
MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN SEZYUM
ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

Hilmi Arkut AKALIN

**Danışman
Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ**



MANİSA 2023

**Hilmi Arkut
AKALIN**

**PRUSYA MAVİSİ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ VERMİKÜLİT MANYETİK
NANOPARTİKÜLLERİN SEZYUM ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

2023

TEZ ONAYI

Hilmi Arkut AKALIN tarafından hazırlanan "**Prusya Mavisi ile Modifiye Edilmiş Vermikülit Manyetik Nanopartiküllerin Sezyum Adsorpsiyonunda Kullanımı**" adlı tez çalışması 22/06/2023 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman	Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ Manisa Celal Bayar Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Şule AYTAŞ Ege Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Uğur AVCIBAŞI Manisa Celal Bayar Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Kamil ŞİRİN Manisa Celal Bayar Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Süleyman İNAN Ege Üniversitesi	

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Hilmi Arkut AKALIN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLO DİZİNİ	XI
TEŞEKKÜR.....	XIII
ÖZET.....	XIV
ABSTRACT.....	XVI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Nükleer Enerji	4
2.2. Dünyada ve Türkiye’de Nükleer Enerjinin Güncel Durumu	7
2.3. Nükleer Yakıt Çevrimi	11
2.4. Radyoaktif Atıklar.....	12
2.5. Nükleer Teknolojide Radyoaktif Sıvı Atıklar ve Önemi.....	15
2.6. Çernobil Nükleer Santral Felaketi, Etkileri ve Sonuçları.....	16
2.7. Fukushima-Daiichi Nükleer Santral Felaketi, Etkileri ve Sonuçları.....	21
2.8. Sezyum Metali, Doğal ve Radyoaktif İzotopları.....	25
2.8.1. Doğal Sezyum Metali ve Genel Özellikleri	25
2.8.2. Doğal Sezyum Metalinin Fiziksel Özellikleri	27
2.8.3. Doğal Sezyum Metalinin Kimyasal Özellikleri	28
2.9. Doğal Sezyum Bileşikleri.....	29
2.10. Radyoaktif Sezyum İzotopları.....	31
2.11. Adsorpsiyon.....	33
2.11.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon	33
2.11.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	35
2.11.2.1. Adsorban Miktarının Etkisi	35
2.11.2.2. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	35
2.11.2.3. Çözelti pH’ının Etkisi	36
2.11.2.4. Temas Süresinin Etkisi	36
2.11.2.5. Sıcaklığın Etkisi.....	37
2.11.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	37
2.11.3.1. Langmuir İzotermi	39
2.11.3.2. Freundlich İzotermi	40
2.11.3.3. D-R (Dubinin- Radushkevich) İzotermi	41
2.11.3.4. Temkin İzotermi	42
2.11.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	43
2.11.4.1. Yalancı 1. Dereceden Kinetik Model (Lagergren Modeli)....	43
2.11.4.2. Yalancı 2. Dereceden Kinetik Model (Ho Modeli)	44
2.11.4.2. İntrapartiküler Difüzyon Modeli (Weber-Morris).....	44
2.11.5 Adsorpsiyon Termodinamiği	45
2.12. Radyoaktif ¹³⁷ Cs İzotopunun Sıvı Atıklardan Ayırımı için Kullanılan Sorbentler	47
2.12.1. Prusya Mavisi Molekülü.....	48
2.12.2. Vermikulit Minerali ve Özellikleri	50
2.12.2.1. Türkiye’de Vermikulit.....	52
2.12.2.2. Sivas-Karakoç Vermikulit Cevherinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	53

2.13. Sezyumun Çözeltilerden Adsorpsiyonu Literatür Özeti	54
2.13.1. Ulusal Çalışmalar.....	54
2.13.2. Uluslararası Çalışmalar.....	58
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	63
3.1. Materyal.....	63
3.2. Yöntem	64
3.2.1. Vermikülit Mineralinin Karakterizasyonu.....	64
3.2.1.1. Vermikülitin İstenen Tanecik Boyutuna Getirilmesi.....	64
3.2.1.2. Vermikülitin Yapı Karakterizasyonu.....	65
3.2.1.3. Vermikülitin Katyon Değiştirme Kapasitesinin Tayini.....	66
3.2.1.4. Vermikülitin Yoğunluğunun Tayini	67
3.2.1.5. Vermikülitin İzoelektronik Noktasının Tayini	68
3.2.2. Ham Vermikülit için Cs Adsorpsiyon Çalışmaları.....	68
3.2.2.1. Adsorban Miktarının Etkisi	69
3.2.2.2. Çalkalama Süresinin Etkisi.....	70
3.2.2.3. Çözelti pH'ının Etkisi	71
3.2.2.4. Cs Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	71
3.2.2.5. Sıcaklığın Etkisi.....	72
3.2.3. İzoterm Modellemelerinin Yapılması.....	73
3.2.4. Kinetik Modellemelerinin Yapılması	73
3.2.5. Termodinamik Parametrelerin Bulunması.....	73
3.2.6. Desorpsiyon Çalışmalarının Yapılması	74
3.2.7. Ortak İyon Çalışmalarının Yapılması.....	75
3.2.8. PB/Fe ₃ O ₄ /VER Nanokompozitin (Hidrotermal) Sentezi ve Yapı Karakterizasyonu	75
3.2.8.1. PB/Fe ₃ O ₄ /VER Nanokompozitin Sentezi	75
3.2.8.2. PB/Fe ₃ O ₄ /VER Nanokompozitin Yapı Karakterizasyonu.....	76
3.2.9. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (Hidrotermal) için Cs Adsorpsiyon Çalışmaları	77
3.2.9.1. Çözelti pH'ının Etkisinin İncelenmesi.....	77
3.2.9.2. Cs Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi	77
3.2.10. İzoterm Modellemelerinin Yapılması.....	78
3.2.11. PB/Fe ₃ O ₄ /VER Nanokompozitin (Çöktürme) Sentezi ve Yapı Karakterizasyonu	78
3.2.11.1. PB/Fe ₃ O ₄ /VER Nanokompozitin Sentezi	78
3.2.11.2. PB/Fe ₃ O ₄ /VER Nanokompozitin Yapı Karakterizasyonu.....	79
3.2.12. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (Çöktürme) için Cs Adsorpsiyon Çalışmaları.....	80
3.2.12.1. Adsorban Miktarının Etkisi	80
3.2.12.2. Çözelti pH'ının Etkisi	80
3.2.12.3. Cs Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	80
3.2.12.4. Çalkalama Süresinin Etkisi.....	80
3.2.12.5. Sıcaklığın Etkisi.....	81
3.2.13. İzoterm Modellemelerinin Yapılması.....	81
3.2.14. Kinetik Modellemelerinin Yapılması	81
3.2.15. Termodinamik Parametrelerin Bulunması.....	82
3.2.16. Desorpsiyon Çalışmalarının Yapılması	82
3.2.17. Ortak İyon Çalışmalarının Yapılması.....	82
3.2.18. Ortalama Verim ve Standart Sapma Hesaplamaları	83
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	84
4.1. Vermikülit Mineralinin Yapı Karakterizasyonu Sonuçları	84
4.1.2. XRF ve XRD Analizi Sonuçları	84

4.1.3. FT-IR Analizi Sonuçları	87
4.1.4. VSM Analizi Sonuçları	89
4.2. Vermikülit Mineraline ait Fizikokimyasal Özellikleri	90
4.2.1. Vermikülitin Katyon Değiştirme Kapasitesi	90
4.2.2. Vermikülitin Yoğunluğu.....	91
4.2.3. Vermikülitin İzoelektronik Noktası.....	93
4.3. Ham Vermikülit için Optimizasyon Çalışmaları.....	93
4.3.1. Adsorban Miktarının Etkisi	93
4.3.2. Çözelti pH'ının Etkisi.....	94
4.3.3. Cs Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	96
4.3.4. Çalkalama Süresinin Etkisi.....	97
4.3.. Sıcaklığın Etkisi.....	98
4.4. Ham Vermikülit için İzoterm Modellemeleri.....	99
4.4.1. Langmuir İzotermi	99
4.4.2. Freundlich İzotermi	101
4.4.3. D-R İzotermi	102
4.4.4. Temkin İzotermi	103
4.5. Ham Vermikülit için Kinetik Modellemeler	104
4.5.1. Yalancı 1. Dereceden Kinetik Model	104
4.5.2. Yalancı 2. Dereceden Kinetik Model	106
4.5.3. Elovich Kinetik Modeli	107
4.5.4. İntrapartiküler Difüzyon Kinetik Model (Weber-Morris Modeli)...	108
4.6. Ham Vermikülit için Termodinamik Parametreler	110
4.7. Ham Vermikülit için Desorpsiyon Çalışmaları	111
4.8. Ham Vermikülit için Ortak İyon Çalışmaları	113
4.9. PB/Fe ₃ O ₄ /VER Nanokompozitin (Hidrotermal) Sentezi ve Yapı Karakterizasyonu.....	113
4.9.1. PB/Fe ₃ O ₄ /VER Nanokompozitin Sentezi	113
4.9.2. PB/Fe ₃ O ₄ /VER Nanokompozitin Yapı Karakterizasyonu.....	114
4.9.2.1. FT-IR Analizi.....	114
4.9.2.2. XRD Analizi	115
4.9.2.3. VSM Analizi	115
4.10. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (Hidrotermal) için Optimizasyon Çalışmaları	116
4.10.1. Çözelti pH'ının Etkisi	116
4.10.2. Cs Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	117
4.11. İzoterm Modellemeleri	118
4.11.1. Langmuir İzotermi	118
4.11.2. Freundlich İzotermi	119
4.11.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) İzotermi	120
4.12. PB/Fe ₃ O ₄ /VER Nanokompozitin (Çöktürme) Sentezi ve Yapı Karakterizasyonu.....	121
4.12.1. PB/Fe ₃ O ₄ /VER Nanokompozitin Sentezi	121
4.12.2. PB/Fe ₃ O ₄ /VER Nanokompozitin Yapı Karakterizasyonu.....	122
4.12.2.1. FT-IR Analizi.....	122
4.12.2.2. XRD Analizi	125
4.12.2.3. VSM Analizi	126
4.12.2.4. SEM-EDX Analizi.....	127
4.13. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (Çöktürme) için Optimizasyon Çalışmaları.....	131
4.13.1. Nanokompozit Miktarının Etkisi	131
4.13.2. Çözelti pH'ının Etkisi	133

4.13.3. Cs Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	134
4.13.4. Çalkalama Süresinin Etkisi	135
4.13.5. Sıcaklığın Etkisi	137
4.14. İzoterm Modellemeleri	138
4.14.1. Langmuir İzotermi	138
4.14.2. Freundlich İzotermi	139
4.14.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) İzotermi	141
4.15. Kinetik Modellemeler	142
4.15.1. Yalancı 1. Dereceden Kinetik Model	142
4.15.2. Yalancı 2. Dereceden Kinetik Model	143
4.15.3. Weber-Morris İntrapartiküler Difüzyon Modeli	144
4.16. Termodinamik Parametreler	145
4.17. Desorpsiyon Çalışmaları	147
4.18. Ortak İyon Çalışmaları	149
4.19. Ortalama Verim ve Standart Sapma Hesaplamaları	150
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	152
KAYNAKLAR	156

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ΔH_{boz}	Bozunma entalpisi
ΔH_{buh}	Buharlaşıma entalpisi
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$^{\circ}\text{K}$	Kelvin derece
μm	Mikrometre
$\text{\AA}$	Angstron
ARS	Akut radyasyon sendromu
BET	Brunauer–Emmett–Teller
Bq	Becquerel
cm³	Santrimetre küp
DDA	Düşük düzeyli atık
dk	Dakika
DNA	Deoksiribo Nükleik asit
D-R	Dubinin Radushkevich
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
EDX	Enerji Dağılım X-Işını Spektroskopisi
emu	Elektromanyetik birim
eV	Elektron volt
FDA	Amerikan Federal Gıda ve İlaç İdaresi
Fe₃O₄	Manyetit
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GRB	Geçirgen reaktif bariyer
GWe	Gigawatt elektrik
HDTMAB	Hekzadesil trimetil amonyum bromür
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
INES	Radyolojik Durum Ölçeği
J	Joule
K_d	Dağılım katsayısı
KDK	Kasyon değiştirme kapasitesi
kJ	Kilo joule

KNY	Kullanılmış nükleer yakıt
L	Litre
LDH	Katmanlı çift hidroksit
m³	Metreküp
mg	Miligram
mg/L (ppm)	Milyonda bir birim
mL	Mililitre
mm²	Milimetre kare
mPa	Megapaskal
MSF	Mezogözenekli silikat nanofiber
mSv	Milisievert
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
mV	Milivolt
MWe	Mega watt elektrik
MWt	Mega watt ısı
NEA	Nükleer Enerji Kurumu
NH₄Ac	Amonyum asetat
nm	Nanometre
ODA	Orta düzeyli atık
OECD	Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü
ÖTA	Öğütme tesisi atıkları
PB	Prusya mavisi
pm	Pikometre
R²	Korelasyon katsayısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
S_F	Seçicilik faktörü
Sv	Sievert
t^{1/2}	Yarı ömür
TAEK	Türkiye Atom Enerjisi Kurumu
TEPCO	Tokyo elektrik güç şirketi
TGA	Termogravimetrik Analiz
UÖA	Uranyum ötesi atık

VSM	Titreşimli Numune Manyetometresi
W	Watt
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışını Kırınım Spektroskopisi
XRF	X-ışını Floresans Spektroskopisi
YDA	Yüksek düzeyli atık
ΔG°	Standart Gibbs enerjisi
ΔH°	Standart entalpi
ΔS°	Standart entropi



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Nükleer fisyon olayı.....	4
Şekil 2.2. ^{235}U 'un termal fisyonuna ilişkin fisyon ürün verim grafiği.....	5
Şekil 2.3. Nükleer füzyon olayı.....	5
Şekil 2.4. NEA ve OECD üyesi ülkelerde toplam elektrik üretimi ve elektrik kapasitesinde nükleer enerjinin üretim pay yüzdeleri.....	8
Şekil 2.5. Tüm dünyada toplam elektrik üretiminde nükleer enerjinin payı.....	9
Şekil 2.6. Kaynak bazında ülkemizin elektrik enerjisi üretim oranları payları...	10
Şekil 2.7. Türkiye'de kurulu yenilenebilir enerji kaynakları	11
Şekil 2.8. Nükleer yakıt çevrimi	12
Şekil 2.9. Çernobil nükleer santralının konumu	17
Şekil 2.10. Çernobil kazasında reaktör güç seviyesi değişimi	19
Şekil 2.11. Çernobil kazasından sonra çevreye yayılan radyoizotoplar.....	20
Şekil 2.12. Çernobil kazasından sonra radyoaktif maddelerin zamana bağlı olarak atmosfere yayılımı.....	20
Şekil 2.13. Japonya'nın Fukushima bölgesine yayılan ^{134}Cs ve ^{137}Cs dağılım haritası	23
Şekil 2.14. Fukushima bölgesi yakınlarındaki yüzeyden 1 m yükseklikteki çevresel radyasyon dozu haritası.....	23
Şekil 2.15. ^{137}Cs 'nin bozunum şeması	32
Şekil 2.16. Adsorpsiyon izotermlerinin sınıflandırılması	38
Şekil 2.17. Cs^+ iyonlarının Prusya mavisi kafes yapısı içerisinde tutulumu.....	50
Şekil 2.18. Karakoç ve Palabora cevheri genleştirme deney sonuçları.....	54
Şekil 3.1. Elekle 355 μm 'nin altına kadar elenmiş, safsızlıklardan giderilmiş Sivas Yıldızeli Bölgesi Vermikülit minerali.....	65
Şekil 3.2. PB/ Fe_3O_4 /VER (çöktürme) nanokompozitin sentez aşamaları.....	79
Şekil 4.1. Sivas-Yıldızeli vermikülitinin XRD diyagramı ve yapıda bulunan mineraller	84
Şekil 4.2. Sivas-Yıldızeli vermikülitinin XRD diyagramı	86
Şekil 4.3. Güney Afrika kökenli vermikülitin XRD diyagramı	86
Şekil 4.4. Sivas-Yıldızeli bölgesi vermikülit-smektit ve vermikülit-flogopit minerallerinin XRD diyagramı	87
Şekil 4.5. Sivas-Yıldızeli vermikülitinin FT-IR spektrumu.....	88
Şekil 4.6. Ham ve farklı konsantrasyonlardaki HCl çözeltileri ile liç edilen vermikülitlerin FT-IR spektrumları	89
Şekil 4.7. Güney Afrika kökenli vermikülitin FT-IR spektrumu.....	89
Şekil 4.8. Ham vermikülitin VSM spektrumu	90
Şekil 4.9. Vermikülit minerali için baryum asetat süzüntüsü kullanılarak elde edilen kation değiştirme grafiği	90
Şekil 4.10. Vermikülit minerali için baryum asetat kör kullanılarak elde edilen kation değiştirme grafiği	91
Şekil 4.11. Vermikülitin izoelektronik noktasının belirlenmesi	93
Şekil 4.12. Sezyumun ham vermikülitte adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi	94
Şekil 4.13. Sezyumun ham vermikülitte adsorpsiyonunda çözelti pH'nın etkisi	95

Şekil 4.14. Sezyumun ham vermikülitte adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi	96
Şekil 4.15. Sezyumun ham vermikülitte adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi	98
Şekil 4.16. Sezyumun ham vermikülitte adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	99
Şekil 4.17. Ham vermikülit için Langmuir izotermi	99
Şekil 4.18. Ham vermikülit için Freundlich izotermi	101
Şekil 4.19. Ham vermikülit için D-R izotermi	102
Şekil 4.20. Ham vermikülit için Temkin izotermi	103
Şekil 4.21. Ham vermikülitte ait yalancı 1. dereceden hız modeli.....	105
Şekil 4.22. Ham vermikülitte ait yalancı 2. dereceden hız modeli.....	107
Şekil 4.23. Ham vermikülitte ait Elovich hız modeli	108
Şekil 4.24. Ham vermikülitte ait partikül içi difüzyon hız modeli.....	109
Şekil 4.25. Ham vermikülit için Van't Hoff grafiği.....	110
Şekil 4.26. PB/Fe ₃ O ₄ /VER'in (hidrotermal) FT-IR spektrumu	114
Şekil 4.27. PB/Fe ₃ O ₄ /VER'in (hidrotermal) XRD spektrumu.....	115
Şekil 4.28. PB/Fe ₃ O ₄ /VER'in (hidrotermal) VSM spektrumu	116
Şekil 4.29. Sezyumun PB/Fe ₃ O ₄ /VER'de (hidrotermal) adsorpsiyonunda çözelti pH'sinin etkisi.....	117
Şekil 4.30. Sezyumun PB/Fe ₃ O ₄ /VER'de (hidrotermal) adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi	118
Şekil 4.31. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (hidrotermal) için Langmuir izotermi	119
Şekil 4.32. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (hidrotermal) için Freundlich izotermi.....	120
Şekil 4.33. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (hidrotermal) için D-R izotermi	121
Şekil 4.34. PB/Fe ₃ O ₄ /VER'in (çöktürme) FT-IR spektrumu.....	122
Şekil 4.35. PB/Fe ₃ O ₄ /VER'in (çöktürme) Cs ⁺ yüklü ve yüksüz FT-IR spektrumu	123
Şekil 4.36. PB/Fe ₃ O ₄ /VER'in (çöktürme) XRD spektrumu	125
Şekil 4.37. PB/Fe ₃ O ₄ /VER'in (çöktürme) VSM spektrumu	127
Şekil 4.38. PB/Fe ₃ O ₄ /VER'in (çöktürme) EDX analizi için seçilen bölgeler.....	128
Şekil 4.39. Nanokompozitin EDS Bölgesinden alınan EDX analizi sonuçları...	128
Şekil 4.40. Nanokompozitin 1. Bölgesinden alınan EDX analizi sonuçları	129
Şekil 4.41. Nanokompozitin 2. Bölgesinden alınan EDX analizi sonuçları	129
Şekil 4.42. Nanokompozitin 25000x büyütme ile alınan SEM görüntüsü.....	130
Şekil 4.43. Nanokompozitin sırası ile soldan sağa 5000, 10000, 15000 ve 20000x büyütme ile alınan SEM görüntüleri	131
Şekil 4.44. Sezyumun PB/Fe ₃ O ₄ /VER'de (çöktürme) adsorpsiyonunda nanokompozit miktarının etkisi	132
Şekil 4.45. Sezyumun PB/Fe ₃ O ₄ /VER'de (çöktürme) adsorpsiyonunda çözelti pH'sinin etkisi.....	133
Şekil 4.46. Sezyumun PB/Fe ₃ O ₄ /VER'de (çöktürme) adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi	135
Şekil 4.47. Sezyumun PB/Fe ₃ O ₄ /VER'de (çöktürme) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.....	136
Şekil 4.48. Sezyumun PB/Fe ₃ O ₄ /VER'de (çöktürme) adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	137
Şekil 4.49. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için Langmuir izotermi	139
Şekil 4.50. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için Freundlich izotermi	140
Şekil 4.51. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için D-R izotermi	141
Şekil 4.52. PB/Fe ₃ O ₄ /VER'e ait (çöktürme) yalancı 2. dereceden hız modeli ...	143
Şekil 4.53. PB/Fe ₃ O ₄ /VER'e ait (çöktürme) partikül içi difüzyon modeli	144

Şekil 4.54. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için Van't Hoff grafiği.....	145
Şekil 4.55. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için desorpsiyon reaktifinin etkisi	147
Şekil 4.56. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için ortak iyon çalışması.....	149



TABLO DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Günümüzde çeşitli ülkelerde bulunan nükleer reaktör sayıları	7
Tablo 2.2. Nükleer atık türleri ve atık kaynak alanları	14
Tablo 2.3. Çernobil reaktörünün teknik özellikleri.....	17
Tablo 2.4. Fukushima nükleer santral kazasından etkilenen bölgelerin aldıkları radyasyonlar	24
Tablo 2.5. Doğal sezyum metalinin fiziksel özellikleri	27
Tablo 2.6. Doğal sezyum metalinin kimyasal özellikleri.....	28
Tablo 2.7. Önemli radyoaktif sezyum izotopları	31
Tablo 2.8. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun kıyaslanması	34
Tablo 2.9. Ham vermikülitin nitelik ve sınırlamaları.....	51
Tablo 2.10. Sivas-Karakoç vermikülit minerali kimyasal analizi.....	53
Tablo 4.1. MTA analiz ve teknoloji laboratuvarında gerçekleştirilen vermikülit XRF analiz sonuçları	84
Tablo 4.2. Vermikülitin yoğunluğunun tayini için yapılan miktar hesaplamaları.....	92
Tablo 4.3. Vermikülitin yoğunluğunun hesaplanmasına ilişkin sonuçlar.....	92
Tablo 4.4. Ham vermikülit için adsorban miktarının etkisine ilişkin sonuçlar...	94
Tablo 4.5. Ham vermikülit için pH'ın etkisine ilişkin sonuçlar.....	95
Tablo 4.6. Ham vermikülit için Cs başlangıç konsantrasyonunun etkisine ilişkin sonuçlar	96
Tablo 4.7. Ham vermikülit için çalkalama süresinin etkisine ilişkin sonuçlar ...	97
Tablo 4.8. Ham vermikülit için sıcaklığın etkisine ilişkin sonuçlar	99
Tablo 4.9. Ham vermikülit için Langmuir izotermine ilişkin sonuçlar.....	100
Tablo 4.10. Ham vermikülit için Freundlich izotermine ilişkin sonuçlar.....	101
Tablo 4.11. Ham vermikülit için D-R izotermine ilişkin sonuçlar	102
Tablo 4.12. Ham vermikülit için Temkin izotermine ilişkin sonuçlar.....	103
Tablo 4.13. Ham vermikülit için yalancı 1. dereceden kinetik modele ilişkin sonuçlar	105
Tablo 4.14. Ham vermikülit için yalancı 2. dereceden kinetik modele ilişkin sonuçlar	106
Tablo 4.15. Ham vermikülit için Elovich kinetik modeline ilişkin sonuçlar	107
Tablo 4.16. Ham vermikülit için partikül içi difüzyon kinetik modele ilişkin sonuçlar	109
Tablo 4.17. Ham vermikülit için Van't Hoff eşitliğine ilişkin sonuçlar	110
Tablo 4.18. Ham vermikülit için hesaplanan termodinamik veriler	111
Tablo 4.19. Ham vermikülit için desorpsiyon çalışmaları	112
Tablo 4.20. Ham vermikülit için ortak iyon çalışmasına ilişkin sonuçlar..	113
Tablo 4.21. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (hidrotermal) için pH'ın etkisine ilişkin sonuçlar ..	116
Tablo 4.22. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (hidrotermal) için Cs başlangıç konsantrasyonunun etkisine ilişkin sonuçlar.....	118
Tablo 4.23. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (hidrotermal) için Langmuir izotermine ilişkin sonuçlar..	119
Tablo 4.24. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (hidrotermal) için Freundlich izotermine ilişkin sonuçlar..	120
Tablo 4.25. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (hidrotermal) için D-R izotermine ilişkin sonuçlar	121

Tablo 4.26. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için nanokompozit miktarının etkisine ilişkin sonuçlar	132
Tablo 4.27. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için pH'ın etkisine ilişkin sonuçlar.....	133
Tablo 4.28. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için Cs başlangıç konsantrasyonunun etkisine ilişkin sonuçlar.....	134
Tablo 4.29. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için çalkalama süresinin etkisine ilişkin sonuçlar	136
Tablo 4.30. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için sıcaklığın etkisine ilişkin sonuçlar	137
Tablo 4.31. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için Langmuir izotermine ilişkin sonuçlar	138
Tablo 4.32. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için ayırım faktörü değerleri.....	139
Tablo 4.33. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için Freundlich izotermine ilişkin sonuçlar	140
Tablo 4.34. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için D-R izotermine ilişkin sonuçlar ...	141
Tablo 4.35. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için yalancı 1. dereceden kinetik modele ilişkin sonuçlar	142
Tablo 4.36. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için yalancı 2. dereceden kinetik modele ilişkin sonuçlar	143
Tablo 4.37. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için partikül içi difüzyon kinetik modele ilişkin sonuçlar	144
Tablo 4.38. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için Van't Hoff eşitliğine ilişkin sonuçlar	145
Tablo 4.39. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için hesaplanan termodinamik veriler .	146
Tablo 4.40. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için desorpsiyon çalışmaları	147
Tablo 4.41. PB/Fe ₃ O ₄ /VER (çöktürme) için ortak iyon çalışmasına ilişkin sonuçlar	149
Tablo 4.42. Optimum koşullar altında uygulanan Cs adsorpsiyon denemelerinin sonuçları	151

TEŞEKKÜR

Kariyerimin en önemli basamağı olan Doktora aşamasında bana bilgisi, tecrübesi ve deneyimi ile yol gösteren tez danışmanım Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ'e, bilimsel çalışmalarımda verdikleri fikir ve yol gösterici tutumları, bilimsel deneyimleri ile bana yardımcı olan Prof. Dr. Şule AYTAŞ ve Prof. Dr. Uğur AVCIBAŞI'na, sağladıkları bilimsel katkılar için Prof. Dr. Kamil ŞİRİN ve Prof. Dr. Süleyman İNAN'a,

Vermikülit mineralinin Sivas-Yıldızdeli bölgesinden temin edilmesinde yardımcı olan Organik Madencilik firmasına,

Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Ar-ge laboratuvarında mineralin istenen tane boyutuna getirilmesinde katkıları olan Doç. Dr. Hatice YILMAZ'a,

Bilimsel çalışmalarımın analiz aşamasında ve sarf malzeme ile kimyasal tayininde sağladıkları proje altyapısı ve finansal destek için Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (BAP Proje No:2019-122),

Tez materyalimin VSM analizi aşamasında bana yardımcı olan Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Merkezi (MERLAB) personeline,

Doktora tezimin deneysel aşamasında gerçekleştirdiğim çalışmaların analiz kısmında bana yardımcı olan Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (DEFAM) personeli arkadaşlarım Öğr. Gör. Dr. Burak ASLIŞEN, Öğr. Gör. Dr. Hafize TEPE, Öğr. Gör. Dr. İsmail KATI ve Öğr. Gör. Dr. Çağlar KARACA'ya, FT-IR analizindeki katkılarından ötürü değerli arkadaşım Öğr. Gör. Dr. İlker Çetin KESKİN'e, katkılarından ötürü Kimya bölümünden arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Ahmet ESER ve Arş. Gör. Dr. Mertcan ÖKSÜZ'e,

Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezinde (EMUM) doktora tezimde gerekli olan analizlerin yapılması için katkı sağlayan canım kardeşim Öğr. Gör. Dr. Salih Alper AKALIN'a,

Bugünlere gelmemde çok büyük emeği olan sevgili annem Nurdan AKALIN'a ve değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Hilmi Arkut AKALIN

Manisa, 2023

ÖZET

Doktora Tezi

Prusya Mavisi ile Modifiye Edilmiş Vermikülit Manyetik Nanopartiküllerin Sezyum Adsorpsiyonunda Kullanımı

Hilmi Arkut AKALIN

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ

Mevcut çalışmada, ^{137}Cs 'nin 30 yıllık uzun bir yarı ömre sahip olduğu ve bulunduğu ortamdan uzaklaştırılması gerektiği, ayrıca adsorpsiyon yönteminin endüstriyel ve bilimsel skalada metal iyonlarının çözeltilerden uzaklaştırılmasında avantajlı bir yöntem olduğu bilindiğinden, Türkiye'de Sivas-Yıldızeli bölgesi Karakoç madeninden yerel madencilik prosedürleri ile çıkarılan vermikülit minerali ile Prusya mavisi molekülü Fe_3O_4 nanopartiküllerin bulunduğu ortamda sentezlenmiş ve bir Cs adsorbanı olarak kullanılmıştır. Bu çalışma temel olarak 3 kısımdan oluşmaktadır.

Birinci kısımda, ülkemizde Sivas-Yıldızeli bölgesi Karakoç madeninden yerel madencilik prosedürleri ile çıkarılan vermikülit mineralinin yapı karakterizasyonu FT-IR, XRF ve XRD karakterizasyon yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiş, mineralin yapısındaki fonksiyonel gruplar, farklı türlerdeki bileşikler ve mineralin kristal örgüsü aydınlatılmış, vermikülit minerali kullanılarak Cs adsorpsiyonda optimum koşulların belirlenmesi için denemeler yapılmıştır.

İkinci kısımda, hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak manyetit (Fe_3O_4) nanopartiküllerin varlığında bilimsel literatürde ilk defa, ülkemizde bulunan vermikülit minerali ile Prusya mavisi molekülünün modifikasyonu sonucunda yeni nesil PB/ Fe_3O_4 /VER nanokompozit sentezlenmiştir. Yapılan VSM analizi ile nanokompozitin manyetizasyon değerinin düşük olduğu gözlenmiştir.

Üçüncü kısımda, hidrotermal sentez ile elde edilen nanokompozitin doygunluk manyetizasyon değerinin yükseltilebilmesi ve karşılaştırma yapılabilmesi için alternatif bir sentez yöntemi olan çöktürme sentez yöntemi uygulanarak alkali ortamda yeni nesil PB/ Fe_3O_4 /VER nanokompozit elde edilmiştir. FT-IR, XRD, SEM-EDX ve VSM analizleri sonucunda hidrotermal ve çöktürme yöntemleri ile elde edilen yeni nesil nanokompozitlerin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür. Ayrıca çöktürme sentezi ile elde edilen nanokompozitin hidrotermal sentezle elde edilene kıyasla doygunluk manyetizasyon değerinin yaklaşık 140 kat artırıldığı gözlenmiştir.

Cs adsorpsiyon prosesinde yapılan optimizasyon çalışmalarında ham vermikülit için optimum koşullar; adsorban miktarı 0,2 g, çözelti pH'ı 8, Cs başlangıç konsantrasyonu 200 mg/L, çalkalama süresi 5 saat ve sıcaklık 25°C olarak bulunmuştur. Hidrotermal sentez ile elde edilen PB/ Fe_3O_4 /VER nanokompozit için

optimum çözelti pH'ı ve optimum Cs başlangıç konsantrasyonu sırasıyla pH 5 ve 200 mg/L olarak saptanmıştır. Çöktürme sentezi ile elde edilen PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit için yapılan optimizasyon çalışmalarında nanokompozit miktarı, optimum çözelti pH'ı, optimum Cs başlangıç konsantrasyonu, optimum çalkalama süresi ve optimum sıcaklık sırasıyla 0,5 g, pH 6, 100 mg/L, 1 saat ve 40°C olarak bulunmuştur. Buna göre optimum koşullarda ortamdaki Cs⁺ iyonlarını sırasıyla ham vermikülit %87, hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen nanokompozit %83, çöktürme sentez yöntemi ile elde edilen nanokompozit ise %91 verimle adsorplayabilmiştir. Dolayısıyla çöktürme sentezi ile edilen nanokompozitin ham vermikülit ve hidrotermal sentezle elde edilen nanokompozite kıyasla sezyumu daha yüksek bir verimle adsorplayabilme etkinliğine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Adsorpsiyonun fizikokimyasal ve termodinamik karakterinin belirlenmesi, adsorpsiyon kinetiğinin aydınlatılması için yapılan çalışmalarda ham vermikülit için prosesin Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izotermi ile uyumlu olduğu, dolayısıyla adsorpsiyonun hem fiziksel hem de kimyasal bir karaktere sahip olduğu görülmüştür. D-R izotermi sonucunda elde edilen adsorpsiyon enerjisi 16,23 kJ/mol, adsorpsiyon prosesinde kimyasal adsorpsiyonun hakim olduğuna işaret etmektedir. Bununla beraber, adsorpsiyonun yalancı 2. dereceden kinetik modele uyduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğu, ayrıca, Cs'un vermikülit yüzeyinde adsorpsiyonu esnasında sıvı-katı faz arasındaki düzensizliğin arttığı sonucuna varılmıştır. Farklı türlerdeki elüsyon çözeltileri ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmalarında oksalik asidin 45°C ve 65°C'de Cs⁺ iyonlarının %90-%100'ünü desorplayabildiği gözlenmiştir. Ortak iyon çalışmalarında çözelti ortamında K⁺ iyonlarının 2 katı konsantrasyonda Cs⁺ iyonları varlığında %65 verimle Cs adsorpsiyonu gerçekleştirilebilmiştir.

Hidrotermal sentezle elde edilen nanokompozit ile yapılan çalışmalarda Cs adsorpsiyon prosesinin Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi ile uyumlu olduğu, dolayısıyla proseste hem kimyasal hem de fiziksel bir adsorpsiyonun var olduğu gözlenmiştir. D-R izotermi sonucunda elde edilen adsorpsiyon enerjisi 10 kJ/mol olarak bulunmuştur. Çöktürme sentezi ile elde edilen nanokompozit ile yapılan çalışmalarda Cs adsorpsiyon prosesinin Freundlich ve D-R izotermi ile uyumlu olduğu, dolayısıyla prosese fiziksel bir adsorpsiyonun hakim olduğu sonucuna varılmış, D-R izotermi sonucunda elde edilen adsorpsiyon enerjisi 0,92 kJ/mol bu sonucu doğrulamıştır. Kinetik çalışmalara göre adsorpsiyon prosesinin yalancı 2. dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Termodinamik çalışmalar prosesin dış bir enerjiye ihtiyaç duymadan kendiliğinden gerçekleşebildiği, ekzotermik bir karakterde olduğu ve adsorpsiyonda iki faz arasındaki düzensizliğin arttığını göstermektedir. Elüsyon çözeltileri ile yapılan desorpsiyon çalışmalarında geri alım verimlerinin oldukça düşük olduğu, ortak iyon etkisinde çözelti ortamındaki Cs⁺ iyonlarının 4 katı konsantrasyonda K⁺ iyonları varlığında dahi %90'ın üstündeki verimlerle Cs adsorpsiyonun gerçekleştirilebildiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Manyetik Nanopartiküller, Nükleer Teknoloji, Prusya Mavisi, Sezyum, Vermikülit.

2023, 178 sayfa

ABSTRACT

PhD Thesis

Use of Prussian Blue Modified Vermiculite Magnetic Nanoparticles in Cesium Adsorption

Hilmi Arkut AKALIN

**Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ

In the current study, since ^{137}Cs has a long half-life of 30 years and should be removed from the environment in which it is located, also as it is known that the adsorption method is an advantageous method for removing metal ions from solutions on an industrial and scientific scale, the vermiculite mineral extracted by local mining procedures from the Karakoc mine in the Sivas-Yildizeli region in Turkey and the prussian blue molecule were synthesized in an environment containing Fe_3O_4 nanoparticles and used as a Cs adsorbent. This study mainly consists of 3 parts.

In the first part, the structure characterization of the vermiculite mineral extracted by local mining procedures from the Karakoç mine in the Sivas-Yıldızeli region in our country was performed using FT-IR, XRF and XRD characterization methods, functional groups in the structure of the mineral, compounds of different types and the crystal lattice of the mineral were illuminated, experiments were conducted to determine the optimal conditions for Cs adsorption using vermiculite mineral.

In the second part, a new generation PB/ Fe_3O_4 /VER nanocomposite was synthesized for the first time in the scientific literature in the presence of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles using the hydrothermal synthesis method as a result of the modification of the prussian blue molecule with the vermiculite mineral found in our country. With the VSM analysis performed, it was observed that the magnetization value of the nanocomposite was low.

In the third part, a new generation PB/ Fe_3O_4 /VER nanocomposite was obtained in an alkaline environment by applying the precipitation synthesis method, which is an alternative synthesis method, in order to increase the saturation magnetization value of the nanocomposite obtained by hydrothermal synthesis, and to make comparisons. As a result of FT-IR, XRD, SEM-EDX and VSM analyses, it has been seen that a new generation of nanocomposites obtained by hydrothermal and precipitation methods have been successfully synthesized. In addition, it has been observed that the saturation magnetization value of the nanocomposite obtained by precipitation synthesis is increased by about 140 times compared to that obtained by hydrothermal synthesis.

In the optimization studies conducted in the Cs adsorption process, the optimal conditions for raw vermiculite were found to be; the amount of adsorbent was 0.2 g,

the pH of the solution was 8, the initial concentration of Cs was 200 mg/L, the shaking time was 5 hours and the temperature was 25°C. The optimum solution pH and the optimum initial concentration of Cs for the PB/Fe₃O₄/VER nanocomposite obtained by hydrothermal synthesis were determined as pH 5 and 200 mg/L, respectively. The amount of nanoadsorbent, optimum solution pH, optimum Cs initial concentration, optimum agitation time and optimum temperature were found to be 0.5 g, pH 6, 100 mg/L, 1 hour and 40°C respectively in the optimization studies for the PB/Fe₃O₄/VER nanocomposite obtained by precipitation synthesis. Accordingly, under optimal conditions, the Cs⁺ ions in the environment were able to adsorb crude vermiculite with 87%, nanocomposite obtained by hydrothermal synthesis method with 83%, and nanocomposite obtained by precipitation synthesis method with 91% efficiency, respectively. Therefore, it has been found that the nanocomposite obtained by precipitation synthesis has the ability to adsorb Cs with a higher efficiency compared to the nanocomposite obtained by crude vermiculite and hydrothermal synthesis.

In the studies conducted to determine the physicochemical and thermodynamic character of adsorption, to elucidate the adsorption kinetics, it was found that the process for raw vermiculite is compatible with the Langmuir, Freundlich, D-R and Temkin isotherms, so the adsorption has both a physical and chemical character. The adsorption energy obtained as a result of the D-R isotherm is 16.23 kJ/mol, indicating that chemical adsorption dominates the adsorption process. Also, it was observed that the adsorption fit the pseudo second order kinetic model. It was concluded that the adsorption process is spontaneous and exothermic, and in addition, disorder between the liquid and solid phase increases during the adsorption of Cs on the vermiculite surface. In desorption studies performed with different types of elution solutions, it was observed that oxalic acid can desorb 90%-100% of Cs⁺ ions at 45°C and 65°C. In foreign ion studies, Cs adsorption could be performed with 65% efficiency in the presence of Cs⁺ ions at 2 times the concentration of K⁺ ions in solution medium.

In studies with the nanocomposite obtained by hydrothermal synthesis, it was seen that the Cs adsorption process was compatible with all Langmuir, Freundlich and D-R isotherms, so there is both a chemical and physical adsorption in the process. The adsorption energy obtained as a result of D-R isotherm was found to be 10 kJ/mol. In studies with the nanocomposite obtained by precipitation synthesis, it was concluded that the Cs adsorption process was compatible with Freundlich and D-R isotherm, therefore, a physical adsorption dominates the process, the adsorption energy obtained as a result of D-R isotherm is 0.92 kJ/mol confirmed this result. According to kinetic studies it was observed that the adsorption process was compatible with the pseudo second order kinetic model. Thermodynamic studies show that the process can occur spontaneously without the need for external energy, is exothermic in character, and the disorder between the two phases increases in adsorption. In desorption studies with elution solutions, it was found that the reuptake efficiencies were quite low, and Cs adsorption can be performed with efficiencies above 90% even in the presence of K⁺ ions at 4 times the concentration of Cs⁺ ions in the solution medium under the influence of foreign ions.

Keywords: Adsorption, Cesium, Magnetic Nanoparticles, Nuclear Technology, Prussian Blue, Vermiculite.

1. GİRİŞ

2011 yılında gerçekleşen Fukushima Nükleer santral kazasında yüksek miktarlarda ^{131}I , ^{137}Cs ve ^{90}Sr radyoizotoplarının çevreye yayılımı gerçekleşmiştir [1, 2]. Sezyum izotopları güçlü gama ışın yayımlayıcıları olduklarından, yüksek yarı ömüre ($t_{1/2}^{137}\text{Cs} = 30$ yıl), yüksek fisyon verimine ve sulu çözelti ortamında nüfuz edici mobilitayla beraber yüksek çözünürlüğe sahip olmalarından ötürü, toprak ve bitkiler yoluyla çok güçlü bir şekilde adsorbe olarak besin zincirine dahil olduğundan, canlı organizmalar, özellikle de insan sağlığı için oldukça zararlıdır [3, 4].

Radyosezyumun bahsi geçen bu zararlı etkilerinin önüne geçebilmek için etkili yöntemler kullanılarak kirletilmiş ortamlardan uzaklaştırılması gerekmektedir ve son yıllarda koagülasyon [5], kimyasal çöktürme [6], solvent ekstraksiyonu [7] ve adsorpsiyon [8, 9] gibi bir çok farklı yöntem bilim adamları tarafından uygulanarak çalışılmıştır. Adsorpsiyon, kolay uygulanabilen, düşük maliyetli ve yüksek etkinliğe sahip bir yöntem olduğundan, radyoaktif sezyumun doğal çevreden uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir [10, 11].

Her ne kadar +1 yüklü sezyum iyonlarının (Cs^+) sulu çözelti ortamındaki çözünürlükleri (CsCl , CsNO_3 , Cs_2SO_4 ve CsCOOH 'in sırası ile sudaki çözünürlükleri 187, 23, 179 ve 450 g/100 mL'dir) çok yüksek olsa da, kil minerallerinin sezyumu güçlü bir şekilde adsorplayabildiği bildirilmiştir [12]. Kaolinit, haloysit, dikit [13], illit, muskovit, klorit [14] ve montmorillonit [15] gibi kil mineralleri arasında “vermikülit” iki silika tetrahedral tabaka arasında sıkışık halde bulunan bir oktahedral tabakası şeklinde yer alan, 2:1 tabaka yapısına sahip filosilikat mineral grubu ailesi arasında yer alır ve çok yüksek bir katyon değişim kapasitesine ve yüzey alanına sahip olmasından ötürü sezyum gibi metal iyonlarının uzaklaştırılmasında oldukça etkili bir mineraldir [16].

Manyetit (Fe_3O_4) tabanlı manyetik nanopartiküller, canlı organizmalar ile biyoy uyumlu ve yüksek derecede süperparamanyetik özellikte olduklarından, son yıllarda çevresel iyileştirme prosesleri, manyetik ilaç taşınımı işlemleri ve manyetik rezonans görüntüleme alanlarında bilim adamlarının ilgisini çekmişlerdir [17]. Manyetik

nanopartiküllerin en büyük avantajı, dışarıdan uygulanan (eksternal) bir manyetik alan ile kirletilmiş ortamlardan kolaylıkla ayrılabilimleri ve belirli türdeki inorganik ve organik moleküllerle fonksiyonelize olduklarında, sulu çözelti içerisindeki yüksek miktarlardaki metal iyonlarını rahatlıkla adsorbe edebilmeleridir [18].

Prusya mavisi nanopartiküller, biyouyumlulukları, kolay ve uygun sentez koşullarına sahip olmaları, farklı türlerdeki öncül moleküllerle modifikasyon kabiliyetleri ve sulu çözelti ortamında sezyum gibi metal iyonlarına karşı yüksek adsorpsiyon afinitesi gösterebilme gibi özgün özelliklere sahip nanomateriyallerdir [19]. Prusya mavisi nanopartiküllerin açık kristal yapıları onlara belirli iyonları ve molekülleri kristal örgüleri içerisinde tuzaklama özelliği kazandırır ve bu bağlamda Prusya mavisi nanopartiküller tıpta radyosezyum ve radyotalyum zehirlenmelerinde kuvvetli birer panzehir olarak kullanılırlar [20]. Ayrıca bulundukları ortamdan kolay bir şekilde ayrılabilirdikleri gibi, K^+ , Na^+ , Mg^{+2} ve Ca^{+2} gibi katyonların varlığında dahi, koordinasyon suyundan proton eliminasyonu yolu ile Prusya mavisi kristal yapısının hidrofilik bölgelerinden Cs^+ iyonlarını adsorplayarak radyoaktif ^{137}Cs 'ye çok kuvvetli ve seçici bir şekilde bağlanma özelliğine sahiptirler [21].

Son yıllarda bilim adamları, kristal suyu yapısında bulunan ve Prusya mavisinin molekülünün neden olduğu, Prusya mavisinin adsorplayıcı özelliklerini azaltan kolloidlerin oluşumunun önüne geçebilmek için, dışarıdan uygulanan bir manyetik alan sayesinde nanoadsorbanın manyetik eliminasyonuna imkan tanıyan, yüksek sezyum uzaklaştırma kapasitesine sahip, manyetit (Fe_3O_4) bir çekirdekten ve Prusya mavisi bir kabuktan oluşan, çekirdek-kabuk nanokompozitlerin üretimini sağlamışlardır [22-24].

Tüm bu bilgiler ışığında ilgi çalışmanın amacı, sezyumun sulu çözelti ortamından kuvvetli ve etkili bir şekilde uzaklaştırılması ve bu amaçla yeni nesil bir nanomateriyal üretilmesi için, Fe_3O_4 nanopartiküllerin varlığında, Prusya mavisi molekülü ve vermikülit mineralinin modifikasyonunu gerçekleştirilmesi ve özgün bir Prusya mavisi/vermikülit nanokompozit sentezlenmesidir. Bu bağlamda tek pota sentez yöntemi kullanılarak, bir alkali hidroksit olan NH_4OH varlığında çöktürme yöntemi ile manyetik özellikteki nanokompozit sentezlenmiş, elde edilen yeni nesil nanokompozitin kimyasal yapısı FT-IR, XRD, VSM ve SEM-EDX karakterizasyon

yöntemleri ile aydınlatılmış ve sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak, adsorpsiyon mekanizmasının karakteristik parametrelerinin belirlenebilmesi için adsorban miktarı, çözelti pH'ı, Cs başlangıç konsantrasyonu, çalkalama süresi ve sıcaklık optimizasyon deneyleri gerçekleştirilerek bu parametrelerin sezyum adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkileri incelenmiş, konsantrasyon optimizasyon sonuçları ışığında adsorpsiyon izotermi oluşturularak adsorpsiyonun fizikokimyasal özellikleri belirlenmiş, çalkalama süresi ve sıcaklık optimizasyon sonuçlarına bağlı olarak kinetik modellemeler oluşturulmuş ve adsorpsiyon prosesinin termodinamik özellikleri saptanmıştır. Ayrıca, farklı tür ve özelliklerdeki elüsyon çözeltileri kullanılarak desorpsiyon (geri alım) çalışmaları gerçekleştirilmiş, nanokompozitin adsorpladığı Cs⁺ iyonlarını çözeltiye geri verme potansiyeli incelenerek yorumlanmıştır. Son olarak, gerçekleştirilen iyon interferans denemeleri ile birlikte sulu çözelti ortamında K⁺ iyonlarının sezyum adsorpsiyonuna olan etkisi incelenmiş ve bilimsel ölçütlerde değerlendirilmiştir.

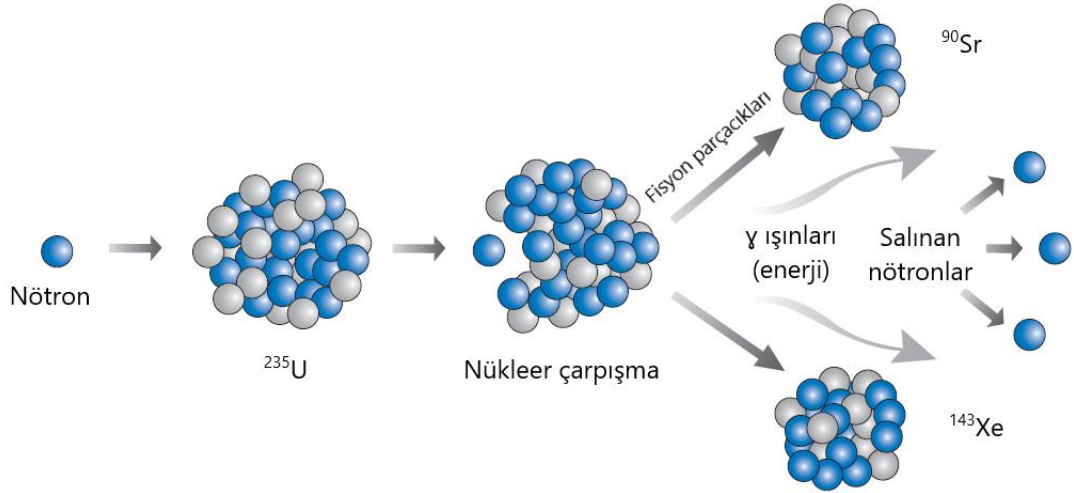
Bu çalışma sonucunda elde edilecek olan veriler, şüphesiz ki dünyanın herhangi bir bölgesinde meydana gelebilecek bir nükleer santral kazasında radyoaktif ¹³⁷Cs izotopunun bulunduğu ortamdan etkili ve kolay bir şekilde uzaklaştırılmasında katkı sağlayabilecek, böylelikle ülkemizde ulusal madencilik prosesleri ile elde edilen Sivas-Yıldızeli bölgesinden çıkarılan vermikülit minerali ile üretilen bu nanokompozit bilime ve insanlığa fayda sağlayacaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nükleer Enerji

Atom, etrafında negatif elektriksel yüklü elektronlarla çevrelenmiş ve merkezi olan çekirdekte pozitif elektriksel yüklü protonlar ile yüksüz nötronları barındıran maddenin en küçük yapıtaşıdır. Atom çekirdeğini bir arada tutan bağlarda çok güçlü bir enerji vardır ve bu enerji kırıldığında nükleer enerji denilen muazzam enerji ortaya çıkar. Bu bağlar ancak nükleer fisyon denilen olayla kırılabilir ve ortaya çıkan enerji, elektrik enerjisi üretmek için kullanılabilir. Çok yüksek atom numarasına sahip çekirdeklerin parçalanarak kendilerini oluşturan daha küçük çekirdekler oluşturması olayına nükleer fisyon denir. [25]

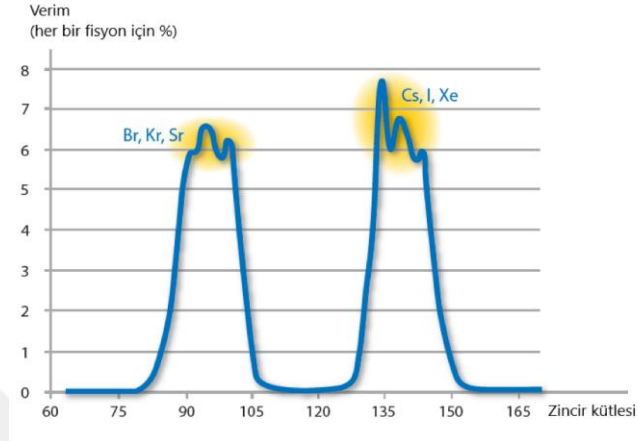
Nükleer fisyon olayına bir nötron parçacığının bir uranyum atomu ile çarpışarak onu parçalaması, bu olayın sonunda da çok yüksek bir ısı ve radyasyon enerjisi açığa çıkması şeklinde örnek verilebilir. Bütün nükleer enerji santralleri nükleer fisyon prensibi ile çalışır ve bu santrallerdeki temel yakıt uranyum atomlarıdır [25]. Nükleer fisyon olayının nasıl gerçekleştiği Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Nükleer fisyon olayı [26]

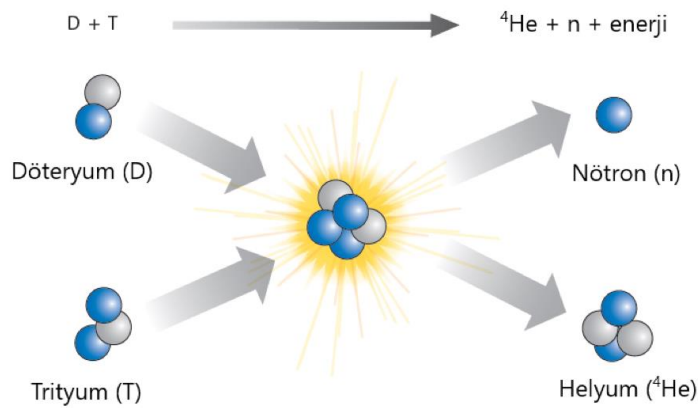
Düşük kinetik enerjiye sahip nötronlara termal nötronlar adı verilir. Bu nötronlar uranyum ve plütonyumun fisyonunda en etkili parçacıklar olarak kabul edilmektedir. Hızlı nötronlar ise termal nötronlardan milyon kat daha yüksek kinetik enerjiye sahiptir ve fisyon reaksiyonlarında oluşan tüm serbest nötronlar aslında

başlangıçta hızlı nötronlardır. Günümüzdeki nükleer santrallerde fisyon sırasında ortaya çıkan hızlı nötronları yavaşlatmak için moderatör adı verilen bir materyal kullanılır [26]. ^{235}U 'un termal fisyonu sonucunda ortaya çıkan çekirdeklerin fisyon ürün verimleri Şekil 2.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. ^{235}U 'un termal fisyonuna ilişkin fisyon ürün verim grafiği [26]

Hafif atom çekirdeklerinin birleşerek daha ağır çekirdekleri oluşturmaları olayına nükleer füzyon denir, bu olay sonucunda da büyük bir enerji ortaya çıkmaktadır. Güneş ve yıldızlardaki enerji kaynağı nükleer füzyon denilen bu olaydır. Nükleer fisyon ve füzyon reaksiyonları ile elde edilen enerjiye “nükleer enerji” denilmektedir [27]. Nükleer füzyon olayının nasıl gerçekleştiği Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Nükleer füzyon olayı [26]

İkinci Dünya Savaşı'nın oluşturduğu etkilerle beraber nükleer bilim, 1932 yılında Sir James Chadwick'in nötronu keşfetmesi ile birlikte iyiden iyiye hız kazandı ve gelişim göstermeye başladı. Nötronun keşfedilmesinden sonra 1939 yılında atomların birbirlerinden ayrılarak fisyonu uğraması ve bunun sonunda enerjinin ortaya çıkması olayı keşfedildi. Bu olayla birlikte ilk kontrollü zincir reaksiyonu (1943), ilk atom silahı (1945) ve nükleer enerji kullanılarak ilk elektrik üretimi (1951) olayları gerçekleşti [28].

Nükleer enerji kullanılarak elektrik enerjisinin üretimi ilk olarak 1950'li yılların başında gerçekleştirildi ve geniş skaladaki ilk nükleer enerji santralleri 1960'dan önce faaliyete başladı. Bu yeni enerji kaynağını kullanan ilk ülkeler Sovyetler Birliği (1954), Birleşik Krallık (1956), Amerika Birleşik Devletleri (1957) ve Fransa'ydı (1963). Belçika, Kanada, Almanya, İtalya, Japonya ve İsveç, 1960'lı yılların başında nükleer enerjiden faydalanmaya başladılar [26].

1970'li yıllarda ortaya çıkan petrol krizi ile birlikte nükleer enerji santrallerinin üretimine olan gereksinimler artmaya başladı. Bununla birlikte dünya çapında yaşanan ekonomik kriz ve düşen fosil petrol fiyatları 1970'li yılların sonlarına doğru nükleer enerji santrallerinin kurulumuna engel oldu. 1979'da ABD'de Three Mile adası ve 1986'da Ukrayna'da Çernobil'deki kazalar toplumda nükleer enerjinin güvenilirliğine olan inancı sarstı. Tüm bu olaylar 1980'li yılların sonlarından sonra nükleer enerjinin gelişiminde ciddi bir yavaşlamaya neden olsa da Çin, Japonya ve Kore Cumhuriyeti gibi ülkeler 1990 ve 2000'li yılların başlarına kadar nükleer reaktörlerin inşalarına devam ettiler. 2011 yılının sonunda 30 ülkede toplamda 369 GW'lık bir kapasiteyle 435 nükleer enerji reaktörü faaliyet halindeydi ve bu enerji dünyanın tüm enerji ihtiyacının %6'sını ve elektrik ihtiyacının %14'ünü karşılamaktaydı [26].

Günümüzde nükleer enerjinin mevcut durumunu ve çeşitli ülkelerde bulunan nükleer reaktör sayılarını gösteren veriler Tablo 2.1.'de verilmiştir. Tablo'da görüldüğü üzere Amerika Birleşik Devletleri, Fransa ve Japonya, dünyada en çok nükleer reaktöre sahip olan ilk 3 ülkedir. Daha sonra Çin, Rusya, Güney Kore ve Hindistan gelmektedir.

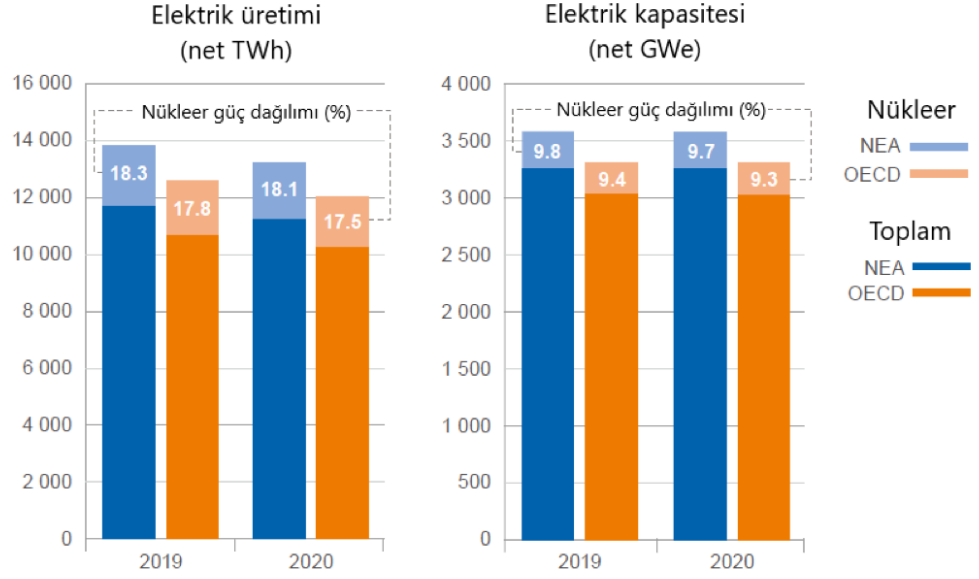
Tablo 2.1. Günümüzde çeşitli ülkelerde bulunan nükleer reaktör sayıları [29]

Ülke	Nükleer Reaktör Sayısı
ABD	92
Fransa	56
Japonya	33
Çin	54
Rusya	37
Güney Kore	25
Hindistan	22
Ukrayna	15
İngiltere	10
İspanya	7
Belçika	7
İsveç	6
Pakistan	6
İsviçre	4
Almanya	3
Güney Afrika	2

2.2. Dünyada ve Türkiye’de Nükleer Enerjinin Güncel Durumu

Korona virüs pandemisi ile birlikte NEA üyesi ülkelerdeki toplam elektrik üretimi 2019 yılından 2020 yılına kadar %4,1 oranında azaldı ve yine aynı dönemde nükleer enerji santrallerindeki elektrik üretimi %5 oranında düştü. Benzer şekilde OECD ülkelerinde toplam elektrik üretimi %4,2 oranında, nükleer elektrik üretimi de %6,1 oranında düşüş gösterdi. NEA üyesi ülkelerde toplam nükleer kapasite ve toplam elektrik üretiminde ufak çaplı bir azalma meydana gelmesine rağmen Bulgaristan, Çek Cumhuriyeti, Kore, Romanya, Rusya ve Slovenya 2019’a kıyasla 2020 yılında elektrik üretimini arttıran ülkeler sıralamasına girmiştir [30].

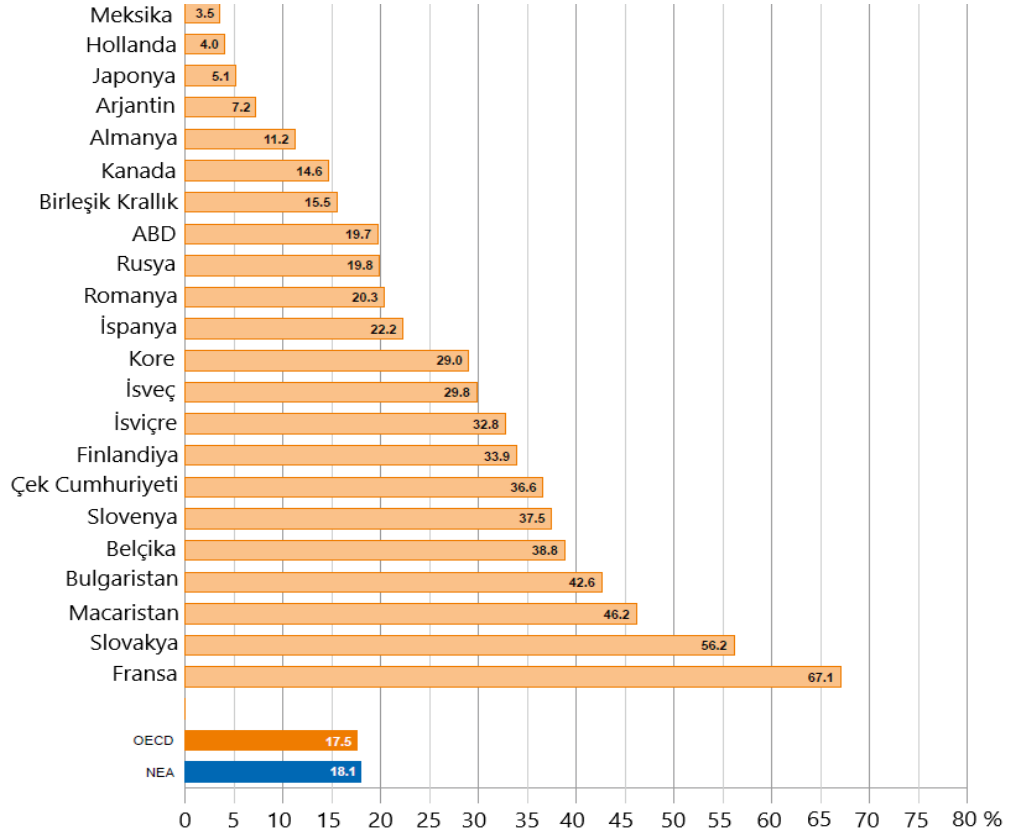
Şekil 2.4’de NEA ve OECD üyesi ülkelerdeki toplam elektrik üretimi ve elektrik kapasitesinde nükleer enerjinin üretim payları, Şekil 2.5.’de tüm dünyada toplam elektrik üretiminde nükleer enerjinin payı gösterilmiştir.



Şekil 2.4. NEA ve OECD üyesi ülkelerde toplam elektrik üretimi ve elektrik kapasitesinde nükleer enerjinin üretim pay yüzdeleri [30]

Şekil 2.4.'de görüldüğü üzere NEA (Arjantin, Avustralya, Avusturya, Belçika, Bulgaristan, Kanada, Çek Cumhuriyeti, Danimarka, Finlandiya, Fransa, Almanya, Yunanistan, Macaristan, İzlanda, İrlanda, İtalya, Japonya, Kore, Lüksemburg, Meksika, Hollanda, Norveç, Polonya, Portekiz, Romanya, Rusya, Slovakya, Slovenya, İspanya, İsveç, İsviçre, Türkiye, Birleşik Krallık ve ABD) ve OECD üyesi ülkelerde (Şili, Kolombiya, Estonya, İsrail, Letonya ve Yeni Zelanda), 2020 yılında nükleer enerji tüm elektrik üretiminin %18,1 ve %17,5'ünü karşılamıştır. Bu da nükleer enerjinin dünyadaki elektrik üretiminde ne denli önemli bir enerji kaynağı olduğunu göstermektedir.

Şekil 2.5., tüm dünyada toplam elektrik üretiminde nükleer enerjinin payını göstermektedir. Buna göre dünyada nükleer enerji ile elektrik üretiminde en yüksek yüzdelere sahip 5 ülke, %67,1 ile Fransa, %56,2 ile Slovakya, %46,2 ile Macaristan, %42,6 ile Bulgaristan ve %38,8 ile Belçika'dır. Daha sonra Avrupa ülkeleri Slovenya (%37,5), Çek Cumhuriyeti (%36,6), Finlandiya (%33,9) ve İsviçre (%32,9) gelmektedir.



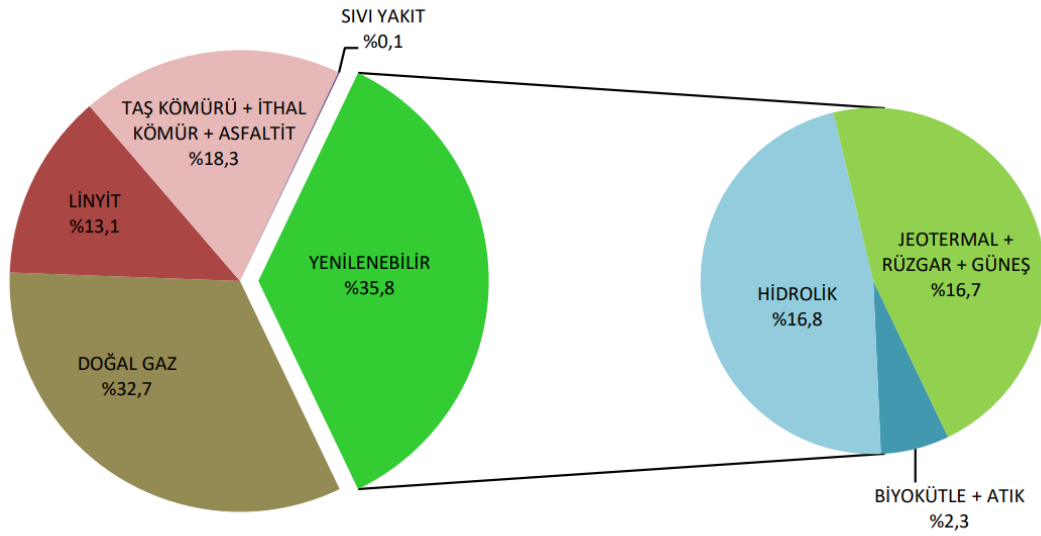
Şekil 2.5. Tüm dünyada toplam elektrik üretiminde nükleer enerjinin payı [30]

Öte yandan ülkemize bakıldığında, 12 Mayıs 2010 tarihinde imzalanan “Türkiye Cumhuriyeti Hükümeti ile Rusya Federasyonu Arasında Akkuyu Sahasında Bir Nükleer Güç Santralının Tesisine ve İşletimine Dair İşbirliğine İlişkin Anlaşma”ya göre Türkiye’nin nükleer santral kurma planları gerçekleştirmeye başlamıştır. İlgili anlaşma aynı yıl Türkiye Büyük Millet Meclisi (TBMM) tarafından kabul edilmiş, Resmi Gazete’de yayınlanmış, 1 Aralık 2014’de Çevre ve Şehircilik Bakanlığı’ndan Çevresel Etki Değerlendirmesi olumlu kararı ile Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu’ndan 36 ay süreliğine elektrik üretimi ön lisansı alınması sağlanmıştır. Akkuyu Nükleer A.Ş. tarafından hazırlanan raporlar 9 Şubat 2017 tarihinde TAEK tarafından onaylanmış, yine Akkuyu Nükleer A.Ş. tarafından hazırlanan Ön Güvenlik Analiz Raporu (ÖGAR) ile inşaat lisansı başvurusu yapılmış, TAEK tarafından yapılan incelemeler sonucunda 19 Ekim 2017’de sınırlı çalışma izni onaylanmıştır. Böylelikle Akkuyu’nun temelleri atılmaya başlanmış, yapıların inşasına başlanmış, 2 Nisan 2018’de TAEK’in inşaat lisansı onayı ile birlikte Akkuyu Nükleer Santralının ilk ünitesinin temeli atılmış olmakla beraber ünitenin 2023 yılı içerisinde işletmeye alınması planlanmıştır [31].

Türkiye'nin 2021 yılı sonu elektrik enerjisi üretimi 331,5 milyon kWh, tüketimi 329,6 milyon kWh'dır ve bununla beraber 2002 yılında 132,6 milyon kWh olan yıllık elektrik tüketimi 2016 yılında ortalama olarak 2 katına çıkarak 279,2 milyon kWh'e yükselmiştir [32].

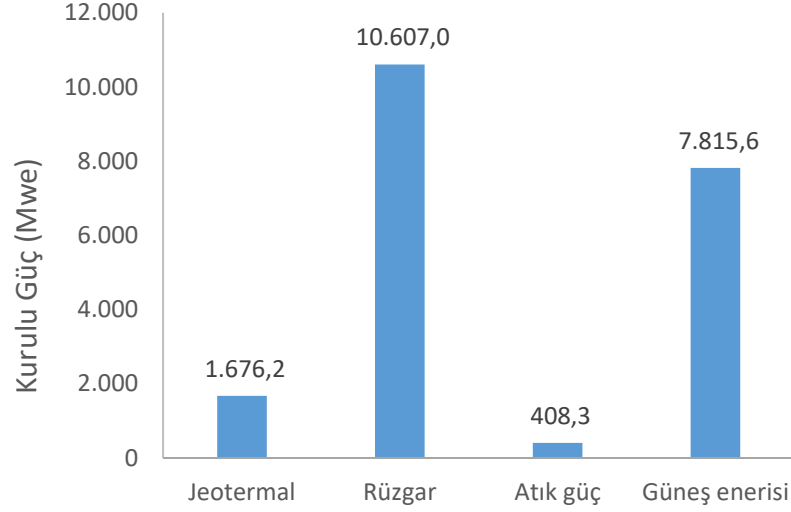
Şekil 2.6.'da Türkiye'nin kaynak bazında elektrik enerjisi üretim oranları payları görülmektedir. Grafikte görüldüğü üzere üretimimizin yarısından fazlası termik santraller tarafından karşılanmaktadır. Termik santral yakıtları temel olarak doğalgaz ve kömür şeklindedir. Bununla beraber hidroelektrik santralleri de toplam elektrik üretim payı içerisinde doğalgaz ve kömür ile birlikte önemli bir yüzdeye sahiptir. Türkiye'deki 2021 yılı için elektrik santrallerinin toplamı 99.819 MWe'lik bir kapasiteyi oluştururken, termik santrallerin elektrik üretimindeki payı 46.192,8 MWe'dir [32].

Devlet Su İşleri Müdürlüğü'nün (DSİ) elektrik enerjisi üretim planına bakılacak olursa hidrolik potansiyel gücün (kurulu kapasite) 31.695 MWe olduğu görülmektedir [33].



Şekil 2.6. Kaynak bazında ülkemizin elektrik enerjisi üretim oranları payları [32]

Şekil 2.7.'de Türkiye'deki yenilenebilir enerji kaynaklarının sağladığı güç miktarları (MWe) görülmektedir. Buna göre ülkemizde yenilenebilir güç kaynağı olarak rüzgar enerjisi 10.607 MWe'lik kapasite değeri ile en yüksek değere sahiptir. Güneş enerjisi sistemleri ve lisanssız enerji santralleri bu değeri takip etmektedir.

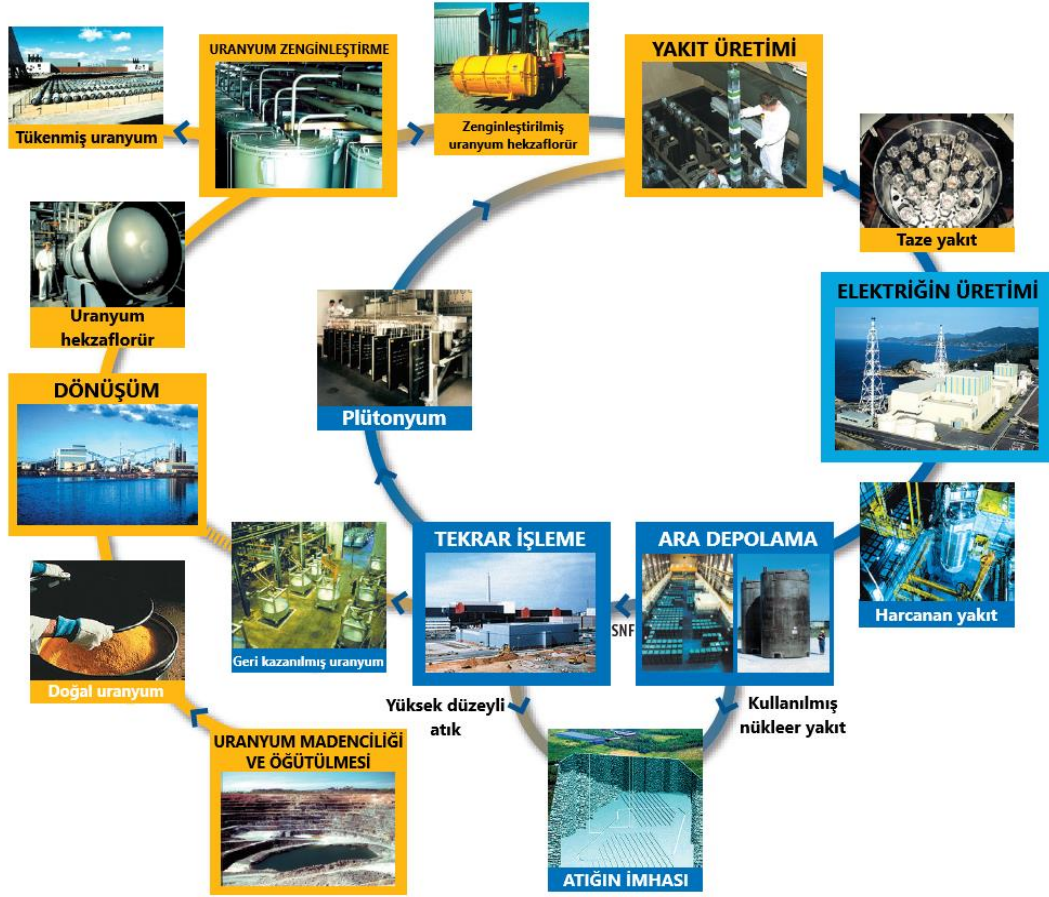


Şekil 2.7. Türkiye’de kurulu yenilenebilir enerji kaynakları [34].

Görüldüğü gibi ülkemiz enerji üretiminde yüksek çeşitliliğe sahip ülkelerden biridir. Bu bağlamda ülkemizin dünyada yüksek teknoloji ve refah seviyesine sahip lider ülkeler arasına girebilmesi için sahip olduğu enerji kaynaklarını en verimli şekilde kullanması, bununla beraber dünyada artık güvenilir ve etkili bir enerji türü olduğu kabul edilen nükleer enerjiye geçiş yapması gerekmektedir.

2.3. Nükleer Yakıt Çevrimi

Nükleer yakıt çevrimi, nükleer yakıtın reaktörde kullanımından önce ve sonraki hazırlanış ve yönetim aşamalarını içeren prosesler zinciridir. Yeni yakıtın hazırlanması, reaktöre yüklenmesi aşamalarının tamamı başlangıç aşaması iken, işlenen yakıtın reaktörden çıkarılması ve yönetimi aşamaları ise yakıt çevriminin bitiş aşamasıdır. Nükleer yakıt çevriminin ana aşamaları Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Nükleer yakıt çevrimi [35]

Yakıt çevriminin iki temel türü bulunur, bunlardan biri tek seferlik yakıt çevrimi diğeri ise kapalı yakıt çevrimidir. Tek seferlik yakıt çevriminde, reaktörden çıkarılan yakıt yer altı deposunda saklanmak üzere depolama tesisine alınır. Kapalı yakıt çevriminde harcanan yakıt geri dönüştürülür, böylelikle kullanılmamış parçalanabilir materyalin geri kazanılması ve yeni yakıtta tekrardan kullanımı sağlanır.

2.4. Radyoaktif Atıklar

Nükleer reaktörlerin yakıt çevrimi tesislerinde oluşan, radyoaktif karakterde olmalarından ötürü kullanılmaları veya da doğal çevreye salınmaları mümkün olmayan maddelere '*Radyoaktif Atıklar*' adı verilir. Bu maddelerin temel kaynağı radyoaktif yakıt elemanları olup, bunlardan özellikle uranyum nispeten daha kısa ömürlü ve yüksek miktarlarda uranyum ötesi fisyon ürünü ağır çekirdeklere dönüşmektedir.

Reaktör içerisindeki maddelerin ısıtılması sonucunda nükleer yakıt haricinde bazı radyoaktif atıklar oluşmaktadır. Nükleer reaktör kalbindeki radyoaktivitenin yaklaşık olarak %95'i fisyon ürünlerinden ileri gelmektedir. Bu ürünlerin bir çoğunun yarı ömrü oldukça kısadır ve bunların bir çoğu bozunarak kararlı çekirdeklere dönüşürken, ^{90}Sr ile ^{137}Cs gibi çekirdekler kararsız bir şekilde kalırlar. Dolayısıyla bu çekirdekler ortalama 300 yıl sonra başlangıçtaki aktivitelerinin 1/1000'i oranında azalırlar. Nükleer reaktörlerde ^{238}U 'in nötron yakalaması sonucunda Pu, Am, Cm ve Nb ağır nükleer elementlerin oluşumu gerçekleşir ve bu çekirdekler fisyon ürünleri kadar aktif olmasalar da, bir çoğunun yarı ömrü oldukça uzundur ve bu sebepten ötürü çok uzun süreler boyunca doğal çevreden uzak tutulmaları gerekmektedir [36].

Radyoaktif atıklar şu şekilde sınıflandırılabilir.

- a) Yüksek Düzeyli Atıklar (YDA); Bunlar ticari reaktörlerdeki kullanılmış yakıtın yeniden işlenmesi ile oluşurlar. Çözelti içerisindeki plütonyum ve diğer ağır izotoplar düşük miktarlardadır (orijinal plütonyum ve uranyumun %0,5'i kadar), geri kalan kısım ise tamamen fisyon ürünlerinden oluşur.
- b) Kullanılmış Nükleer Yakıt (KNY); Bu yakıt türü nükleer reaktörden alındıktan sonra reaktörün olduğu yerde bekletilir, geri kazanım sürecinden önce de nihai atık deposuna alınır. Böylece kullanılmış nükleer yakıt (KNY), ileride tekrar çıkarılıp tekrardan geri kazanım sürecine yollanmadığı sürece yüksek düzeyli atık olarak kabul edilir.
- c) Uranyum Ötesi Atıklar (UÖA); Bunlar 20 yıldan daha uzun ömürlü alfa yayıcıları içeren, atom numaraları 92 veya daha büyük olan, konsantrasyonları gramda 100 nCi'den daha yüksek olan maddelerdir. Uranyum ötesi atıkların sınıflandırılması Pu ve Pu hariç tüm transuranik nüklidler ile uranyum ve uranyum bozunma ürünlerini içermektedir.
- d) Düşük Düzeyli Atıklar (DDA); diğer atık türlerine kıyasla daha düşük radyoaktiviteye sahiptirler ve pratikte transuranik atık elementlerini içermeyen atıklardır. Genel itibari ile hiçbir zırlamaya ihtiyaçları yoktur, bu yüzden direkt olarak temas edilebilirler. Bazı DDA türleri daha yüksek radyoaktiviteye sahiptir, bu yüzden özel işleme yöntemlerine tabi tutulmak zorundadırlar. Bunlar Avrupa'da orta düzeyli atıklar (ODA) olarak sınıflandırılırlar.
- e) Öğütme Tesisi Atıkları (ÖTA); uranyumun öğütüldüğü tesislerde radyoaktivite seviyesi düşük başka bir atık türü oluşur, ancak bu tür atıkların düşük düzeyli

atıklar olarak sınıflandırılması mümkün değildir. Bunlar değirmende sıvı bir çamur şeklinde kalırlar, daha sonra kurutulurlar ve yığın haline getirilirler. ÖTA'nın yer altı sularına karışmaları veya da toz halinde havayı kirletmelerini önlemek için önlem alınması gereklidir.

Nükleer sanayi, insanları ve doğal çevredeki canlıları korumak için uygun yöntemlerle işlenmesi gerekli olan radyoaktif atıkların oluşumunu sağlar ve bu atıklar bilinen endüstriyel atıklardan iki yönden ayrılırlar.

1. Radyoaktif atıkların canlıları ve insanları etkileyen risk faktörü zamana bağlı olarak azalma gösterir.
2. Oluşum başına aynı miktardaki radyoaktif atık hacmi diğer endüstriyel atıklara kıyasla oldukça düşüktür.

Nükleer atık türleri ve kullanıldıkları alanlar Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Nükleer atık türleri ve atık kaynak alanları [36]

Atık kaynakları	Kullanılmış nükleer yakıtlar	Yüksek düzeyli atıklar	Uranyum ötesi atıklar	Düşük düzeyli atıklar
Ticari reaktörler	X	X		X
Enstitü, araştırma merkezleri, üniversiteler, hastaneler	X		X	X
Sanayi kuruluşları	X		X	X
Savunma faaliyetleri	X	X	X	X
Yakıt çeviriminde dekontaminasyon			X	X

Doğal çevreye salınması canlı sağlığı açısından sakıncalı olan radyoaktif atıkların nükleer tesislerde oluştukları andan itibaren son aşamaya kadar geçici depolanma, reproses, taşıma ve son depolama şeklindeki işlemlerin tamamına 'Radyoaktif Atık Yönetimi' denilmektedir. Son 40-50 yıl boyunca nükleer enerjiden en üst düzeyde yararlanan ülkeler bugün, radyoaktif atık yönetimi ile ilgili daha etkili yöntemler bulabilmek için atılımda bulunmuşlardır. Radyoaktif atıkların okyanus

tabanına gömülmesi daha önce uygulanmış yöntemler, kutuplardaki buzullara gömülmesi, dış uzaya gönderilmesi ve transmutasyon yöntemleri, araştırılmış yöntemler olarak kabul edilebilir. Geçtiğimiz yıllarda özellikle nükleer güce sahip olan ülkelerde, yüksek düzeyli atıkların derin yer altı depolarına gömülmesi daha yaygın ve tercih edilen bir yöntem olarak kabul görmüştür.

Günümüzde Nükleer Atık Yönetiminin teknik adımları şu şekildedir:

- i. Nükleer atıklar nükleer teknolojiye uygulananların farklı aşamalarında açığa çıkmaktadır, türleri çok çeşitlidir ve farklı zararları vardır.
- ii. Atıkların hacimlerinin küçültülmesi, kimyasal ve fiziksel yapılarının stabilize edilmesi gerekmektedir, bunun için toplanırlar ve atık işleme tesislerine gönderilirler.
- iii. Atıkların bulundukları doğal ortamdan izole edilebilmeleri için uygun bir alana yerleştirilmeleri ve gömülmeleri gerekmektedir. Bu durum her ülke için farklı uygulama alanları şeklinde olabilmektedir.

2.5. Nükleer Teknolojide Radyoaktif Sıvı Atıklar ve Önemi

Düşük, orta ve ileri seviyelerde kirletilmiş sıvı atıkların arıtılması, bazı mecburi nedenlere bağlı olarak tüm dünyada artan bir ilgi ile karşı karşıya kalmıştır. Atık suların işlenmesi, hızlı teknolojik gelişmeler ve global nüfus artışına paralel bir hızla artış göstermektedir [37, 38]. Tüm ekosisteme radyasyon zararı vererek hem hayvanlarda hem de insanlarda uzun vadeli sağlık problemlerine yol açan çevresel radyoaktif kirlilik, atıkların su kanallarına ve toprağa boşaltımı sonucunda oluşmaktadır. Daha da önemlisi, atık suların ilgili işlemlere tabi tutulması süresince kayba uğrayan sınırlı sayıdaki değerli ve pahalı maddelerin geri kazanım ihtiyacı ve atık suların yeniden işlenmesi konuları bilim adamları ve mühendisler için daima bir ilgi konusu olmuştur [39]. Doğal çevredeki davranışlarına ve insan-hayvan sağlığı üzerindeki etkilerine bağlı olarak radyoaktif materyaller ve ağır metalleri içeren atık sular, radyoaktif atıkların daha güvenli ve etkili bir biçimde idare edilebilmesi için ciddi önem teşkil etmektedir.

Sıvı nükleer atık kaynakları; nükleer santrallerden nükleer güç üretimi, kullanılmış yakıtların yeniden işlenmesi, mineral cevher madenciliği, tıp ve tarım

uygulamalarında radyoizotopları ilgilendiren nükleer uygulamalar, doğal gaz ve yağların aranması çalışmaları, nükleer test ve kazalar yoluyla oluşmaktadır. Bu kaynaklardan her zaman nükleer atıkların bir parçasını oluşturan ve canlı sağlığını tehdit eden potansiyel radyonüklidler günümüzde halen üretilmekte ve ekosisteme salınmaktadır. Sözü edilen radyonüklidler arasında çevresel etkiye sahip olan ve zararlı sonuçlar doğuranlar uranyum, radyum, toryum, stronsiyum, sezyum, europiyum, polonyum ve kobalt gibi atomlar ve bunların izotoplarıdır [40]. Bunlar doğal (uranyum, radyum, toryum) ve yapay (sezyum, kobalt, stronsiyum) radyonüklidler olarak ikiye ayrılmaktadır. Yer kabuğunun oluşumundan itibaren yeryüzünde bulunan doğal radyonüklidlerden ayrı olarak yapay radyonüklidler yukarıda ifade edilen prosesler sonucunda doğaya salınmaktadır. Bu bağlamda nükleer kazalar çok ciddi etki ve önem teşkil etmektedir. Bugüne kadar gerçekleşmiş en önemli nükleer kazalar 1986'da Çernobil'de ve 2011'de Fukushima'da meydana gelen kazalardır.

2.6. Çernobil Nükleer Santral Felaketi, Etkileri ve Sonuçları

Tarihin en büyük nükleer kazasının meydana geldiği Çernobil nükleer güç santrali Ukrayna'nın Kiev kentine 130 km mesafede bulunmaktadır. Santral, Beyaz Rusya'ya 20, Rusya'ya 150 km uzaklıktadır. Tesisin soğutma suyu, Dinyeper'in bir kolu olan Pripyat nehrinin yanında yaklaşık 22 km²'lik bir alana sahip yapay bir göletten sağlanmaktadır. Kazadan önce reaktöre yaklaşık olarak 3 km uzaklıktaki Pripyat kentinin nüfusu 49000 tesisten yaklaşık 15 km uzaklıkta bulunan eski Çernobil kentinin nüfusu 12.000, tesisin 30 km'lik yarıçapı içinde yaşayan toplam nüfus ise 115.000-135.000 kişi civarındaydı. Şekil 2.9.'da Çernobil nükleer güç santralının haritadaki yeri gösterilmektedir [41].



Şekil 2.9. Çernobil nükleer santralinin konumu [41]

1984 Nisan ayında işletmeye alınan Çernobil reaktörü 925 MWe(net) gücünde RBMK (yüksek güçlü, basınç tüplü reaktör anlamına gelen Rusça kelimelerin baş harfleri) tipinde bir reaktördür. Tablo 2.3.'de Çernobil reaktörünün teknik özellikleri verilmektedir.

Tablo 2.3. Çernobil reaktörünün teknik özellikleri [42]

Isıl gücü	3200 MWt
Elektrik gücü	1000 MWe
Yavaşlatıcı (Moderatör)	Grafit
Soğutucu	Hafif su
Yakıt	%2 zenginlikte UO ₂
Yakıt elemanı sarf malzemesi	Zirkonyum
Her bir yakıt demetindeki yakıt elemanı sayısı	18
Reaktör kalbi içindeki yakıt demeti sayısı	1659
Her bir yakıt demetindeki uranyum miktarı	114.7 kg
Reaktör kalbi çapı	12 m
Reaktör kalbi yüksekliği	7 m
Reaktör kalbi içindeki toplam uranyum miktarı	190,2 ton
Kontrol çubuğu sayısı	211
Yakıt değiştirme	Reaktör çalışırken

Reaktörün 4'üncü ünitesinin 25 Nisan 1986 tarihinde rutin bakım için durdurulması sırasında, elektrik kesintisi durumunda, kalp soğutmasının sürdürülüp sürdürülemeyeceğini görmek üzere deney yapılmasına karar verilmiştir. Bu deneyin amacı, şebeke elektriğinin kesilmesi durumunda yavaşlayarak duracak olan türbünün, acil durum dizel jeneratörleri devreye girinceye kadar acil durum ekipmanı ile kalp soğutma pompalarına yeterli gücü sağlayıp sağlayamayacağını belirlenmesidir.

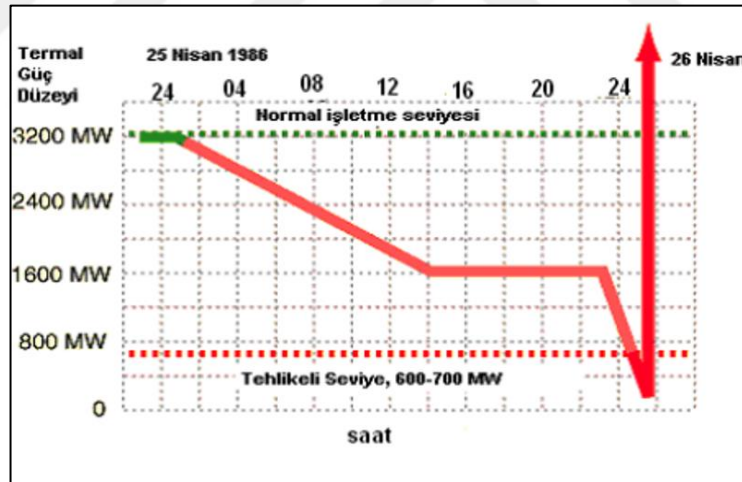
Reaktörde böyle bir deneme daha önce de gerçekleştirilmiş, doyurucu bir sonuç alınamadığından deneyin tekrar edilmesine karar verilmiştir. Ancak, deneyi hazırlayanlar tarafından santralin nükleer olmayan kısmıyla ilgili olduğu düşünülen bu deney, deneyin yapılmasından sorumlu personel ile işletme ve güvenlikten sorumlu personel arasında tam bir bilgi alışverişi ve işbirliği sağlanmadan yürütülmüş, deney programında yeterli güvenlik önlemleri alınmamış ve işletme personeli deneyin nükleer güvenlik açısından etkisi ve potansiyel tehlikeleri konusunda uyarılmamıştır. Deney programında, acil durumlarda kalbin soğutulmasını sağlayan acil durum kalp soğutma sisteminin devre dışı bırakılması planlanmıştır. Bu durumun kazaya bir etkisi bulunmamakla birlikte, deney boyunca bu sistemin devre dışı bırakılması güvenlik prosedürlerinin uygulanmadığını göstermektedir.

Normalde reaktörün kontrolünü sağlamak için 30 kontrol çubuğu gerekli olmasına rağmen, bu deneyde 6-8 kontrol çubuğu kullanılmıştır. Kontrol çubuklarının çoğu, gücün düşürülmesi sonucu oluşan nötron yutucu Xe birikimini telafi etmek amacıyla kalbin dışında tutulmuştur. Bu durum reaktörün yeterince hızlı şekilde kontrol edilmesi veya durdurulmasını engellemiştir. Saniyeler içerisinde artan güce karşılık neredeyse tamamı yukarıda olan kontrol çubuklarının kalbe girmesi ve reaktörü durdurması için geçecek sürenin en az 20 saniye olacağı dikkate alınmaksızın deneye devam edilmiştir. Ayrıca, kontrol çubuğu tüplerini dolduran suyun dışarı itilmesi yüzünden pozitif reaktivite daha da artmıştır.

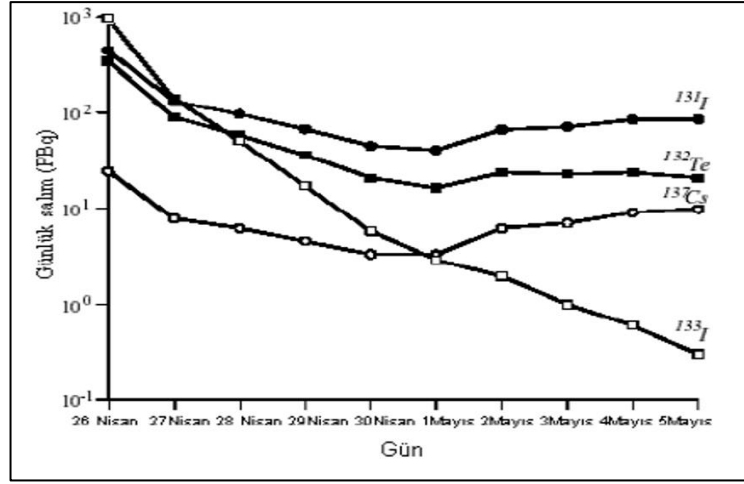
Operatörler, gücü korumak amacıyla geri kalan kontrol çubuklarının neredeyse tamamını dışarı çıkartmışlardır. Reaktör kararsız bir duruma gelmiş ve operatörler, gücü sabit tutmak amacıyla birkaç saniye aralıklarla düzenlemeler yapmak zorunda kalmışlardır. Buhar basıncını tekrar artırmak amacıyla besleme suyunun akışı azaltılmış, bu sırada, yavaşlayan türbin tarafından beslenen ana soğutucu

pompalarından reaktöre giden soğutma suyu da azalmıştır. Soğutma suyunun azalması reaktörü daha kararsız bir duruma getirerek soğutma kanallarındaki buhar üretimini (pozitif boşluk katsayısı nedeniyle) arttırmış ve operatörler nominal gücün 100 katına kadar varan güç artışını önleyememişlerdir. Çernobil kazası sırasında reaktör güç seviyesinin değişimi Şekil 2.10.'de verilmiştir.

Halkın maruz kaldığı radyasyonun temel sebebi olan ^{131}I ve ^{137}Cs , radyolojik açıdan en önemli radyonüklitlerdir. Başta ^{131}I ve ^{137}Cs olmak üzere çeşitli radyonüklitlerin çevreye salın miktarlarıyla ilgili veriler, 1986'dan beri yapılan ölçüm ve değerlendirmelerle belirlenmiştir. Çevreye salınan radyoaktivite miktarının belirlenmesinde koryum (erimiş reaktör kalbi) ve reaktör enkazında gerçekleştirilen analizlerden de yararlanılmıştır. Bu çalışmalarda, yakıtta bulunan ^{137}Cs 'nin %20-%40'ının (85 ± 26 PBq), ^{131}I 'in ise ortalama %50-%60'ının çevreye salındığı kabul edilmiştir. Kaza ve kazayı takip eden günlerde ^{131}I , ^{133}I , ^{132}Te ve ^{137}Cs 'nin Çernobil reaktöründen günlük salımı Şekil 2.11.'de yer almaktadır.

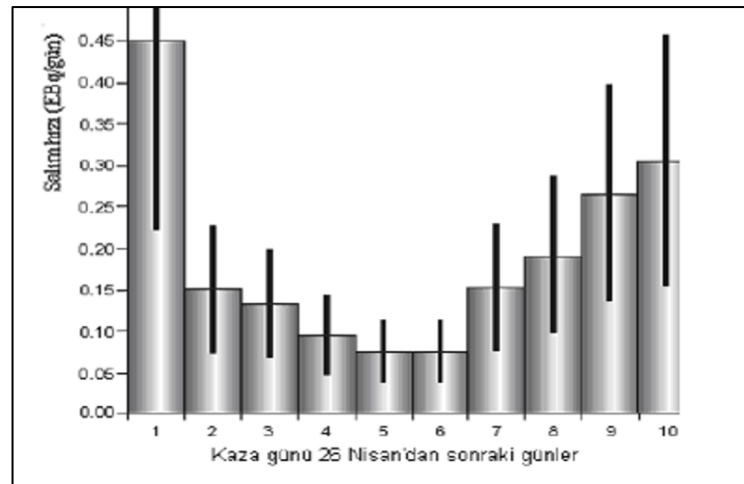


Şekil 2.10. Çernobil kazasında reaktör güç seviyesi değişimi [42]



Şekil 2.11. Çernobil kazasından sonra çevreye yayılan radyoizotoplar [43]

Radyoaktif maddelerin zamana bağlı olarak atmosfere salımı Şekil 2.12.'de yer almaktadır [44]. Şekilde ilk günde görülen yüksek miktardaki salım, patlama sırasında yakıtın mekanik olarak hasar görmesi sonucu oluşmuştur. Salımın içeriği asal gazlar, iyot ve sezyum gibi uçucu radyonüklitlerden oluşmaktadır. İkinci büyük salım ise ulaşılan yüksek sıcaklıklarda kalbin ergimesi sonucunda kazayı takip eden 7'nci ve 10'uncu günler arasında gerçekleşmiştir. Radyoaktif salım, kazadan sonra 9'uncu ve 10'uncu günler olan 5 ve 6 Mayıs tarihlerinde nispeten azalmıştır. Sonraki hafta ve kazadan sonraki 40 gün içerisinde özellikle 15 ve 16 Mayıs tarihlerinde düşük düzeyde salım devam etmiştir. Bu durum, reaktördeki yangının sürmesi ya da sıcak bölgelerin hala mevcut olması ile açıklanmaktadır.



Şekil 2.12. Çernobil kazasından sonra radyoaktif maddelerin zamana bağlı olarak atmosfere yayılımı [44]

26 Nisan 1986 akşamında Çernobil nükleer güç santrali alanında bulunan yaklaşık 400 işçi solunum ve dış ışınlama yolu ile radyasyona maruz kalmıştır. İşçilerin kullandığı dozimetrelerin tümünün aşırı ışınlanmış olması nedeni ile doz tahminlerinde kişisel dozimetre değerleri kullanılamamıştır. Bununla birlikte başlangıçta Akut Radyasyon Sendromu (ARS) teşhisi konularak hastaneye kaldırılan 237 kişinin aldığı dozlar hakkında bilgiler mevcuttur. Biyolojik dozimetre kullanılarak yapılan ölçümlerde bu hastaların;

- 41'inin dış ışınlamadan kaynaklanan tüm vücut dozunun 1-2 Sv aralığında,
- 50'sinin 2-4 Sv aralığında,
- 22'sinin 4-6 Sv aralığında,
- Geriye kalan 21'inin 6-16 Sv aralığında doz aldıkları görülmüştür.

Bu ölçüm sonuçlarına göre daha önce 237 olarak bildirilen ARS sayısının 134 kişi olduğu görülmüştür. İyileştirme personeli tarafından alınan doz, kazadan sonraki ilk 4 yıl için 500 mSv'e kadar ulaşmıştır. Ortalama doz 100 mSv civarındadır [45].

2.7. Fukushima-Daiichi Nükleer Santral Felaketi, Etkileri ve Sonuçları

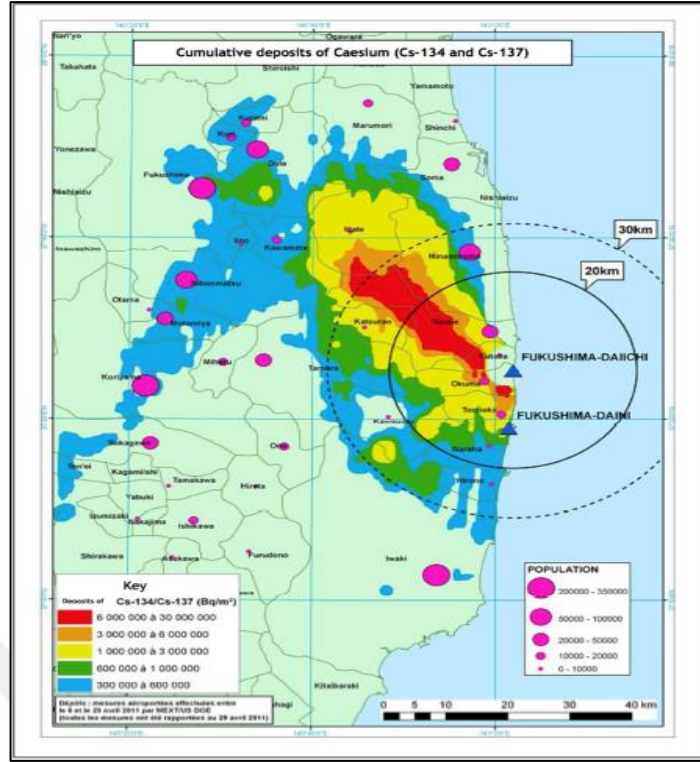
Japonya, 11 Mart 2011 tarihinde gerçekleşen çok büyük üç felaketi aynı anda yaşadı. 9.0 büyüklüğündeki deprem ve bunun sonucunda meydana gelen doğal afet tsunami, Fukushima Daiichi Nükleer Santral kazasına yol açan olayların zeminini hazırladı. İlk olarak kıyıya 80 mil uzaklıktaki bir merkezde meydana gelen deprem ve ardından 50 fit yükseliğe kadar çıkan dalgalara sebebiyet veren tsunamiyi takiben nükleer kaza oluştu. Oluşan bu iki doğal felaket, santrallerdeki gücün kesilmesine ve nükleer santral içerisindeki kritik bölgelerin su ile dolup taşmasına neden oldu. Bunun sonucunda da içerideki reaktörün kalbi eridi.

Gerek Çernobil gerekse Fukushima kazaları Uluslararası Nükleer ve Radyolojik Durum Ölçeği (INES) tarafından 7. Seviye felaketler olarak kategorize edilmiştir. Buna karşın, Çernobil kazası Fukushima'ya göre çok daha yüksek miktarlarda radyasyonun atmosfere salınmasına ve bu yolla Avrupa'ya yayılmasına neden olmuşken, Fukushima'da meydana gelen kaza daha çok Japonya ve Pasifik Okyanusu'nda etkili olmuştur.

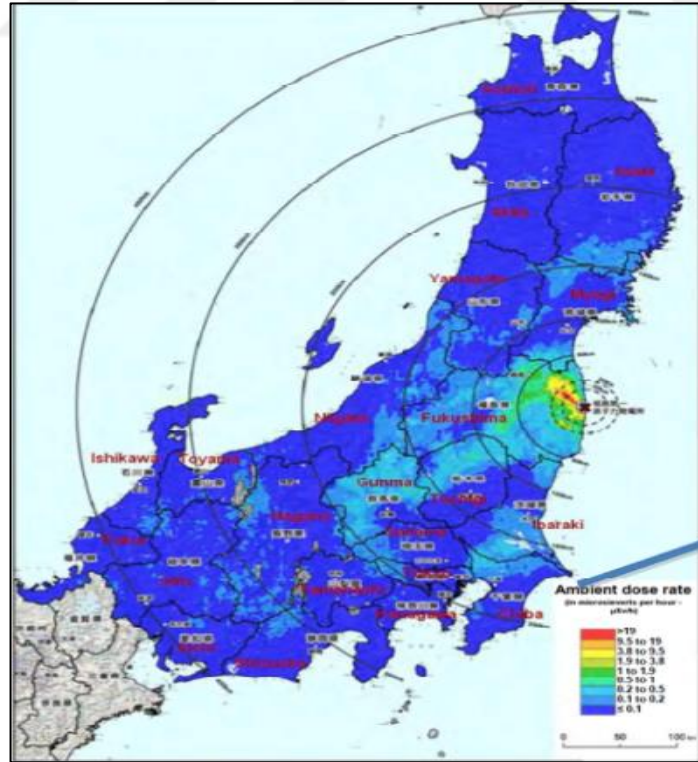
Tokyo elektrik güç şirketi (TEPCO) tarafından yapılan hesaplamalara göre Fukushima kazası sebebiyle atmosfere yayılan radyoaktif maddelerin (^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs ve asal gazlar), Çernobil'den yayılan toplam radyasyonun %15'inden daha az olduğu ortaya çıktı [46]. Buna karşın Greenpeace, bu kaza ile oluşan radyoaktif serpinti oranının Çernobil'in %10-%40'ı kadar olduğunu ifade etti [47]. Pasifik Okyanusu'na yayılan radyasyondan kaynaklı kanser riski düşükken, iz miktarlardaki radyasyon şuanda Amerika Birleşik Devletleri'nin batı kıyı şeridinin kuzeyini içeren kısımlara, Kuzey Amerika'ya yayılmış durumdadır [48-51]. Fukushima kazasına ilişkin raporlar, deprem ve tsunaminin ardından radyasyonun reaktörlerde hava ile temas eden soğutulmamış yakıt çubuklarıyla, santralde oluşan patlamalarla ve tesisten sızan, radyoaktif maddeler içeren sularla halen atmosfere yayılmakta olduğunu göstermiştir [52-53].

Kaza sonucunda yüksek radyasyona bağlı ölüm olmamasına karşın, kazanın gerçekleştiği alan yakınlarında yaşayan kişiler çok yüksek dozlarda radyasyona maruz kalmışlar ve oluşan olaylar sonucunda yaralanmışlardır. Bu yüzden de bu bölgelerde yaşayan insanlar, bölgeye sızan radyasyonun meydana getirdiği hayati tehlike nedeni ile bulundukları yerlerden uzaklaştırılmıştır. Dünya Nükleer Örgütü'nü de içeren çeşitli kurumlar kazadan sonra strese dayalı gerçekleşen ölüm oranlarının 1916 kişi olduğunu [54] ifade ederken, Japon Daily Press; Japon İmar Ajansı'ndan aldığı bilgiler doğrultusunda kazadan kurtulan 529 kişinin stres faktöründen dolayı hayatlarını kaybettiğini bildirmiştir.

Şekil 2.13., Fukushima Daiichi santralleri çevresine yayılan ^{134}Cs ve ^{137}Cs izotoplarının dağılım oranlarını göstermektedir [55]. Şekil 2.14., Fukushima bölgesi yakınlarındaki yüzeyden 1 m yükseklikteki çevresel radyasyon dozunu göstermektedir [56].



Şekil 2.13. Japonya'nın Fukushima bölgesine yayılan ^{134}Cs ve ^{137}Cs dağılım haritası [55]



Şekil 2.14. Fukushima bölgesi yakınlarındaki yüzeyden 1 m yükseklikteki çevresel radyasyon dozu haritası [56]

Radyoaktif materyallerin okyanusa yayılımına ilave olarak, Fukushima santralinden sulara sızan radyasyon kazadan 4 yıl sonra bugün bile ciddi sorunlar teşkil etmektedir [57-58]. Santralde kullanılan boruların patlaması ve tanklardan suya sızan radyoaktif maddeler kazanın üzerinden yıllar geçmiş olmasına rağmen halen orada çalışan işçiler ve bölge halkı için ciddi bir tehlike arz etmektedir.

Tablo 2.4.'de Dünya Sağlık Örgütü 2013 raporuna göre kazadan etkilenen bölgelerin aldıkları radyasyonlarla ilgili bilgi verilmiştir [59].

Tablo 2.4. Fukushima nükleer santral kazasından etkilenen bölgelerin aldıkları radyasyonlar [59]

Grup 1 (12-25 mSv)	Namie Kasabası Litane Kasabası
Grup 2 (3-5 mSv)	Katsurao Kasabası Minami Soma Şehri Naraha Kasabası Kawauchi Kasabası Date Şehri Fukushima Şehri Nihonmatsu Şehri Kawamate Kasabası Hirono Kasabası Koriyama Şehri Tamura Şehri Soma Şehri
Grup 3 (1 mSv)	Fukushima vilayetinin diğer bölgeleri Japonya'daki komşu vilayetler
Grup 4 (< 1 mSv)	Komşu ülkeler Dünyadaki diğer ülkeler

Radyoaktif materyallerin hasara uğramış olan nükleer santralden çevreye yayılımının devamı, tuna balıkları ve diğer balıklarla birlikte diğer deniz ürünlerindeki radyoaktivite seviyelerinin artmasına yol açmakta ve bu durum uzmanlarda büyük endişe yaratmaktadır. Buna karşın bazı uzmanlar Pasifik Okyanusu'nda ve bölgedeki

deniz yaşamında radyoaktif materyallerin arttığını bildirirse de, bu artışın insan sağlığına zarar verecek düzeylerin altında olduğu düşünülmüştür [60-62].

Stony Brook Üniversitesi'ndeki araştırmacılar Fukushima bölgesindeki balık türleri üzerinde araştırmalar yapmış ve Bluefin balıklarında gözlemledikleri radyasyonun Japon hükümeti tarafından kabul edilen uygun sezyum radyasyon dozlarının altında olduğunu bildirmekle beraber daha derin sularda yaşayan bazı dil balığı türlerindeki radyasyon seviyelerinin normalin üstünde olduğunu ifade etmiştir.

Japonya'da gıdalardaki radyoaktif sezyum için kabul edilebilir radyasyon sınırı kilogram başına 100 Becquerel (Bq) olarak belirlenmiştir [63]. Fukushima santrali yakınlarından temin edilen dil balıkları kabul edilebilir sezyum radyasyon sınırı olan 100 Bq'den daha yüksek bir aktiviteye sahipken, Fukushima bölgesinden San Diego, Kaliforniya sahillerine uzanan rotada yakalanan dil balıklarının kilogram başına 10 Bq aktiviteye sahip olduğu görülmüştür [64, 65].

2.8. Sezyum Metali, Doğal ve Radyoaktif İzotopları

2.8.1. Doğal Sezyum Metali ve Genel Özellikleri

Sezyum periyodik cetvelde 1A grubu alkali metallerinden biridir ve ilk olarak 1860 yılında Bunsen ve Kirchhoff adlı iki bilim tarafından bir kaynak suyu numunesi incelenirken bulunmuştur. Sezyum metali spektroskopik olarak keşfedilen ilk element olma özelliğine sahiptir [66]. Sezyumun adı Latince “cauesius” dan gelir ve bu kelime gökyüzü mavisi anlamına gelmektedir, bu aynı zamanda elementin karakteristik mavi spektral çizgilerine karşılık gelen bir terimdir. Sezyum tuzlarının metallere indirgenmesi 1881 yılına kadar başarılı sonuçlar alınarak gerçekleştirilememiştir. Bu yıllarda, diğer alkali klorürlerin indirgenmesini sağlayan koşullar kullanılarak erimiş klorürün elektrolizi ile sezyum metali elde edilme çalışmaları başarısızlıkla sonuçlanmıştır.

Sezyum ilk olarak sezyum ve baryum siyanürlerin erimiş haldeki karışımının elektroliz edilmesi ile metalik halde elde edilmiştir [67]. Daha sonraki aşamalarda daha yaygın olarak kullanılan termokimyasal indirgeme teknikleri geliştirilmiş, direkt

indirgeme yöntemi kullanılarak 950°C ve 1000°C’de sezyumun pollüsit mineralinden eldesi sağlanmıştır [68, 69]. 1926 yılına kadar sezyum hiçbir önemli endüstriyel proseste kullanılmamıştır, 1926 yılında sezyumdan gaz giderici ve radyo tüplerindeki kaplanmış tungsten filamanlardan gelen elektronların indirgenmesinde etkili bir ajan olarak faydalanılmıştır. Birkaç yıl sonra fotoelektrik hücrelerin geliştirilmesi, sezyumun foto-sensitif uygulamalarda sürekli olarak kullanımına sebep olmuştur.

1970’li yılların sonuna kadar sezyum, bir araştırma elementinden biraz daha fazla özelliklere sahip bir materyal olarak kabul edildi. Sınırlı sayıda üretilmesine karşın, genellikle termiyonik güç dönüşümleri, magneto-hidrokinamikler ve iyon propülasyonu gibi alanlardaki araştırmalarda kullanıldı. 2011 yılında sezyumun temel kullanım alanı çeşitli yağ ve gazların sondajında formik asit tuzlarına ilavesi şeklinde oldu. Sezyum bileşikleri biyomedikal, kimyasal ve elektronik uygulamalarda araştırma, geliştirme amaçları doğrultusunda, ticari maksatlarla günümüzde halen kullanılmaktadır [70].

Bunun yanında, bir alkali metal olarak sezyum, potasyum ve rubidyum ile benzer özelliklere sahiptir ve oda sıcaklığı yakınlarında sıvı olarak kalabilen birkaç metalden yalnızca biridir. Sezyum çok reaktif bir metaldir ve çok daha düşük sıcaklıklarda bile diğer alkali metallerle nazaran su ile patlayıcı bir reaksiyon verir [71, 72]. Doğal sezyum, radyoaktif olmayan diğer atomlara kıyasla daha büyük atomik kütle ve daha yüksek elektropozitifliğe sahiptir, ayrıca bilinen en kararlı kimyasal element olma özelliğine sahiptir [73-75]. Yüksek reaktiviteye sahip olmasından ötürü, tehlikeli bir materyal olarak sınıflandırılmıştır.

Potasyum ile benzer bir biçimde davranan sezyum metali kolaylıkla vücut tarafından adsorbe edilebilir ve tüm vücutta yumuşak dokular içerisine yayılabilir [76]. Tiroit kanseri bahsedilen bu metal adsorpsiyonunun en kötü sonuçlarından biridir [77, 78]. Metal adsorpsiyonundan kaynaklı akut zehirlenme beslenme yetersizliği sonucunda kaslarda gelişim bozukluğuna, astıma, alerjik hastalıklara, kardiyolojik rahatsızlıklara, üreme fonksiyonlarında ve kemik mineralizasyonunda bozukluklara, tiroid-karaciğerde ciddi hasarlara ve mutajenik rahatsızlıklara sebebiyet vermektedir [79].

Sezyum genellikle polüsit mineralinden elde edilmekle beraber aynı zamanda bir uranyum fisyon yan ürünüdür [80] ve sezyumun birçok radyoaktif izotopu (^{134}Cs ve ^{137}Cs ciddi ölçüde sağlığa etki eden izotoplardır) çevreye salınmaktadır. Özellikle ^{137}Cs bir gama yayıcısıdır, doğal maddeleri işleme endüstrisi sektöründe üretilen atıkların bir parçasıdır ve fiziksel-kimyasal özelliklerine bağlı olarak kolaylıkla besin zincirine dâhil olabilmektedir [81-84].

2.8.2. Doğal Sezyum Metalinin Fiziksel Özellikleri

Saf haldeki sezyum metali gümüş beyaz renkte, yumuşak ve şekil verilebilen bir maddedir. Sezyum yüzeyi birkaç dakika boyunca çok düşük miktarlarda oksijene maruz kaldığında altın rengi bir ton alır. Fransiyum haricinde, kararlı alkali metaller arasında sezyum en düşük kaynama ve erime noktasına, en yüksek buhar basıncına, en yüksek yoğunluğa ve en düşük iyonizasyon potansiyeline sahip metaldir. Bu özelliklere sahip olması ve tek yüklü sezyum iyonunun büyük bir yarıçapta olması belirli uygulamalarda önemli sonuçlar doğurmaktadır [85]. Doğal sezyum metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri sırasıyla Tablo 2.5. ve 2.6.'da verilmiştir.

Tablo 2.5. Doğal sezyum metalinin fiziksel özellikleri [70]

Atom numarası	55
Atom ağırlığı	132,905
Erime noktası °C	29
Kaynama noktası °C	685
Spesifik gravitesi, kg/m³ 1) 17°C'de katı 2) 40°C'de sıvı	1) 1892, 2) 1827
Atomik yarıçapı, nm	0,274
İyonik yarıçapı, nm	0,165
Viskozitesi, mp, mPa.s	0,686
Yüzey gerilimi, mp, mN/m	39,4
Bozunma entalpisi, ΔH_{boz}, kJ/mol	2,13
Buharlaştırma entalpisi, ΔH_{buh}, 0,1 mPa, J/mol	65,9

Spesifik ısı, J/g.°C 1) 20°C’de katı 2) Kaynama noktasında sıvı 3) Kaynama noktasında buhar	1) 0,217, 2) 0,239, 3) 0,156
Termal iletkenlik, W/ (m. °C) 1) Erime noktasında sıvı 2) Kaynama noktasında buhar	1) 18,4, 2) $4,6 \times 10^{-3}$
İyonizasyon potansiyeli, eV	3,893
İş fonksiyonu, eV	1,910
Standart elektrot potansiyeli, V	-2.923
Elektriksel iletkenlik, ($\Omega.m$)⁻¹ 1) Erime noktasında katı 2) 1250°C’de buhar	1) $4,9 \times 10^6$, 2) 2×10^4
Mohr sertliği	0,2
Brinell sertliği, kg/mm²	0,015

Tablo 2.6. Doğal sezyum metalinin kimyasal özellikleri [86]

Elektronik konfigürasyon	[Xe].6s ¹
Kabuk yapısı	2.8.18.18.8.1
Elektronegatiflik	0,79 (Pauling birimine göre) 0,22 (Sanderson birimine göre)
Elektron ilgisi	45,5 kJ/mol
Atomik yarıçap	260 pm (hesaplanan 298 pm)
İyonlaşma enerjisi	1.İyonlaşma enerjisi = 375,7 kJ/mol 2.İyonlaşma enerjisi=2234,3 kJ/mol 3.İyonlaşma enerjisi=3400 kJ/mol
Oksidasyon sayısı	1

2.8.3. Doğal Sezyum Metalinin Kimyasal Özellikleri

Alkali metallerin iyonizasyon potansiyeli artan atom numarası ile birlikte azalmaktadır, bu yüzden sezyum genellikle alkali metal grubunun daha düşük atom numaralı üyelerine nazaran çok daha reaktif bir metaldir. Sezyum havaya maruz

bırakıldığında metal kendiliğinde alev alır ve sezyum oksit bileşiklerini oluşturmak üzere kızıl-bir alev oluşturarak şiddetli bir biçimde yanar. Benzer biçimde sezyum hidroksit bileşikleri oluşturmak üzere su ile çok şiddetli reaksiyon verir ve sezyum hidroksit bileşikleri doğada bilinen en güçlü bazlardır. Sezyum hidrojen ile de şiddetli reaksiyon vermektedir, yanan sezyum salınan hidrojen gazı ile alev aldığı için genelde sezyumun hava ve su ile beraber reaksiyonu sonucu bir patlama meydana gelir. Sezyum oksijen ve halojenlere karşı en aktif alkali metaldir, azot ve karbona karşı ise en az reaktif metal olma özelliğine sahiptir [70].

Sezyum tuzları genellikle diğer alkali metal tuzları ile benzer kimyasal özelliklere sahiptirler. Basit anyonların alkali metal tuzlarının çözünürlüğü genelde alkali iyonun atom ağırlığının artması ile artar ve bunun tersine kompleks iyonların alkali metal tuzlarının çözünürlüğü artan atom ağırlığı ile birlikte azalır. Sezyum tuzları ve bunların basit yapıdaki anyonları sıklıkla higroskopik özelliktedir ve çok iyi çözülebilir karakterdedir ancak sezyumun az çözünen tuzları ve kompleks iyonları nadiren hidrate haldedir ve higroskopik özellikte değildir. Sezyum diğer alkali metallere benzer basit alkin ve aril bileşikleri oluşturur [87]. Sıcaklıkla bozunma haricinde bu bileşikler dietil çinko hariç tüm çözgenlerde renksiz, katı, amorf, uçucu olmayan ve çözünmez haldedirler.

2.9. Doğal Sezyum Bileşikleri

Sezyum karbonatın (Cs_2CO_3) molekül ağırlığı 325,82 g/mol ve spesifik gravitesi 4072 kg/m^3 'tür. Teorik olarak %81,58 oranında sezyum içerir. Erime noktası olan 610°C 'ye kadar kararlıdır ve bu noktadan sonra bozunur. Cs_2CO_3 molekülü CO_2 ilavesi ile CsOH 'dan elde edilir. Alternatif olarak aşırı $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (oksalik asit) varlığında CsNO_3 'ün bozunumundan da üretilebilir. Burada aşırı $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile normal miktardaki CsNO_3 'ün reaksiyonu sonucunda $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (sezyum oksalat) oluşur ve oluşan oksalatın tutuşması ile yapı karbonat formuna dönüşür. [70]

Sezyum bromür (CsBr)'nin molekül ağırlığı 212,82 g/mol ve teorik sezyum içeriği %62,45'dir. CsBr renksiz kristalin bir katıdır, erime noktası 636°C , spesifik gravitesi 4433 kg/m^3 ve oda sıcaklığındaki çözünürlüğü $1,23 \text{ kg/L}$ sudur. Genellikle HBr kullanılarak karbonat ve hidroksitin nötralizasyonundan elde edilir.

Sezyum klorür (CsCl)'ün molekül ağırlığı 168,36 g/mol, teorik sezyum içeriği %78,9 ve kaynama noktası 1290°C 'dir. Bunun yanında spesifik gravitesi 3983 kg/m^3 olarak verilmiştir. CsCl , HCl kullanılarak polüsit mineralinin bozunumundaki temel üründür ve genellikle bir kompleks çift tuz halinde çöktürme yoluyla saflaştırılır. Sudan renksiz-kübik kristaller halinde kolaylıkla kristallenebilir ve 100°C 'de sudaki çözünürlüğü 2,7 kg/L, 20°C 'de 1,86 kg/L ve 0°C 'de 1.62 kg/L'dir. HCl ile karbonat veya hidroksitin nötralizasyonundan elde edilebilir.

Sezyum florür (CsF)'ün molekül ağırlığı 151,90 g/mol'dur ve teorik olarak %87,49 sezyum içeriğine sahiptir. $682-703^{\circ}\text{C}$ 'de erir ve 1253°C 'de kaynar. CsF çok yüksek derecede higroskopik, renksiz ve kristal bir katıdır. Suda 18°C 'de 3,665 kg/L çözünürlüğe sahiptir. CsF , CsOH 'in HF ile nötralizasyonundan elde edilir ve ilk kademedede elde edilen çözelti 400°C 'de buharlaştırılarak CsF eldesi sağlanır.

Sezyum iyodür (CsI)'ün molekül ağırlığı 259,81 mol/g'dır ve teorik olarak %51,2 sezyum içeriğine sahiptir. CsI , 621°C 'de erir, spesifik gravitesi 4510 kg/m^3 ve 20°C 'de sudaki çözünürlüğü 1,6 kg/L'dir. Bu molekül CsOH veya Cs_2CO_3 'ın HCl ile nötralizasyonundan elde edilir [70].

Sezyum hidroksit (CsOH)'in molekül ağırlığı 149,91 g/mol ve teorik sezyum içeriği %88,66'dır. CsOH 'in erime noktası 272°C 'dir ve spesifik gravitesi 3680 kg/m^3 olarak hesaplanmıştır. 15°C 'de sudaki çözünürlüğü 4 kg/L'dir ve ticari olarak hem katı halde hem de %50'lik çözeltiler halinde temin edilebilir. CsOH 'in en önemli özelliği doğadaki "en güçlü baz" olmasıdır ve sıcak-konsantre haldeki CsOH , Ni ve Ag ile çok şiddetli tepkime verir [70].

Sezyum nitrat (CsNO_3)'ın molekül ağırlığı 194.91 g/mol'dur ve %68,19 oranında teorik sezyum içeriğine sahiptir. CsNO_3 ; çözeltilerden rahatlıkla belirlenebilen, parlak, renksiz ve hekzagonal prizmalar halindeki kristaller şeklinde ayrılır. Erime noktası 414°C 'dir ve 3685 kg/m^3 spesifik graviteye sahiptir. Suda 0°C 'de 0,09 kg/L, 100°C 'de 1,97 kg/L çözünürlüğe sahiptir. CsNO_3 , CsCl 'ün aşırı miktardaki HNO_3 ile ısıtılması sonucu elde edilir. [70].

Sezyumun bir çok oksijenli bileşiği bulunmaktadır. Bunlar:

- a) Sezyum monooksit (Cs_2O) molekül ağırlığı 281,81 g/mol ve teorik sezyum içeriği %94,32'dir.
- b) Sezyum heptaoksit (CsO_7),
- c) Tetrasezyum oksit (Cs_4O),
- d) Heptasezyum dioksit (Cs_7O_2),
- e) Trisezyum oksit (Cs_3O),
- f) Sezyum peroksit (Cs_2O_2),
- g) Sezyum süperoksit (CsO_2)'dir.

2.10. Radyoaktif Sezyum İzotopları

Sezyumun doğada bulunan 40 adet izotopu vardır ve bu izotopların kütle numaraları 112'den 151'e kadar değişmektedir. Doğada yalnızca ^{133}Cs izotopu kararlı bir halde bulunur. Sezyumun en uzun ömürlü radyoizotopları 2,3 milyon yıl ile ^{135}Cs , 30,167 yıl ile ^{137}Cs ve 2,065 yıl ile ^{134}Cs 'dur.

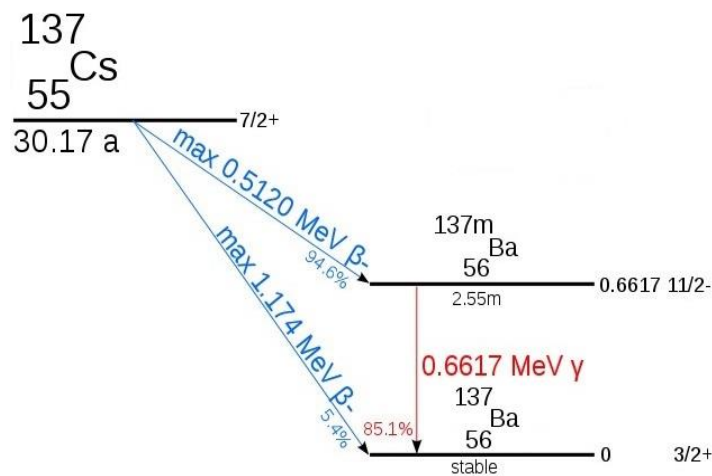
Diğer tüm izotoplar 2 haftadan daha az bir yarı ömüre sahiptir ve bir çoğunun yarı ömrü 1 saatin altındadır. Önemli radyoaktif sezyum izotopları Tablo 2.7.'de verilmiştir.

Tablo 2.7. Önemli radyoaktif sezyum izotopları [88]

İzotop	Yarı ömür	Spesifik Aktivite (Ci/g)	Bozunum Türü	Radyasyon Enerjisi (MeV)		
				Alfa	Beta	Gama
^{134}Cs	2,1 yıl	1300	β^-	-	0,16	1,6
^{135}Cs	2,3 milyon yıl	0,0012	β^-	-	0,067	-
^{137}Cs	30 yıl	88	β^-	-	0,19	-
^{137m}Ba	2,6 dakika	540 milyon	İç dönüşüm	-	0,065	0,60

Sezyum izotopları 1945’de başlayan nükleer testler ile atmosfere yayıldılar. Bu yayılımın sonucunda sulu ortamlarda absorbe oldular ve nükleer serpentinin bir bileşeni olarak yer kabuğuna geri döndüler. Sezyum yer altı sularına karıştığında, toprak yüzeyleri tarafından tutunur ve yüzeyden parçacık taşınımı ile ayrılabilir [89]. Sezyumun 11 adet önemli radyoaktif izotopu bulunur. Bunların arasında yalnızca ^{133}Cs izotopu yeryüzünde çeşitli cevherlerde ve toprak numunelerinde doğal ve kararlı bir halde bulunur. ^{134}Cs , ^{135}Cs ve ^{137}Cs izotopları nükleer fisyon işlemleri ile elde edilen sentetik radyoizotoplardır. Bu üç fisyon ürünü %6 ve %7 gibi yüksek verimlerle elde edilirler. ^{137}Cs , kullanılmış nükleer yakıtların (kullanılmış nükleer yakıtların işlenmesi sonucunda elde edilen çok yüksek seviyelerde radyoaktiviteye sahip olan atıklar) yapısında bulunan ve nükleer reaktörler ile yakıt işleme reaktörlerinin çalışması için gerekli olan en önemli radyönüklidir, dolayısıyla nükleer teknoloji için çok ciddi önem teşkil etmektedir [90].

^{137}Cs , ^{90}Sr ile beraber nükleer teknolojide kullanılan en önemli iki temel fisyon ürününden biridir ve işlenmiş nükleer yakıtlardaki radyoaktivitenin çok büyük bir kısmı bu iki radyoizotoptan kaynaklıdır. Çerbobil kazasından kalan radyoaktivitenin çok büyük bir kısmını ^{137}Cs oluşturmaktadır ve bu radyoizotop Fukusihma nükleer santrali yakınlarındaki bölgenin radyasyonca kirletilmesinden sorumludur. ^{137}Cs beta bozunumu ile $^{137\text{m}}\text{Ba}$ atomuna (kısa ömürlü bir nükleer izomer) bozunur ve daha sonra radyoaktif olmayan ^{137}Ba ’a dönüşür. Ayrıca, ^{137}Cs çok güçlü bir gama radyasyonu yayıcısıdır. ^{137}Cs ’nin bozunum şeması Şekil 2.15.’de verilmiştir.



Şekil 2.15. ^{137}Cs ’nin bozunum şeması [90]

Bu bilgilere ilaveten, toksisitesi, biyobozunur özelliğe sahip olmaması, yer altı sularından yüzey sularına kolayca geçebilmesi ve bu yollarla topraktan bitkilere, bitki köklerinde birikimi sonucunda iç ve dış yollarla insan metabolizmasına geçebilmesi nedenlerinden ötürü ^{137}Cs çok önemli bir radyoizotoptur ve tüm bu faktörler bir arada düşünölmek zorundadır. Bu yüzden radyoaktif sezyumu düşük, orta ve ileri derecelerdeki katı ve sıvı radyoaktif atıklardan ayırabilmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir.

Kimyasal çöktürme, koagölasyon, membran prosesi, ters osmoz, kimyasal indirgeme, solvent ekstraksiyonu ve köpük yüzdürme gibi yöntemler, radyoaktif materyaller ve ağır metallerin ayırımı ile beraber sıvı proseslerde renk giderme işlemleri için kullanılmaktadır [5, 91-103]. Ayrıca katı radyoaktif materyallerin sıvı atıklardan ayırımı için inorganik, organik, biyolojik, tarımsal materyaller ve manyetit karışımlarından adsorban olarak yararlanılmıştır [80-83, 91-109].

Belirli sayıdaki yeni nesil yöntemler ve materyaller halen geliştirilmekte ve bunlar, radyoaktif sıvı atıkların muamelesi için kullanılmaktadır [110].

2.11. Adsorpsiyon

2.11.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir molekülün akışkan bir yığından (sıvı veya gaz), katı bir yüzeye transferi ile gerçekleşen bir ara yüzey tabakasını oluşturan iki farklı fazın etkileşimini ifade eden bir kavramdır. Bu tabaka iki tür etkileşimle ifade edilebilir, bunlar fiziksel ve kimyasal etkileşimlerdir [111].

Katı, sıvı veya gaz materyallerin adezyonu ile gerçekleşen adsorpsiyon prosesinin mekanizması, katı veya sıvı yüzeyinde substrat, sorbent veya adsorban adı verilen maddeler tarafından gerçekleştirilir [112].

Sıvı-sıvı veya sıvı-gaz gibi farklı adsorpsiyon sistemleri bulunmaktadır. Eğer sıvı materyal adsorban ise, arayüzey tabakası film, misel veya emülsiyon olarak tanımlanır. Diğer sistemler katı-sıvı ve katı-gaz sistemlerdir, bunlarda adsorban katı bir materyaldir bu nedenle adsorpsiyon prosesi için en uygun mekanizma ara yüzey

modelidir. Ara yüzey tabakası adsorban ve yığın faz arasında oluşan dengeyi ifade eder, buna göre ilk bölge substratın adsorban yüzeyine bağlandığı bölge, ikinci bölge ise substratın adsorban ara tabakasına bağlandığı bölgedir. Ara yüzey mekanizmasını açıklayan iki temel prensip bulunmaktadır [111].

Fiziksel adsorpsiyon: Aynı zamanda fizisorpsiyon olarak ifade edilir. Substrat ve adsorban arasındaki bağlar zayıf Van der Waals kuvvetleridir ve substrat ve sorbentin (adsorban) her ikisinin de kimyasal yapısında değişiklik olmaz [111].

Kimyasal adsorpsiyon: Aynı zamanda kemisorpsiyon olarak ifade edilir. Substrat ve adsorban arasındaki elektron yoğunluğunun yeniden düzenlenmesi ile substrat ve adsorban arasında kimyasal bağlar oluşur. Bu bağların niteliği iyonik veya kovalent bağlar olmalarıdır [111].

Kinetik ve izoterm çalışmaları adsorpsiyon mekanizması ve adsorpsiyon karakteristiğinin aydınlatılması için kullanılır. Hem termodinamik, hem de kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar neticesinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon birbirinden ayırt edilir. Sonuçlar, bağ türleri, bağlanma seçiciliği, sıcaklığın etkisi, bağlanma prosesi entalpisi, konsantrasyon veya basınç etkisi, arayüzey tabaka doygunluğu ve proses kinetiğinin tayininde kullanılır [113]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun kıyaslanması Tablo 2.8.'de verilmiştir.

Tablo 2.8. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun kıyaslanması [114].

Kriter	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Özgünlük	Özgün değildir	Yüksek derecede özgündür
Adsorpsiyonun türü	Adsorbanın türüne bağlıdır	Adsorbanın türüne bağlıdır
Geri dönüştürülebilirlik	Tersinir bir prosestir	Genel itibari ile geri tersinmezdir
Entalpi	Düşüktür (20 – 40 kJ/mol)	Fiziksel adsorpsiyondan daha yüksektir (40 – 300 kJ/mol)
Aktivasyon enerjisi	Yüksek aktivasyon enerjisine ihtiyaç duymaz	Yüksek aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyar

Adsorpsiyon tabakasının ara yüzeyi (Doygunluk)	Genellikle çok tabakalı	Tek tabakalı
---	-------------------------	--------------

2.11.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

2.11.2.1. Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban, katı, sıvı ve gaz molekülleri değişime uğramadan adsorplayan maddedir [115]. Bu durum, çalışılan koşullarda en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin elde edilmesi amacıyla adsorban konsantrasyonunun izlenmesi için önem arz etmektedir [116]. Genel itibari ile adsorpsiyon yüzdesi, adsorpsiyon için daha fazla bölgenin mevcut olmasına neden olmasından ötürü adsorban miktarının artışı ile artar, benzer şekilde adsorpsiyon bölgelerinin kümeleşmesine bağlı olarak ağır metal adsorpsiyonu için uygun olan yüzey alanının azalmasına neden olduğu için adsorban miktarının azalması ile doğru orantılı olarak azalır [117]. Adsorban miktarının optimize edilmesi ile birlikte, gerekli olan en düşük adsorban dozuna karşın, en yüksek oranda ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için uygun bir adsorban konsantrasyonunu belirleme imkanı doğar.

2.11.2.2. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Etkili bir adsorpsiyonun meydana gelebilmesi için, başlangıç metal konsantrasyonu önemli bir rol oynamaktadır. Metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonundaki artış kimi zaman adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin doygunluğuna bağlı olarak adsorpsiyon etkinliğinde bir azalmaya neden olabilir, fakat bununla beraber yüksek başlangıç konsantrasyonundaki metal iyonlarının kütle transferinin gerçekleşmesi için oluşan güçlü yürütücü kuvvete bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinde (mg/g) bir artış meydana gelebilir [118]. Bu durum adsorbanın yüzey aktif bölgeleri ile metal iyonlarının etkileşimleri sonucunda oluşur [119]. Sonuç itibari ile, adsorbanın mevcut aktif bölgeleri ile metal iyonları başlangıç konsantrasyonu arasında etkin bir bağ oluşturulabilmesi için başlangıç konsantrasyonunun optimize edilmesi önem arz etmektedir.

2.11.2.3. Çözelti pH'ının Etkisi

pH'ın optimize edilmesi ile birlikte adsorban molekülün iyonizasyon derecesi ve yüzey özelliklerinin tayini yapılabilmektedir. Diğer deneysel koşulların sabit tutulması ile birlikte çözeltinin başlangıç pH'ı farklı adsorpsiyon verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmesini sağlar. Bu durum aynı zamanda adsorban fonksiyonel gruplarının iyonizasyonuna etki eder ve adsorpsiyon şiddetinin artırılması ve azaltılması için adsorban ve metal iyonları arasındaki çekme ve itme kuvvetlerinin belirlenmesine katkıda bulunur. pH önemli bir parametredir çünkü metal iyonlarının sahip olduğu elektrostatik yüklerin büyüklüğünü kontrol ederek adsorpsiyon hızına etkide bulunur [120]. Adsorbanın bağlanma bölgelerinin protonasyonu daha düşük pH'larda gerçekleşir ve adsorban yüzeyi pozitif elektriksel yüklerle yüklenerek pozitif yüklü metal iyonları ve pozitif yüklü bağlanma bölgeleri arasındaki itme kuvvetlerine bağlı olarak adsorpsiyon veriminde azalma gerçekleşir. Daha yüksek pH'lar, pozitif yüklü metal iyonları ile negatif yüzey yüklü adsorban moleküllerinin bağlanmalarına katkıda bulunur [121, 122].

2.11.2.4. Temas Süresinin Etkisi

Temas süresi, metal iyonlarının çözeltiden tamamen uzaklaştırılması amacıyla, adsorbanın belirli bir denge süresinde kullanılması ve bağlanma hızının belirlenebilmesi için, çözeltideki metal iyonlarının uzaklaştırılmasında önemli bir faktördür [123].

Adsorpsiyon etkinliği temas süresinin artması ile beraber arttığından ve belirli bir optimum sürede dengeye ulaştığından daha sonra da neredeyse sabit bir değer aldığından temas süresi pratik uygulamalar için oldukça önemlidir [124]. Bazı bilim insanları, temas süresinin 4 saati geçmesi halinde prosesin doygunluk sınırını gösteren süre sonrasında adsorpsiyondaki daha düşük artışa bağlı olarak adsorpsiyon etkinliğinin azaldığını ifade etmişlerdir [125]. Buna ilave olarak fiziksel ve kimyasal özellikler de adsorpsiyon prosesinin temas süresine etki eden faktörlerdendir.

2.11.2.5. Sıcaklığın Etkisi

Reaksiyonun kendiliğinden oluşma eğilimi genellikle sıcaklığa bağlı olduğundan ve metal iyonlarının ortamdan uzaklaştırılma etkinliği sıcaklıkla değiştiğinden sıcaklık da adsorpsiyon prosesinde önemli rol oynayan parametrelerden biridir [126]. Genel bir ifade ile, adsorpsiyon belirli bir sıcaklığa kadar sıcaklığın artışı ile beraber artış gösterir. Daha sonra adsorpsiyon verimi ya sabit kalır ya da metal iyonlarının adsorban yüzeyinden çözeltiye geçişinden kaynaklı olarak düşmeye başlar [127]. Sıcaklık arttığında, ortamda artış gösteren metal iyonlarının varlığına bağlı olarak sınır tabakasının kalınlığı azalır [128].

2.11.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, substratın ana çözeltiden adsorban yüzeyine geçişine dek izlediği yoldaki etkileşimleri ifade eder. Aynı zamanda, adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan substrat ile sabit sıcaklıkta ana çözeltideki substrat konsantrasyonu veya basıncı arasındaki ilişki hakkında bilgi verir [129]. Burada sıcaklığın rolü, adsorban ve adsorbat arasında adsorpsiyon prosesinin nasıl gerçekleştiğini belirlemek ve sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisinin olumlu mu olumsuz mu olduğunu saptamaktır. Adsorpsiyon izotermi temel olarak dört gruba ayrılır. Bunlar,

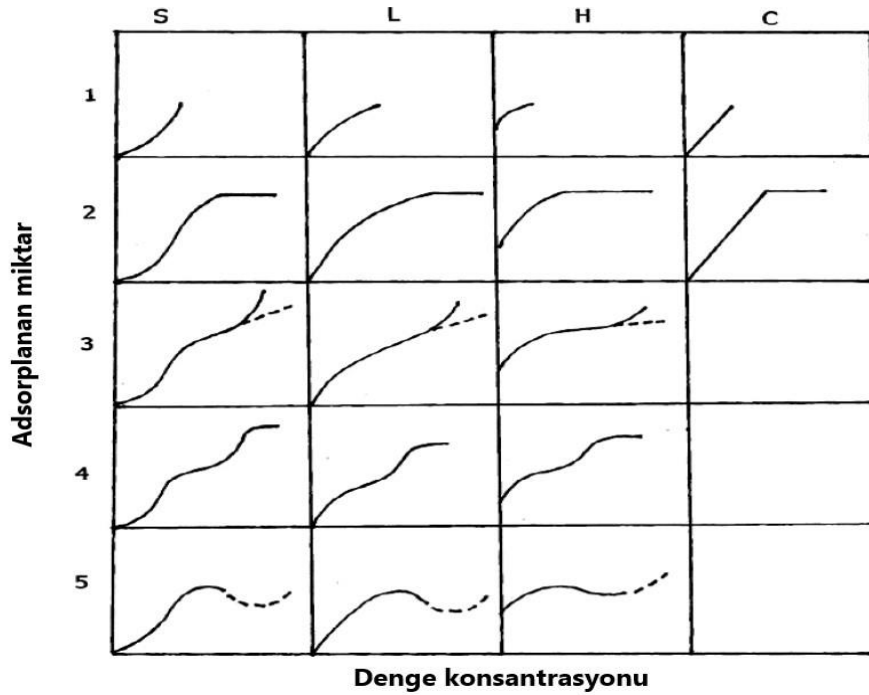
1. L tipi (Langmuir tipi),
2. H tipi (Yüksek afinite),
3. S tipi (İşbirlikli, kooperatif),
4. C tipi (Sabit bölümlü)'dir.

1. L tipi izoterm: Bu izoterm, adsorban ile etkileşime giren adsorbat moleküllerinin birbirlerine karşı yüksek afinite gösterdiğini ifade eder ve çoğunlukla kemisorpsiyon prosesine karşılık gelir. Bu tür izoterm adsorbat molekülleri ile çözelti etkileşimlerinin adsorbat ile adsorban etkileşimlerinden daha zayıf olduğu durumlarda gerçekleşir.
2. H tipi izoterm: H tipi izoterm, L tipi izotermi biraz daha genişletilmiş halidir. Bu izotermde adsorban ile adsorbat birbirlerine karşı çok yüksek afinite

gösterirler ve seyreltik çözelti içerisinde adsorbat neredeyse tamamen adsorplanmış durumdadır.

3. S tipi izoterm: S tipi izoterm, adsorbat-adsorbat etkileşimlerinin adsorbat-adsorban etkileşimlerinden daha güçlü olduğu durumlarda görülen işbirlikli adsorpsiyonu ifade eder. Sonuç itibari ile bu izoterm türünde adsorbat moleküllerinin yüzeyde kümelenmeleri daha çok tercih edilen bir durumdur, çünkü yüzeye kıyasla kendi aralarındaki etkileşimleri daha kuvvetlidir.
4. C tipi izoterm: Bu izoterm adsorbat moleküllerinin adsorbana sabit, orantılı bir afinite gösterdiğini ifade eder ve her zaman düşük düzeydeki adsorbat konsantrasyonlarında görülür [114].

Bu sınıflandırma adsorbat çözeltisi çok seyreltik olduğunda izoterm eğrisinin alttaki kısmına bağlı olarak değişiklik gösterir [114]. Farklı adsorpsiyon izotermi Şekil 2.16.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Adsorpsiyon izotermi sınıflandırılması [114]

2.11.3.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi 1918 yılında gazların katılar tarafından adsorpsiyonu üzerine yapılan bir çalışma sonucunda elde edilen en basit izoterm modelidir. Bu model, adsorban üzerinde adsorplanan moleküller ile çözelti içerisindeki adsorplanmayan analit arasındaki etkileşimin azaldığı homojen bir yüzeydeki tek tabakalı bir adezyon tabakasını ifade eder [130].

Langmuir ifadesi eşitliğinde bir sınırlama vardır, çünkü bu model adsorban yüzeyindeki moleküllerin birbirleri ile etkileşim halinde olmadığı tek tabakalı bir adsorpsiyonu ifade etmektedir. Bu nedenle Langmuir izoterm modeli düşük konsantrasyon ve düşük basınçtaki gaz sistemleri için daha idealdir. Langmuir izotermi aşağıdaki matematiksel eşitliklerle ifade edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (2.1.)$$

C_e = Dengede adsorplanmadan çözültide kalan C_s konsantrasyonu (mg/L)

q_e = Dengede adsorbent tarafından adsorplanan C_s konsantrasyonu (mg/g)

K_L = Langmuir sabiti (adsorpsiyon enerjisini ifade eden sabit) (L/mg)

$q_{\max}$ = Tek tabaka kapasitesi (adsorpsiyon kapasitesini ifade eden sabit) (mg/g)

Buna göre C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe aktararak Langmuir izoterm grafiği oluşturulur. Grafiğin çizilmesi sonrası oluşan doğrusal eğim denklemi olan $y = mx+n$ denklemine göre grafiğin eğiminden $1/q_{\max}$ değeri, grafiğin kesim noktasından da $1/K_L q_{\max}$ değeri bulunur, bir önceki aşamada bulunan $q_{\max}$ değeri burada yerine konur ve Langmuir izoterm sabiti olan K_L değeri hesaplanır.

Langmuir izoterminin önemli özellikleri R_L adı verilen denge parametresi ile ifade edilir. R_L , ayırım faktörü veya denge parametresi olarak bilinen boyutsuz bir sabittir [131].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.2.)$$

İfadede;

C_0 = Başlangıç C_s konsantrasyonu

K_L = Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (Langmuir sabiti)

R_L değeri;

$R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değil,

$R_L = 1$ ise adsorpsiyon lineer,

$0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygun,

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon tersinmezdir.

2.11.3.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi Langmuir'in özelleştirilmiş bir halidir ve heterojen yüzeylerde adsorplanan çoklu tabakaların modellenmesinde kullanılır [132]. Freundlich izotermi aşağıdaki matematiksel eşitliklerle ifade edilir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.3.)$$

C_e = Dengede adsorplanmadan çözültide kalan C_s konsantrasyonu (mg/L)

q_e = Dengede adsorban tarafından adsorplanan C_s konsantrasyonu (mg/g)

K_f = Freundlich sabiti (Adsorpsiyon kapasitesi, L/g)

n = Tek tabaka kapasitesi

$1/n$ = heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değişen değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. $1/n$ değeri adsorpsiyon prosesinin Freundlich izotermi ile uyumlu olup olmadığını göstermektedir [131].

Buna göre,

1. $1/n = 1$ ise adsorpsiyon prosesi lineer,
2. $1/n < 1$ ise adsorpsiyon prosesi fiziksel karakterde ve Freundlich izotermi ile uyumlu (heterojen, çok tabakalı adsorpsiyon),
3. $1/n > 1$ ise adsorpsiyon prosesi kimyasal karakterde ve Freundlich izotermi ile uyumsuzdur (homojen, tek tabakalı adsorpsiyon).

Freundlich izoterm modeline ilişkin parametrelerin bulunabilmesi için, $\log q_e$ değerlerine karşılık $\log C_e$ değerleri grafiğe aktararak Freundlich izoterm grafiği oluşturulur. Grafiğin çizilmesi sonrası oluşan doğrusal eğim denklemi olan $y = mx+n$ denklemine göre grafiğin eğiminden $1/n$ değeri, grafiğin kesim noktasından da $\log K_F$ değeri bulunur, bulunan bu değer matematiksel olarak 10 üzeri üssü alınarak Freundlich izoterm sabiti olan K_F değeri hesaplanır.

2.11.3.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) İzotermi

Adsorpsiyonun kimyasal ve fiziksel özelliklerinin anlaşılabilmesi açısından Langmuir ve Freundlich izotermi basit modeller olarak kabul edilir. Bu yüzden bunun için kullanılan diğer bir model D-R (Dubinin- Radushkevich) izotermidir ve bu izoterm genellikle tekli substrat sistemlerinin ifade edilmesi için kullanılır. D-R izotermi esasen Langmuir izotermi ile benzerlik gösterir, ancak homojen yüzey ve sabit adsorpsiyon potansiyeli kavramlarını kabul etmez. D-R izoterm modeli adsorpsiyon mekanizmasının adsorbanın katman yüzeylerinin kaplanmasıyla ziyade porların doldurulması şeklinde gerçekleştiğini varsayar [111]. D-R izotermi aşağıdaki matematiksel eşitliklerle ifade edilir.

$$\ln q_e = K_{DR} \varepsilon^2 + \ln q_{\max} \quad (2.4.)$$

Burada;

q_e = Denge de adsorban tarafından adsorplanan C_s konsantrasyonu (mg/g)

$q_{\max}$ = Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (teorik izoterm doygunluk kapasitesi) (mg/g)

K_{DR} = D-R sabiti (mol^2/kJ^2)

ε = Polanyi potansiyeli (D-R sabiti)

$$\varepsilon = RT \ln(1+1/C_e) \quad (2.5.)$$

R = ideal gaz sabiti ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol}^\circ\text{K}$)

T = sıcaklık (K°)

C_e = Denge de adsorplanmadan kalan metal iyon konsantrasyonu (mg/L)

D-R izoterm modeline ilişkin parametrelerin bulunabilmesi için, $\ln q_e$ değerlerine karşılık E^2 değerleri grafiğe aktarılarak D-R izoterm grafiği oluşturulur. Grafiğin çizilmesi sonrası oluşan doğrusal eğim denklemi olan $y = mx+n$ denkleminde göre grafiğin eğiminden D-R izoterm sabiti olan K_{DR} değeri, grafiğin kesim noktasından da $\ln q_{max}$ değeri bulunur, bulunan bu değer matematiksel olarak e üzeri üssü alınarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_{max} değeri hesaplanır.

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \right] \quad (2.6.)$$

Verilen enerji eşitliğine göre K_{DR} ; D-R sabiti yerine konarak ortalama adsorpsiyon enerjisi hesaplanır.

Hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi;

- 8 kJ/mol'dan küçükse; proses fiziksel adsorpsiyondur.
- 8 - 16 kJ/mol aralığında ise; proses kimyasal adsorpsiyondur [133].

2.11.3.4. Temkin İzotermi

Temkin izotermi eşitliği adsorpsiyon ısısındaki düşüşün Freundlich izotermindeki gibi logaritmik oluşunun aksine lineer olduğunu ifade eder [134]. Temkin izotermi aşağıdaki matematiksel eşitliklerle ifade edilir.

$$q_e = B \ln C_e + B \ln A \quad (2.7.)$$

$$B = RT/b$$

b = Adsorpsiyon ısısına bağlı olan Temkin sabiti (J/mol)

A = Maksimum bağ enerjisine bağlı olan denge bağ sabiti (L/g)

R = İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol.⁰K)

T = Mutlak sıcaklık (⁰K)

Temkin izoterm modeline ilişkin parametrelerin bulunabilmesi için, q_e değerlerine karşılık $\ln C_e$ değerleri grafiğe aktarılarak Temkin izoterm grafiği oluşturulur. Grafiğin çizilmesi sonrası oluşan doğrusal eğim denklemi olan $y = mx+n$

denklemine göre grafiğin eğiminden B ifadesi, grafiğin kesim noktasından da $B \ln A$ ifadesi bulunur. $B = RT/b$ matematiksel eşitliğine göre R ideal gaz sabiti ve T sıcaklık değerleri bilindiğinden buradan b ifadesi bulunur. Hesaplanan B değerini grafiğin kesim noktasında yerine konarak $\ln A$ değeri bulunur, bu değer de e üzeri üssü alınarak A değerine ulaşılır.

2.11.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği prosesi esasen iki ana aşamadan oluşur [129]. Birinci aşama adsorbat molekülünün çözeltilen adsorban yüzeyine transfer edildiğini varsayar. İkinci aşamada ise adsorbat molekülü difüzyona uğrayarak adsorban yüzeyindeki porlarda tutunur. Adsorpsiyon prosesinin hız belirleme basamağı adsorpsiyon mekanizmasının belirleyici basamağıdır [131].

2.11.4.1. Yalancı 1. Dereceden Kinetik Model (Lagergren Modeli)

Yalancı 1. Dereceden kinetik model ifadesi 1898 yılında Lagergren tarafından bulunmuş ve o tarihten sonra bir çok çalışmada uygulanmıştır [135]. Esasen bu kinetik model, adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimini ifade eder. Yalancı 1. Dereceden kinetik model aşağıdaki matematiksel eşitliklerle ifade edilir.

$$\log (q_e - q_t) = \log(q_e) + \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.8.)$$

Burada,

q_e = Denge de adsorban tarafından adsorplanan Cs konsantrasyonu (mg/g)

q_t = t anında adsorban tarafından adsorplanan Cs konsantrasyonu (mg/g)

t = Çalkalama süresi (saat)

k_1 = Lagergren sabiti (1/saat)

Yalancı 1. dereceden kinetik modele ilişkin parametrelerin bulunabilmesi için $\log(q_e - q_t)$ değerlerine karşılık t değerleri grafiğe aktarılır. Oluşan grafikte $y = mx + n$ doğrusal matematiksel eşitliğine göre grafiğin eğimi $k_1/2,303$ ifadesini böylelikle k_1

sabitini, kesim noktası da $\log(q_e)$ değerini verir. Bulunan bu değerin 10 üzeri alınarak q_e değeri hesaplanır.

2.11.4.2. Yalancı 2. Dereceden Kinetik Model (Ho Modeli)

Yalancı 2. Dereceden kinetik model ifadesi 1999 yılında Ho ve McKay tarafından bulunmuştur. Bu model çok geniş skaladaki bilimsel çalışmalarda uygulanmış ve günümüzde halen uygulanmaya devam etmektedir [136]. Yalancı 2. Dereceden kinetik model aşağıdaki matematiksel eşitliklerle ifade edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (2.9.)$$

Burada,

q_e = Dengede adsorban tarafından adsorplanan Cs konsantrasyonu (mg/g)

q_t = t anında adsorban tarafından adsorplanan Cs konsantrasyonu (mg/g)

t = Çalkalama süresi (saat)

k_2 = Ho sabiti (g/mg.saat)

Yalancı 2. dereceden kinetik modele ilişkin parametrelerin bulunabilmesi için t/q_t değerlerine karşılık t değerleri grafiğe aktarılır. Oluşan grafikte $y = mx + n$ doğrusal matematiksel eşitliğine göre grafiğin eğimi $1/q_e$ ifadesini böylelikle q_e değerini, kesim noktası da $1/k_2 q_e^2$ değerini verir. Bir önceki aşamada bulunan q_e değeri yerine konarak k_2 sabiti hesaplanır.

2.11.4.3. İntrapartiküler Difüzyon Modeli (Weber-Morris)

Sezyum iyonlarının vermikülit porları üzerindeki adsorpsiyonu üç aşamada gerçekleşir.

1. Sınır tabakası difüzyonu (Film difüzyonu),
2. Partikül içi difüzyon (intrapartiküler difüzyon),
3. Adsorpsiyon

İlk aşamada sıvı ortamda çözünen Cs^+ iyonları, vermikülitin dış kısmını kaplayan dış film tabakası boyunca kütle transferi yolu ile taşınır. Cs^+ iyonları bu film tabakası boyunca taşındıktan sonra vermikülit porlarının iç kısımlarına doğru hareket ederler, buna da intrapartiküler difüzyon adı verilir. Metal iyonları mineralin aktif adsorpsiyon bölgelerine ulaştığında, mineralin gözenekli tabakaları tarafından fiziksel olarak adsorplanırlar [137].

Weber-Morris kinetik modeli aşağıdaki matematiksel eşitlikle ifade edilir [138].

$$q_t = k_{ipd} t_{1/2}^{1/2} + C \quad (2.10.)$$

Burada,

q_t = t anında adsorban tarafından adsorplanan Cs konsantrasyonu (mg/g)

$t_{1/2}$ = Çalkalama süresinin karekökü (mg/g.saat^{1/2})

k_{ipd} = Weber-Morris sabiti

C = Sınır tabakasının kalınlığını ifade eden sabit

C değerinin yüksek olması adsorban molekülün dış bölgesini kaplayan sınır (film) tabakasının daha kalın olduğu anlamına gelmektedir [139].

Vermikülit yüzeyindeki Cs adsorpsiyonu prosesinin difüzyon kinetik mekanizmasının aydınlatılması için, q_t değerlerine karşılık $t^{1/2}$ değerleri grafiğe aktarılarak Weber-Morris intrapartiküler difüzyon grafiği oluşturulur. Oluşan grafikte $y = mx + n$ doğrusal matematiksel eşitliğine göre grafiğin eğimi k_{ipd} sabitini, kesim noktası da C değerini verir.

2.11.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesine ilişkin termodinamik parametrelerin belirlenmesi, adsorpsiyonun fizikokimyasal karakterinin anlaşılması için oldukça önem taşımaktadır. Buna göre sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkilerinin incelenmesi neticesinde elde edilen verilere göre prosesin fizikokimyasal karakteri belirlenir.

Bunun için standart serbest Gibbs enerjisi (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) adı verilen nicelikler kullanılır ve bunlar aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (2.11.)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2.12.)$$

$$K_c = q_e / C_e \quad (2.13.)$$

2.12. eşitliğinde ΔG^0 ifadesi yerine, 2.11. eşitliğine göre $-RT \ln K_c$ ifadesi yazıldığında ve $\ln K_c$ ifadesi serbest bırakıldığında, eşitlik düzenlendiğinde ortaya Van't Hoff formülü çıkar.

$$\ln K_c = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \quad (2.14.)$$

Eğer ΔH değeri;

- ❖ 8 ile 25 kJ/mol aralığında ise adsorpsiyon fizisorpsiyon,
- ❖ 83 ile 830 kJ/mol aralığında ise kemisorpsiyondur [140].

İfadelerde,

ΔG^0 = Standart Serbest Gibbs enerjisi (kJ/mol)

ΔH^0 = Standart Serbest entalpi (kJ/mol)

ΔS^0 = Standart Serbest entropi (kJ/mol. ^0K)

q_e = Dengede adsorban tarafından adsorplanan C_s konsantrasyonu (mg/g)

C_e = Çözeltide adsorplanmadan kalan C_s^+ iyon konsantrasyonu (mg/L)

K_c = Adsorpsiyon denge sabiti (Langmuir modelinden elde edilen) ve $K_c = q_e / C_e$

R = İdeal gaz sabiti ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ/mol. ^0K veya 8,314 J/mol. ^0K)

T = Mutlak sıcaklık (^0K)

Buna göre öncelikle çalışılan her bir sıcaklık noktası (T , ^0K) için bulunan q_e ve C_e değerlerinden K_c değerleri hesaplanır, daha sonra her bir K_c değerinin $\ln$ 'i alınarak $\ln K_c$ değerlerine karşılık $1/T$ değerleri ile Van't Hoff grafiği çizilir. Oluşturulan grafikte eğim denklemi $y = mx+n$ ifadesine göre grafiğin eğiminden $\Delta H^0/RT$ değeri bulunur, bu değerden adsorpsiyon entalpisi ΔH^0 , grafiğin kesim noktasından ise $\Delta S^0/R$, buradan da adsorpsiyon entropisi ΔS^0 değeri hesaplanır.

Bulunan bu parametrelere göre adsorpsiyon prosesinin termodinamik karakteri belirlenir.

ΔG^0 değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden oluşma eğiliminin olduğunu (spontan bir adsorpsiyon olduğunu), ΔH^0 değerinin negatif çıkması adsorpsiyonun ekzotermik karakterde olduğunu, ΔS^0 değerinin pozitif çıkması adsorpsiyonun tersinmez olduğunu ve adsorpsiyon esnasında sıvı-kat faz arasındaki düzensizliğin arttığını göstermektedir. ΔH^0 değerinin + yani endotermik (ısı alan) olması sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun veriminin arttığı, – yani ekzotermik (ısı veren) olması ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon veriminin azaldığı anlamına gelmektedir.

2.12. Radyoaktif ^{137}Cs İzotopunun Sıvı Atıklardan Ayırımı için Kullanılan Sorbentler

Önceki kısımda bahsedildiği üzere, 2011 yılında Japonya'daki Fukushima Nükleer güç santralinde gerçekleşen kaza sonucunda büyük miktarlarda radyoaktivite doğal çevreye yayıldı [2, 141]. Çevreye yayılan bu radyonüklidler arasında en önemlilerinden biri, nükleer santrallerde üretilen fisyon ürünlerinin başında gelen ve 30 yıllık yarı ömrü ile çok yüksek ölçülerde radyoaktiviteye sahip olan, geçmişteki nükleer serpintilerde de çok sık görülmüş olan ^{137}Cs 'dir [142]. ^{137}Cs radyoaktif kontaminasyon açısından bu denli önem teşkil ettiği için bu konuda yapılan çalışmalar genellikle radyosezyumun radyasyon ile kirletilmiş bölgelerden temizlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır [143].

Geçmiş yıllarda dünyadaki önemli nükleer elektrik santral şirketlerinden biri olan TEPCO, radyoaktivitenin yayılımının önüne geçebilmek için serpentinin yakınlarında bulunan denizler içerisine yüksek miktarlarda zeolit koymayı denemiştir. Ancak, bu zeolitler kum torbaları içerisinde paketlenildiği için bu konuda etkisiz kalmıştır. Sezyum yapısal olarak 1A grubu alkali bir metal olduğundan ve suda yüksek oranda çözülebildiğinden radyasyonca kirletilmiş sulardan uzaklaştırılması oldukça zordur [144].

Tüm bu nedenlerden ötürü geçmiş yıllarda sezyuma yüksek seçicilik gösteren farklı sorbentler üzerinde bilimsel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu sorbentler genel

bir ifade ile; zeolitler [145], kaliksaren [146], alüminyum molibdofosfat ve demir hekzasiyanoferratlar (Prusya mavisi) şeklinde sıralanabilir [147]. Yapılan çalışmalara rağmen sorbent maddelerin çevreye yayılımlarından sonra geri kazanımlarının zor olduğu anlaşıldığından, bunların açık bir ortamda sezyumu kolay bir şekilde adsorplayamayacağı ortaya çıkmıştır. Bu nedenle de bu maddeler genellikle kolon filtrasyonu gibi kapalı sistemlerde kullanılmaktadır.

Filtrelerin tıkanmasının önüne geçilmesi ve yeterli akım hızlarına ulaşılabilmesi için sorbentler granüle halde üretilmeli ya da makroskopik boyutlardaki destek maddeler üzerine yerleştirilmelidir [148]. Granüle haldeki türlere kıyasla çok daha büyük ve etkili yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle nano boyutlardaki sorbentlerin kullanımı daha yaygın olarak tercih edilmektedir [149]. Buna karşın geçmişte nanosorbentlerin çözeltilerden ayırımında zorluklar yaşandığı için bunların kullanımına sınırlamalar getirilmiştir [150]. Manyetik nanopartiküllerin sentezlenip, bu alanda kullanımı ile ilgili sorbentlerin çözeltiden ayırımları konusundaki zorlukların önüne geçilmiş oldu [151].

Manyetik özellikteki nanopartiküller çözeltiden bir elektromıknatis kullanılarak kolaylıkla ayrılabilir. Farklı fonksiyonel gruplar ile etkileşen bu maddeler özellikle biyoteknoloji alanında DNA'ların, proteinlerin izolasyonu ve saflaştırılması ile ilaç taşınımı konularında yaygın bir biçimde kullanılmıştır [152, 153]. Manyetik nanopartiküller aynı zamanda uranyum ve plütonyum gibi çeşitli radyonüklidlerin ve bazı ağır metallerin sulu ortamlardan ayırımlarında da uygulamala alanları bulmuştur [154-156]. Manyetik nanopartiküllerin tek başlarına sezyumu adsorbe etme kabiliyetleri de test edilmiştir, ancak yapılan sonuçlar bu maddelerin maksimum sezyum adsorpsiyon kapasitelerinin oldukça düşük olduğunu göstermiştir (0,18 mg Cs/g sorbent) [157].

2.12.1. Prusya Mavisi Molekülü

Prusya mavisi (PB) sezyumun sulu çözelti ortamından uzaklaştırılması için günümüzde bilimsel araştırmalarda yaygın olarak kullanılan, umut vaad eden bir moleküldür. Bu molekül kimi zaman yapısındaki metal hekzasiyanoferrat kompleksinin sahip olduğu renge bağlı olarak Demir mavisi, Berlin mavisi, Çin mavisi

ve Turnbull mavisi olarak da adlandırılmaktadır. Prusya mavisine bu ismin verilmesinin asıl nedeni yapısındaki metal hekzasiyanoferrat kompleksinin sahip olduğu koyu mavi renkten kaynaklanmaktadır. Molekölün empirik formülü $MFe_3III[FeII(CN)_6]$ olarak verilir ve buradaki metal iyonları $M = K, Li, Na, Rb, Cu, Ni$ veya Fe olabilir [158-164].

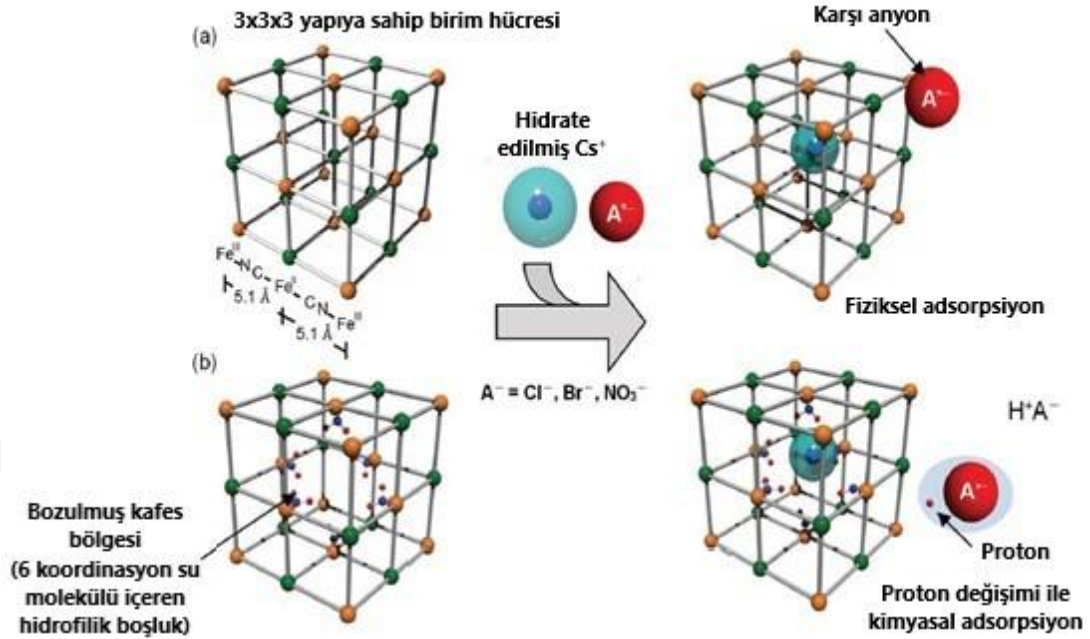
Amerikan Federal Gıda ve İlaç İdaresi (FDA), insanlarda radyoaktif sezyum zehirlenmesi vakalarında Prusya mavisi molekülünün kullanımı üzerine çalışmalar yapmıştır ve çalışmalar sonucunda molekülün radyosezyumun biyolojik ömrünü %43 oranında azalttığı bulunmuştur [165]. Sezyumun Prusya mavisi üzerine tutunma mekanizması, kristal kafes üzerindeki fiziksel adsorpsiyonuna bağlı olarak açıklanmaktadır, çünkü sezyum molekülün kristal kafes kavitesi ile elektriksel olarak etkileşime girmekte ve sezyum iyonları kafes içerisinde tuzaklanmaktadır [21, 166]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon ile Prusya mavisi molekülüne bağlanmış olan sezyum iyonlarının şematik gösterimi Şekil 2.17.'de verilmiştir.

Bugüne kadar yapılan kimi çalışmalar ^{137}Cs 'yi Prusya mavisine bağlamak üzerine yoğunlaşmış olsa da, ilgili radyoizotopun doğal su yatakları ve canlı dolaşım sistemlerinden ayırımı hala gelişme aşamasındadır [167-176]. Manyetik ayırım ile ilgili ortamın radyosezyumdan temizlenmesi oldukça önemli bir konudur, çünkü ortamdaki toksin maddeler nanopartiküller üzerinde tutulabilmekte ve bir dış manyetik alan etkisi ile ortamdan uzaklaştırılabilmektedir [177-184].

As ve Cr iyonları gibi yaygın olarak sulu ortamda bulunan kirleticilerin Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 molekülleri tarafından uzaklaştırılabileceği bulunmuştur [185]. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bilim adamları demir nanopartikül yüzeylerinin Prusya mavisi molekülleri kullanılarak modifiye edilebileceği ortaya çıkmıştır ve bu durum detoksifikasyon uygulamaları için oldukça önemli bir durum teşkil etmektedir [186].

Ayrıca araştırmacıların yaptığı çalışmalar doğrultusunda yüzeydeki yük mekanizması ve Fe_3O_4 'ün partikül boyutuna bağlı olan Prusya mavisi fraksiyonuna göre, Fe_3O_4 molekülleri Prusya mavisi üzerine bağlanabilmektedir [187]. Bu durum, sezyumun Prusya mavisi ile modifiye edilmiş manyetik nanopartiküller üzerine

tutunma ve oluşan moleküllerin detoksifikasyon uygulamalarında kullanılma olasılığını ciddi şekilde arttırmaktadır.



Şekil 2.17. Cs^+ iyonlarının Prusya mavisi kafes yapısı içerisinde tutulumu [21].

2.12.2. Vermikülit Minerali ve Özellikleri

Vermikülit ismi Latince’de solucan yapan, büyüten anlamına gelen “*vermiculare*” kelimesinden türemiştir. Zeolitler ve bazı kil mineralleri gibi iyon değiştirme özelliğine sahip mika grubu minerallerine benzer özellikler gösteren bir mineraldir. Ticari yataklarda biyotit veya flogopit vermikülit ile birlikte bulunur ve hidrobiyotit olarak tanımlanır. Ticari vermikülit üretilen yataklarda vermikülitte biyotit, klorit, kuvars, feldspat, talk, asbest gibi mineraller eşlik eder, ancak yatağın % 30-50’si vermikülitten meydana gelir. Vermikülit ısıtıldığında zaman genişleşebilir özelliği olan, hidrate olmuş ferromagnezyum alüminyum silikat grubuna verilen genel bir addır. Ultrabazik kayalarındaki magnezyumlu mikaların bozunması sonucu meydana gelmiştir. Bazı yataklarda, biyotitin hidrotermal alterasyonuyla oluştuğu da bilinmektedir. Biyotitten farkı bileşiminde daha fazla su içermesidir.

Trioktahedral vermikülitler için yapısal formül;

$(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{K})(\text{Al}_2, \text{Fe}, \text{Mg})(\text{Si}, \text{Al}, \text{Fe})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ şeklinde yazılabilir.

Hidrobiyotit vermikülitin ticari kullanımları için dikkate alınır. Vermikülit

partikülleri birkaç saniye içinde aniden 800-1100°C sıcaklığa kadar ısıtıldığında, 6 ila 20 kez kadar hacim artışı meydana gelir. Bu genleşme esnasındaki renk değişimi vermikülitin tipine ve ısıtılma durumuna bağlıdır. Eğer atmosferik oksitlenmeye maruz kalmışsa, koyu gri veya toprak rengine benzer bir renk meydana gelir; halbuki atmosferik indirgenme sonucu bronz veya altın rengi oluşur. Ham vermikulitin nitelik ve sınırlamaları Tablo 2.9.'da verilmiştir.

Tablo 2.9. Ham vermikulitin nitelik ve sınırlamaları [188]

Sınıf	Tane boyu (µm)	Özgül ağırlık (kg/m ³)
1	6.680 - 1.700	800 - 1.040
2	2.360 - 1.180	800 - 1.040
3	1.700 - 425	800 - 1.040
4	600 - 212	720 - 1.040
5	425	640 - 800

Mathieson ve Walker (1954) [189] vermikülite gerçek bir kil minerali olarak bakmışlardır. Yüksek katyon değişim kapasiteleri, organik kompleks yapabilme yetenekleri açısından montmorillonit ile çok benzerdir. Bütün kil mineralleri gibi vermikülitinde katyon değişim kapasitesi çok yüksektir. Doğal durumlarda ve normal atmosferik koşullar altında, silikat tabakaları arasındaki boşluklar su tarafından doldurulur. Bazal aralığında mesafeleri yaklaşık 14.2 Å dir. Diferansiyel termal analizler suyun üç sıcaklık derecesinde atıldığını göstermiştir. Bu sıcaklıklar 200°C, 310°C, 920°C dir. 920°C'deki su hidroksil grupları ile ilgilidir [190].

Vermikülitin temel kullanım alanları inşaat, tarım (ziraat), bahçivanlık uygulamaları, yem sanayi ve genel endüstridir. Toplam kullanımın yaklaşık %70'ini inşaat endüstrisi oluşturmaktadır. İnşaat Alanında ve Yapı Malzemelerinde Kullanım:

- Gevşek dolgulu yalıtım malzemesi olarak konutların tavan ve çatılarında, buzdolapları ve su ısıtıcılarında,
- Binalarda ve ses izolasyonunda, soğuk hava depolarının izolasyonunda,
- Elle işleme kolaylığından dolayı dekorasyon işlerinde,
- Dökümhane ve benzeri yüksek ısı ile çalışan yerlerde ateşe dayanıklı sıva ve kaplama malzemeleri üretiminde,

Tarımda (Ziraat) Kullanım:

- a) Toprağın özelliklerini iyileştirici katkı olarak (ticari fidanlıklarda), zirai ilaçlarda,
- b) Bitkilere besleyici elemanların sağlanması, geçirgen bir toprak yapısının oluşturulması, iyi su korunumu ve havalandırmayı temin eden düşük özgül ağırlıklı bir ürün elde edilmesinde katkı maddesi olarak,
- c) Çok ince boyutlu olanları gübreleme maddelerinde katılaşmayı önlemede,
- d) Tohum kapsülleme işlemini gerçekleştirebilmek için tohumların kuru bir karışımında fiziksel büyümesinde aracı olarak,
- e) Yoğun killi toprakları hafifletici olarak,
- f) İyi bir katyon değiştirici olduğundan, belediye kanalizasyon sistemi ile ıslah edilmiş topraklardaki ağır metal kontaminasyonlarını engelleyici olarak,

Yem Sanayi:

Çiftlik Hayvanları Uygulaması [191]:

Genel Endüstri Kullanımı:

- a) İnce taneli vermikülit, boya, lastik, plastik üretiminde dolgu maddesi olarak,
- b) Genleşmiş vermikülit, petrol sondajlarında sondaj çamuru katkısı olarak,
- c) Ateşe dayanıklı duvar sıvalarında kullanılmaktadır.

2.12.2.1. Türkiye’de Vermikülit

Rezerv: Türkiye’de şimdiye dek saptanan en önemli vermikülit yatakları Sivas-Yıldızeli ve Malatya bölgelerindedir. Malatya bölgesindeki zuhurlar ilk olarak Aras ve arkadaşları tarafından etüt edilmiştir. Bu araştırmacılar, Malatya vermikülitlerinin genleşme oranlarının oldukça düşük olduğunu ve ekonomik değere ulaşamadığını belirtmiştir. MTA tarafından gerçekleştirilen rezerv hesaplarına göre bu bölgede 6-7 milyon ton muhtemel vermikülit bulunmaktadır [192].

Eskişehir-Sarıcakaya ve Elazığ-Harpur-Arduçluk yataklarının da rezerv ve endüstri kullanımı açısından istenilen düzeyde olmadığı gözlenmiştir. Sivas-Yıldızeli-Karakoç vermikülit zuhurunda son yıllarda yapılan incelemeler, bu cevherleşmenin rezerv ve endüstride kullanımı açısından ekonomik olduğunu ortaya koymuştur. Bu cevherleşme Palabora (Güney Afrika) yatağı gibi piroksen ve amfibol içeriğinin yüksek olduğu ultramafik kütlenin alkali damar kayaçlarıyla kesilmesi sonucu

meydana gelmiştir. MTA Genel Müdürlüğü tarafından yapılan saha gözlemleri ve değerlendirmeler sonucunda genleşme özelliği iyi olan 2.750.000 ton muhtemel rezervli tüvenan vermikülit ile daha düşük kaliteli 2.475.000 ton muhtemel rezervli tüvenan vermikülit cevheri olarak toplam 5.225.000 ton vermikülit cevheri belirlenmiştir [193].

2.12.2.2. Sivas-Karakoç Vermikülit Cevherinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

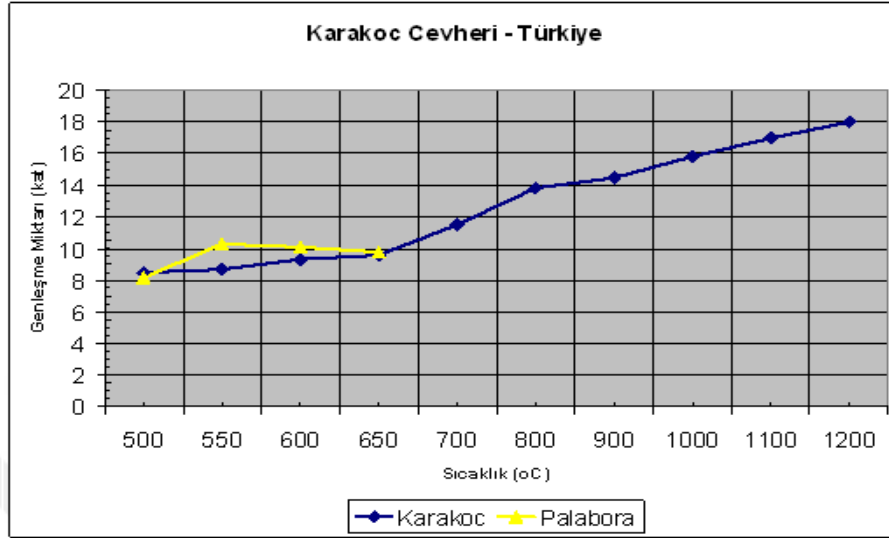
Karakoç cevheri, ortalama tane boyu yaklaşık 3 cm civarında olan, tabaka yapısına sahip ve koyu siyah renktedir. Dikdörtgen şeklindeki tanelerin en küçüğü 0,1 cm, en büyüğü ise 0,5 cm tabaka kalınlığına sahiptir. Yapılan analizler sonucunda mineralin yoğunluğunun $2,75 \text{ g/cm}^3$, yığın yoğunluğunun ise yaklaşık $0,85 \text{ g/cm}^3$ olduğu belirlenmiştir. Bu vermikülit cevherinin kimyasal içeriği Tablo 2.10.'da verilmiştir [194].

Tablo 2.10. Sivas-Karakoç vermikülit minerali kimyasal analizi [194]

Kimyasal Bileşim	Ağırlıkça Yüzde (%)
SiO ₂	36,28
MgO	16,99
Al ₂ O ₃	16,37
K ₂ O	7,98
FeO	6,63
Fe ₂ O ₃	4,69
TiO ₂	2,90
CaO	1,68
Na ₂ O	0,38
Minör	0,19
H ₂ O	4,29

Karakoç cevheri içeriğinde SiO₂ miktarının pazarda bulunan diğer cevherlere göre daha düşük olması sebebiyle sıcaklık yükseldikçe daha fazla genleşme eğilimi göstermektedir. Kimyasal özelliğinden gelen bu davranış, genleştirme işleminde diğer malzemelere göre daha fazla avantaj sağlamaktadır (Şekil 2.18.). Vermikülit

madenciliğinde önemli olan diğer bir parametrede maddenin içerisinde asbest olup olmamasıdır. Yapılan çalışmalarda Karakoç vermikülit madeni içerisinde asbest minerali olmadığı ispat edilmiştir.



Şekil 2.18. Karakoç ve Palabora cevheri genleştirme deney sonuçları [194]

2.13. Sezyumun Çözeltilerden Adsorpsiyonu Literatür Özeti

2.13.1. Ulusal Çalışmalar

Türkiye’de sezyumun farklı adsorban maddeler (özellikle mineraller ve kil örgüsüne sahip olan toprak numuneleri ile değişik yapılardaki nanokompozitler) kullanılarak sulu çözeltilerden tutulumu konusunda yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir. Ülkemizde sezyum adsorpsiyonunda sorbent olarak vermikülit ve Prusya mavisi nanopartiküller daha önce hiç kullanılmamıştır. Bu durum mevcut çalışmanın bilimselliği ve orijinalitesini arttırmaktadır.

Farklı yıllarda yapılan bu çalışmaların bazılarında doğal killer ve mineraller sezyum adsorbanı olarak kullanılırken, bazılarında ise demir, polimer ve inorganik kompozit bazlı farklı özellik ve niteliklerdeki nanokompozit türleri kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar bilimsel ölçütler ışığında yorumlanmıştır.

Camtakan’ın yaptığı çalışmada [195] nükleer kazalar sonrasında veya atık işleme sahalarındaki faaliyetler sonucunda radyonüklitlerle kontamine olmuş yüzey ve

yer altı sularının iyileştirilebilmesi için zeolit ve sepiyolit minerallerinden oluşan geçirgen reaktif bariyer (GRB) sistemi geliştirmiş, yapıdaki minerallerin XRD, SEM-EDS, XRF, BET, TGA ve zeta potansiyel analizleri ile karakterize edilmiştir. Çalışmada kararlı sezyum bileşiği ışınlanmış ve oluşan Cs-134 radyoizotopu için GRB iki komponentli geçirgen bariyer kullanılarak Cs adsorpsiyonu için kesikli çalkalayıcıda optimum koşulların belirlenebilmesi için çözelti pH'ı, başlangıç Cs-134 konsantrasyonu, çalkalama süresi ve sıcaklık parametreleri üzerinde çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda Cs-134 adsorpsiyonu için optimum pH çözeltinin kendi pH'ı (pH 7), optimum Cs başlangıç konsantrasyonu 125 µg/mL, optimum çalkalama süresi 60 dk, optimum sıcaklık ise ortam sıcaklığı (15-25°C) olarak belirlenmiştir. Sezyum adsorpsiyon veriminin sıcaklığın artması ile azalması adsorpsiyon prosesinin ekzotermik karakterli olduğunu, adsorpsiyon entalpisi ΔH° 'ın negatif değerde olması adsorpsiyonun ekzotermik, serbest Gibbs enerjisi ΔG° 'nin negatif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden, bir dış etkiye ihtiyaç duymadan gerçekleşebildiğini göstermiştir. Cs adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve D-R izotermelerinin tamamı ile uyumlu olduğu görüşlmüş, tek tabaka kapasitesi değerleri zeolit-1, zeolit-2 ve sepiyolit için sırası ile 7,57, 5,65 ve 3,68 mg/g olarak bulunmuştur.

Karabayır'ın yaptığı çalışmada [196] melamin ve stiren bazlı polimerik bir sorbent sentezlenmiş, sentezlenen bu sorbentin yapı karakterizasyonu FT-IR, XRD, SEM, BET ve TGA analizleri ile gerçekleştirilmiş, melamin ve stiren bazlı polimerik sorbent (MSBP), çözelti ortamındaki Cs^+ ve Sr^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Cs^+ ve Sr^{+2} iyonlarının çözeltilerden uzaklaştırılmasında pH, adsorban miktarı, Cs başlangıç konsantrasyonları, temas süresi, sıcaklık ve partikül boyutu gibi parametreler incelenmiş, elde edilen verilerin Langmuire, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile uyumlu olup olmadığı belirlenmiştir. Melamin bazlı polimerik adsorbanın Cs^+ ve Sr^{+2} için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 333 mg/g ve 142,9 mg/g olarak bulunmuş, serbest Gibbs enerjisi ΔG ve entropi ΔS değerlerinin sırasıyla negatif ve pozitif olarak bulunması, Cs^+ ve Sr^{+2} adsorpsiyonu için adsorpsiyon mekanizmasının kendiliğinden gerçekleştiğini ve tersinmez özellikte olduğunu göstermiştir.

Kubat'ın yaptığı çalışmada [197] 2-Akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit (AMPS), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), Akrilamid (AAm) monomerleri

kullanılarak iyon damgalama tekniği ile polimerler elde edilmiştir. Bu polimerler XRD, SEM-EDS ve FT-IR analizleri ile karakterize edilmiş, radyoaktif Cs^+ ve Sr^{+2} iyonlarının çözelti ortamından uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Buna göre AMPS ile sentezlenen polimer hidrojellerin Cs^+ ve Sr^{+2} iyonlarının her ikisi için de HEMA ve AA ile hazırlananlardan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak AMPS, AAm ve HEMA hidrojellerinin sırası ile Cs ve Sr iyonları için adsorpsiyon kapasiteleri 0,973, 0,038, 0,033 mmol/g ve 0,966, 0,108, 0,056 mmol/g olarak bulunmuştur.

Güneş'in yaptığı çalışmada [198] akrilik asit (AA) ve sodyum vinilsülfonat (VSA) içeren P(AA-ko-VSA) kopolimerleri sentezlenmiş, sentezlenen kopolimerler elementel analiz, FT-IR ve SEM analizleri ile karakterize edilmiş ve çözeltilerde Cs^+ iyon adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Kopolimerlerin Cs^+ iyon adsorpsiyonunda temas süresi, adsorban miktarı, Cs^+ iyon başlangıç konsantrasyonu ve pH'ın adsorpsiyon kapasitesine olan etkileri incelemiş, optimum temas süresi, optimum adsorban miktarı, optimum Cs iyon başlangıç konsantrasyonu ve optimum pH sırasıyla 120 dk, 0,1 g, 3×10^{-3} M (CsCl) ve pH 6 olarak bulunmuştur. Elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermi ile uyumluluğu incelenmiş, Cs^+ iyon adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Sonuç itibarıyla adsorpsiyon enerjisi D-R izoterminden 8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Işık'ın yaptığı çalışmada [199] radyoaktif sezyumun uzaklaştırılmasında adsorban olarak kitosan-kemik tozu ve kitosan-kemik tozu-demir numuneleri kullanılmış ve Cs adsorpsiyonunda optimum parametreler belirlenmiştir. Elde edilen veriler Freundlich, Langmuir, D-R izotermine uygulanmış ve D-R izoterminden ortalama adsorpsiyon enerjisi 10-11 kJ/mol olarak bulunmuştur. Üç farklı sıcaklık noktası çalışılarak elde edilen verilerden bulunan standart entalpi ΔH° , entropi ΔS° ve serbest standart Gibbs enerjisi ΔG° değerlerinden adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Çetin'in yaptığı çalışmada [200] pirinç kabuğundan elde edilen kül, hematit ile birleştirilerek nanokompozit bir adsorban sentezlenmiş ve Cs^+ adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Cs^+ adsorpsiyonu için çalkalama (batch) yöntemi kullanılmış ve adsorpsiyonda optimum koşulların belirlenebilmesi için adsorban miktarı, pH,

sıcaklık, çalkalama süresi ve çalkalama hızı gibi parametreler üzerinde çalışılmıştır. Optimum parametreler sırası ile pH 6, başlangıç konsantrasyonu 30 mg/L, çalkalama süresi 30 dk, adsorban miktarı 0,01 g ve sıcaklık 25°C olarak belirlenmiş, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 28,82 mg/g olarak bulunmuştur.

Özsoy'un yaptığı çalışmada [201] çözeltilerden Cs^+ iyonlarının uzaklaştırılması için bentonit ve perlit mineralleri kullanılmış ve Cs adsorpsiyonunda optimum koşulların belirlenebilmesi için pH, çalkalama süresi, başlangıç metal konsantrasyonu, sıcaklık, iyon şiddet, ve hümik asit konsantrasyonu parametreleri üzerinde çalışılmıştır. Adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmış, bentonit ve perlit mineralleri için maksimum Cs adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 83,3 mg/g ve 1,22 mg olarak bulunmuştur. Termodinamik parametrelerin, standart entalpi ΔH° , standart entropi ΔS° ve standart serbest Gibbs Enerjisi ΔG° değerleri 4 farklı sıcaklık noktası, 288°K, 298°K, 318°K ve 338°K için hesaplanmış ve bentonit üzerindeki Cs adsorpsiyonu hariç olmak üzere tüm adsorpsiyon prosesinin pozitif ΔH° değerlerine sahip olduğu yani endotermik karakterde olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak negatif ΔG° ve pozitif ΔS° değerleri adsorpsiyon prosesinin uygulanabilir olup kendiliğinden gerçekleştiğini ve tersinmez olduğunu göstermiştir.

Kılınçarslan Kaygun'un yaptığı çalışmada [202] ham atapulgit kili HDTMAB organik malzeme ile muamele edilerek organo-kil üretilmiş ve elde edilen adsorban madde XRF, XRD, SEM, BET ve TGA analizleri ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları kesikli (batch) yöntemle gerçekleştirilmiş, değişik yöntemler kullanılarak hazırlanan atapulgit killeri ve organo-atapulgit için çözelti pH'ı, başlangıç iyon konsantrasyonu, çalkalama süresi ve sıcaklığın Cs ve Sr adsorpsiyonuna olan etkileri incelenmiştir. Optimum koşullarda ham atapulgit ve organo-atapulgit için maksimum adsorpsiyon verimleri sırasıyla Cs için yaklaşık olarak %80 ve %64, Sr için yaklaşık olarak %69 ve %51 olarak bulunmuş, adsorpsiyon izoterm verilerine uygulanan Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm modelleri neticesinde ham kil ve organo-atapulgitin her ikisi için de Cs adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile uyum gösterdiği görülmüştür. D-R izotermine göre hesaplanan adsorpsiyon enerjisi değerlerinin 8 kJ/mol'den küçük olması her iki adsorban için de Cs ve Sr adsorpsiyon proseslerinin fiziksel karakterde olduğunu göstermiştir.

2.12.2. Uluslararası Çalışmalar

Yüzey alanı büyük, efektif Cs^+ sorpsiyon özelliği ve etkinliğine sahip olan bu maddelerle ilgili yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Kim ve ark. [203] Prusya mavisi molekülü ile katmanlı çift hidroksit molekülünü (LDH) fonksiyonalize ederek modifiye etmiş ve elde edilen molekül radyoaktif çözeltilerde Cs^+ ve IO_3^- iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Yapılan sezyum adsorpsiyon çalışmaları neticesinde adsorbanın maksimum Cs^+ adsorpsiyon kapasitesi 32 mg/g olarak bulunmuş, çözelti ortamındaki Cs^+ iyonlarının %99,7'si uzaklaştırılabilmektedir. Çalışma için optimum çözelti pH aralığı 4-10 olarak belirlenmiş, ortamdaki Na^+ , K^+ iyonlarının varlığında dahi tatmin edici tutulum değerleri elde edilebilmiştir.

Nia ve ark. [204] Prusya mavisi molekülünü dokuma özelliği olmayan polipropilen filtre ile modifiye etmiş, daha sonra elde edilen yeni nesil bu molekül O_2 plazma ortamında akrilik asit polimerizasyonu ile kaplanarak modifikasyonu tamamlanmıştır. Gerçekleştirilen adsorpsiyon kinetiği ve izoterm analizi çalışmaları ile elde edilen bu yeni nesil adsorban filtrenin sezyum adsorpsiyon etkinliği incelenmiş, Langmuir izotermi sonuçlarına göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 51,9 mg/g olarak bulunmuştur. Buna göre, çalışmada gerçekleştirilen yüzey modifikasyon yönteminin ticari filtre materyallerinin kontamine edilmiş sulardan radyoaktif sezyumun ayırımında kullanılmak üzere gelişmiş, ileri düzeyde filtre materyallerine dönüştürülebileceği sonucuna varılmıştır.

Li ve ark.'nın [205] yaptığı çalışmada, bir Prusya mavisi analogu olan potasyum çinko heksaziyanoferat ile manyetik özellikteki rektorit minerali kompozit hale getirilmiş ve ilgili kompozitin sezyum adsorpsiyon etkinliği incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda XRD, XPS ve siyanür analizleri kullanılarak kompozitin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve 20°C reaksiyon ortamında 215,13 mg/g gibi yüksek bir Cs adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bildirilmiştir.

Tang ve ark. [206] Kitosan molekülü ile grafen oksit modifikasyonunu gerçekleştirmiş, daha sonra oluşan bu madde yüzeyini basit liçleme yöntemi ile

potasyum bakır hekzasiyanoferrat(II) nanopartiküller ile kaplayarak yeni nesil bir kompozit oluşturmuştur (GO/CS/Cu-PBA). Elde edilen farklı türlerdeki kompozitlerin sezyum adsorpsiyon davranışları incelenmiş ve GO/CS/Cu-PBA nanokompozitin Cs sorpsiyon kapasitesinin 64,7 mg/g olduğu bulunmuştur. Çalışmada, Cs adsorpsiyonun çok hızlı bir reaksiyon kinetiğine sahip olduğu, bu bağlamda elde edilen bu nanokompozitin sezyum içeren radyoaktif atık suların temizlenmesinde kullanılma potansiyelinin yüksek olduğu ifade edilmiştir.

Kim ve ark. [207] Prusya mavisini molekülünü etilendiamin ile elektrospin mezogözenekli silikat nanofiber (MSF) yüzeyinde immobilize ederek modifikasyonunu gerçekleştirmiş, yapılan sezyum adsorpsiyon çalışmaları sonucunda adsorpsiyon mekanizmasının tek tabakalı bir kemisorpsiyon üzerinden ilerlediği görülmüştür. Maksimum Cs^+ iyon adsorpsiyon kapasitesi 14,66 mg/g olarak bulunmuş, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci dereceden mertebe ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Zhu ve ark.'nın [208] gerçekleştirdiği çalışmada, montmorillonit minerali manyetik hale getirilerek potasyum bakır hekzasiyanoferrat ile modifiye edilmiş, daha sonra da polidopamin ile kaplanarak kompozit hale getirilmiştir. Elde edilen molekülün sezyum uzaklaştırma potansiyeli incelenmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 159,2 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca, adsorbanın 17,4 emu/g gibi bir doygunluk magnetizasyon değerine sahip olması, Cs^+ iyonlarını kuvvetli şekilde adsorbe eden bu maddenin sulu çözelti ortamından rahatlıkla ayrılabilmesini göstermektedir.

Eun ve ark. [209] ^{137}Cs ve ^{90}Sr radyoizotoplarının deniz suyundan uzaklaştırılabilmesi amacı ile Prusya mavisini immobilize edilmiş alijinat aerogel molekülünü sentezlemiş ve bu molekülün sezyum ve stronsiyum adsorpsiyon etkinliğini incelemiştir. Yapılan çalışmada PB-alijinat aerogelin maksimum Cs^+ adsorpsiyon kapasitesi 20,10 mg/g bulunmuş ve adsorpsiyonun 3 saatlik bir sürede tamamlandığı görülmüştür. Cs^+ adsorpsiyonuna kıyasla Sr^{+2} iyon adsorpsiyonunun çözelti ortamındaki Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} ve K^+ iyonlarından daha fazla etkilendiği gözlenmiş, sonuç olarak deniz suyunda gerçekleştirilen ^{137}Cs ve ^{90}Sr uzaklaştırma

denemelerinin PB-alijinat adsorbanı için pratik bir uygulama alanı sunduğu sonucuna varılmıştır.

Yoon ve ark. [210] çelik cürufundaki Fe ve Ca kaynaklarını kullanarak Prusya mavisi molekülünü pektin boncukları ile enkapsüle etmiş ve elde edilen molekülün (PB@PD) yüzey özellikleri ileri düzeydeki mikroskopik ve yüzey analiz yöntemleri ile belirlenmiştir. Yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda PB@PD molekülünün maksimum Cs^+ adsorpsiyon kapasitesinin 54,34 mg/g olduğu görülmüş, çalışmada elde edilen sonuçlar özellikle değerli bir Fe ve Ca kaynağı olan çelik cürufunun etkili bir iyileştirme materyali olarak kullanımının önemini ortaya koymuştur.

Park ve ark. [211] Prusya mavisi ile hidroksiapatit mineralini aljinat ortamında modifiye ederek elde edilen yeni nesil molekülün Cs^+ ve Sr^{+2} adsorpsiyon etkinliğini incelediler. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon izoterminin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu ve ilgili maddenin adsorpsiyon kapasitesinin Cs^+ ve Sr^{+2} için sırasıyla 24,69 mg/g ve 29,25 mg/g olduğu bildirilmiştir. Sonuç olarak, güçlendirilmiş adsorpsiyon akvitesinin, yüksek yüzey alanına sahip enkapsüle fonksiyonel nanopartiküller ile modifiye edilen geliştirilmiş aljinat omurgasının gözenekli yapısı ile ilişkilendirilebileceği ortaya konulmuş ve sentezlenen nanopartiküllerin sulu çözelti ortamından bir dış manyetik alan yardımı ile 10 saniye gibi bir kısa sürede uzaklaştırılabildiği sonucuna varılmıştır. Bu bulgular ışığında elde edilen sonuçların, çevresel iyileştirme prosedürlerinin uygulanabilmesi amacı ile gerekli olan yüksek etkinlikteki adsorbanların geliştirilmesi için değerli bilgiler sunabileceği ifade edilmiştir.

Nguyen ve ark. [212] çözeltilerden Cs^+ iyonlarının uzaklaştırılabilmesi için suda çözünen ve suda çözünmeyen olmak üzere iki farklı türde Prusya mavisi molekülü sentezlemiş, çözelti pH'nın, yarışmalı iyonların ve Cs^+ başlangıç iyon konsantrasyonlarının Cs^+ adsorpsiyonu üzerindeki etkileri hem ayrı ayrı, hem de zeolitle birlikte karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Yapılan çalışmaların sonucunda suda çözünen ve çözünmeyen türdeki her iki Prusya mavisi molekülü de çözeltide düşük bir pH oluşumuna neden olmuş, suda çözünmeyen PB/Zeolit kompozitin 100 ppb başlangıç Cs^+ iyon konsantrasyonundaki yüzey suyunda 91,8 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülürken, tek başına suda çözünen, suda

çözünmeyen ve suda çözünen PB/Zeolit nanokompozitin daha düşük değerlere sahip olduğu gözlenmiştir.

Chen ve ark.'nın [213] gerçekleştirdiği çalışmada, çift katmanlı hidroksit bazlı özgün PBA@ZnTi-LDH molekülü sentezlenmiş ve radyoaktif Cs'un atık sulardan uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Yapılan çalışmaların sonucunda, çift katmanlı hidroksit tabanlı/geçiş metal kaynaklı hazırlanan ilgili molekülün bilinen diğer Prusya mavisi analoglarına göre daha yüksek Cs adsorpsiyon kapasitesine (243,9 mg/g), su kararlılığına ve Cs⁺ uzaklaştırma potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. İlgili molekülün kalsiyum aljinat ile granüle edilmesi ile birlikte elde edilen yeni nesil PBA@ZnTi-LDH/CaALG molekülünün, farklı Cs konsantrasyonları ve akış hızlarında yüksek etkinlikte ayırım ve yatak adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğu gözlenmiş, buna göre bu kararlı ve kolaylıkla ortamdan ayrılabilen molekülün yüksek Cs ayırım etkinliği, seçiliği ve tekrarlanabilir özelliklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Huo ve ark.'ın [214] yaptığı çalışmada 3D indirgenmiş grafen aorejele bağlanmış Prusya mavisi analogları sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve Cs adsorpsiyon etkinlikleri incelenmiştir. Sonuçar incelediğinde kompozitin mükemmel bir adsorpsiyon performansı sergilediği görülmüş, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 204,9 mg/g olarak bulunmuştur. Yalancı ikinci dereceden kinetik model ($R^2 = 0,999$) ve Langmuir izoterm ($R^2 = 0,997$) modellerinin adsorpsiyon prosesi ile uyumlu olduğu buna bağlı olarak da prosesin tek tabakalı kemisorpsiyon karakteristiğe sahip olduğu ifade edilmiş, $2,8 \times 10^4$ 'den $5,8 \times 10^4$ 'e kadar değişen aralıkta elde edilen yüksek dağılım sabitleri (K_d) kompozitin yüksek seçiliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Jung ve ark., [215] milimetre boyutlarındaki gözenekli poliakrilamid kürecik yüzeylerinde güvenli bir şekilde tutulan Prusya mavisi nanokristallerini (PB@PAAm), Prusya mavisi molekülünün Fe⁺³ iyonlarını adsorplamış poliakrilamid ile kristalizasyonu sonucunda elde etmiş, güvenli bir şekilde yapıda tutulan Prusya mavisi nanokristallerinin radyoaktif sezyumun ayırımında etkin ve seçici bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan çalışmalarda ilgili nanoadsorbanın 30 dk'lık bir süre içerisinde %90'lık bir maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ifade edilmiş, PB@PAAm nanokompozitin düşük Cs⁺ başlangıç konsantrasyonlarında bile

(10 mg/L), 374 mg/g gibi muazzam düzeyde yüksek bir Cs^+ adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bildirilmiş, ortamda Na^+ , K^+ , Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının varlığında dahi Cs^+ iyonlarına karşı mükemmel bir seçiciliğe sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Chen ve ark., [216] basit bir solvent buharlaştırma yöntemi ile kolayca elde edilen, dayanıklı bir Prusya mavisi analog/polivinil klorür kompozit membranın sentezini gerçekleştirmiş, yapılan çalışmalarda mevcut kompozitin düşük yoğunluktaki katmanlaşma ve iyon seçicilik özelliklerinden ötürü Cs^+ iyonlarına karşı hızlandırılmış kinetiğe (5 saat) ve çok yüksek seçiciliğe ($S_F = 248.3\text{--}5388.6$) sahip olduğu gözlenmiştir. Kompozit membranın geniş bir pH aralığında (2-10) stabil ve dayanıklı olduğu görülmüş, 152,8 mg/g şeklinde yüksek bir maksimum Cs adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bildirilmiş, ilgili maddenin KCl elüent çözeltisi ile kolaylıkla çözeltiden elüe edilerek tekrar kullanılabilirdiği ifade edilmiştir. Sonuç olarak, adsorpsiyon mekanizması üzerinde yapılan çalışmalar uzaklaştırma prosesi sırasında bir iyon-değişim mekanizmasının etkin olduğunu göstermiş, ilgili kompozit membranın çok komponentli çözeltilerden Cs'un uzaklaştırılmasında umut vaat eden bir madde olduğuna karar verilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Materyal

İlgili çalışmaya ait ana araştırma materyali Sivas-Yıldızeli Bölgesi Karakoç Madeninden temin edilen vermikülit minerali ve Yang ve ark. [23] ile Darder ve ark.'ın [217] sentez yöntemine göre elde edilen yeni nesil PB/Fe₃O₄/VER nanokompozittir. Bu bağlamda, İlgili doktora çalışmasında kullanılan kimyasallar ve materyaller aşağıda verilmiştir.

Sezyum klorür (CsCl), demir (III) klorür hekzahidrat (FeCl₃.6H₂O), amonyum asetat (NH₄CH₃COO), etilen glikol (CH₂OH)₂, etil alkol (CH₃CH₂OH), potasyum ferrisiyanür (K₃[Fe(CN)₆]), nitrik asit (HNO₃), hidroklorik asit (HCl), demir (II) sülfat heptahidrat (FeSO₄.7H₂O), amonyum hidroksit (NH₄OH), sodyum hidroksit (NaOH), potasyum nitrat (KNO₃), potasyum klorür (KCl), oksalik asit (H₂C₂O₄) kimyasallarının tamamı Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka firmalarından temin edilmiş olup, tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

Sivas-Yıldızeli Bölgesinden Karakoç Madeninden çıkarılan vermikülit minerali Organik Madencilik firmasından temin edilmiştir.

20x20x5 mm ve 50x25x10 mm boyutlarındaki Nd mıknatıslar İzmir'deki Mıknatıs Ar-ge Mad. Ve Tıbbi Aletler San. Tic. Ltd. Şti'nden elde edilmiştir.

İlgili doktora çalışmasında gerçekleştirilen deneyler için kullanılan cihaz listesi aşağıda verilmiştir.

- a) VWR Dry-Line 220°C Etüv
- b) Sartorius 220 g Hassas terazi
- c) GFL 1083 Kesikli Termostatlı çalkalayıcı
- d) Hanna HI-221 pH metre
- e) WiseStir MSH-20D Manyetik karıştırıcı
- f) Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR cihazı

Sezyum klorür çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon denemeleri GFL 1083 kesikli termostatlı çalkalayıcı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazda kireçlenmenin önüne geçilmesi için saf su ile çalışılmıştır.

Mevcut doktora çalışması temel olarak üç ana kısımdan oluşmaktadır.

1. Ham vermikülitin yapı karakterizasyonu ve ham vermikülit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon denemeleri,
2. Hidrotermal yöntemle sentezlenen PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin yapı karakterizasyonu ve PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon denemeleri,
3. Alkali çözelti ortamında çöktürme yöntemi ile sentezlenen yeni nesil manyetik PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin yapı karakterizasyonu ve PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon denemeleri.

3.2. Yöntem

3.2.1. Vermikülit Mineralinin Karakterizasyonu

3.2.1.1. Vermikülitin İstenen Tanecik Boyutuna Getirilmesi

İlk kademede, Cs adsorpsiyonunda kullanılması planlanan ve Sivas-Yıldızeli Bölgesinden temin edilen vermikülitin istenen tane boyutuna getirilebilmesi için Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünün Ar-Ge laboratuvarında Retsch RM-200 Otomatik agat değirmende öğütülmüş ve elekte 355 µm tane boyutunun altına kadar elenmiştir.

Mineralin yapısında bulunan istenmeyen kirliliklerin giderilmesi için kesikli çalkalayıcı banyoda 12 saat boyunca saf su ile yıkanmış, etüvde 80°C’de 6 saat boyunca kurutulmuştur. Sivas-Yıldızeli bölgesinden temin edilen vermikülit minerali Şekil 3.1.’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Elekle 355 μm 'nin altına kadar elenmiş, safsızlıklardan giderilmiş Sivas Yıldızeli Bölgesi Vermikülit minerali

3.2.1.2. Vermikülitin Yapı Karakterizasyonu

Mineralin kimyasal kompozisyonun aydınlatılması amacı ile uygulanan XRF analizi Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) Analiz ve Teknoloji Laboratuvarında Panalytical Axios PW4400 cihazı ile, mineralin kristal örgü yapısı için kullanılan XRD analizi ise Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Ar-Ge Laboratuvarında Rigaku Miniflex II cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Vermikülit mineralinin FT-IR analizi Celal Bayar Üniversitesi Kimya Bölümü Enstrümental Analiz Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Spectrum BX model FT-IR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buna göre 0,1 M KBr kullanılarak pellet disk hazırlanmış ve gerekli ekipman kullanılarak KBr ile uygun oranda karıştırılan katı toz vermicülit cihazda analizlenerek FT-IR spektrumu elde edilmiştir.

Her ne kadar vermicülitin manyetik özellikte olmayan bir materyal olduğu bilinse de, çalışmada sentezlenen nanokompozitlerin VSM spektrumları ile kıyaslanması amacı ile mineralin VSM analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz, Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezinde Dexing Magnet VSM 550 marka ve model cihaz kullanılarak yapılmıştır.

3.2.1.3. Vermikülitin Katyon Değişirme Kapasitesinin Tayini

Vermikülit mineralinin katyon değişirme kapasitesi aşağıda verilen prosedüre göre tayin edilmiştir [36].

- a) Mineralden 2 gram tartılmış ve bir beherin içerisine dökülmüştür.
- b) Üzerine 100 mL 0,5 N HCl çözeltisi ilave edilmiş ve 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.
- c) 2 saatin sonunda elde edilen çözelti su trompu yardımıyla süzölmüş ve süzgeç kağıdında çökelek içerisinde bulunabilecek klor iyonlarının giderilmesi için çökelek yaklaşık 150 mL saf su ile yıkanmıştır. Bu kademede süzöntü içerisinde klor iyonlarının varlığının kontrolü için 0,1 M AgNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Huni içerisine alınan süzgeç kağıdından akıtılan süzöntü bir başka kaba alınarak üzerine 1-2 damla AgNO₃ çözeltisinden damlatılmış, beyaz çökelek oluşumu durana kadar saf su ile yıkamaya devam edilmiştir.
- d) Bu aşamadan sonra, süzgeç kağıdındaki çökelek başka bir kaba aktarılmış, üzerine pH'ı 6 olan 100 mL 0,5 N Baryum asetat çözeltisinden ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda bu karışım yeniden süzgeç kağıdı ile süzölmüştür.
- e) Süzgeç kağıdındaki madde 3 defa 100 mL saf su ile kuvvetli bir şekilde yıkanmıştır.
- f) Süzöntü ile yıkama çözeltisi birleştirilmiş ve elde edilen süzöntüden 5 mL kadar alınıp 25 mL saf suya tamamlanmıştır.
- g) Elde edilen son karışım 15 mL 0,01 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edilmiştir.
- h) İkinci kademede; 100 mL Baryum asetat çözeltisi (kör) kullanılarak, 0,01 N NaOH ile potansiyometrik titrasyon yapılmıştır.
- i) Potansiyometrik titrasyon HANNA HI-221 pH metrenin milivolt seçenek ayarı seçilerek; 25 mL'lik bir büret, 0,01 N NaOH ve 0,01 M HCl ile gerçekleştirilmiştir. Buna göre toplam 0,01 N NaOH (kör için 0,01 N HCl) bürete dökölmüş, pH metrenin elektrodu ölçüm yapılacak çözeltiye daldırılmıştır. Büretten akıtılan her bir 0,1 mL çözelti için pH metrenin okuduğı mV değeri kaydedilmiştir. Aynı işlemler kör çözeltisi için de yapılmış ve ilaveten pH değeri de okunarak, kaydedilmiştir.

- j) Elde edilen mV değerlerine karşın mL değerleri kullanılarak grafikler oluşturulmuştur. Oluşan grafiklerde grafiğin tümsek oluşturduğu noktanın eğrisel kısmının tam orta noktasından x eksenine çizilen dikmeden sarfıyatlar hesaplanmıştır.

3.2.1.4. Vermikülitin Yoğunluğunun Tayini

Vermikülitin yoğunluk tayini piknometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İçerisinde %4 ve %15'lik safsızlık bulunan iki farklı vermikülit numunesi için işlemler 2'şer deneme şeklinde yapılmıştır. Buna göre;

- i. Boş bir tartım kabı tartılmış ve ağırlığı kaydedilmiştir.
- ii. Üzerine vermikülit ilavesi yapılmış ve ağırlığı kaydedilmiştir.
- iii. Boş piknometre tartılmış ve ağırlığı kaydedilmiştir.
- iv. Piknometre ağzına kadar saf su ile doldurularak taşırılmış ve ağırlığı kaydedilmiştir.
- v. Piknometre 15-20 dk kadar etüvde kurutulmuştur.
- vi. Etüvden çıkan piknometre içerisine sırası ile %4'lük ve %15'lik numuneler ilave edilmiş, ağırlıkları kaydedilmiştir.
- vii. İçerisinde mineral bulunan piknometre ağzına kadar saf su ile doldurularak taşırılmış ve her iki numune için ağırlık kaydedilmiştir.

Yoğunluk hesabı:

Piknometre hacmi = Su dolu piknometre – Boş piknometre

Su hacmi = [İçerisinde mineral ve ağzına kadar su bulunan piknometre] – [İçerisinde yalnızca mineral bulunan piknometre]

Mineral hacmi = Piknometre hacmi – Su hacmi

Mineral yoğunluğu = Mineral kütlesi / Mineral hacmi

3.2.1.5. Vermikülitin İzoelektronik Noktasının Tayini

Vermikülit yüzeyinde tutulan Cs^+ iyonlarının adsorpsiyon prosedinde diğer iyonlarla olan etkileşimlerinde yüzeysel yükün sıfır olduğu noktanın bulunup, yorumlanabilmesi için izoelektronik nokta tayini gerçekleştirilmiştir [39]. Buna göre,

- i. 5 adet 0,01 M 20 mL KNO_3 çözeltisi hazırlanarak ayrı beherlerin içerisine alınmıştır.
- ii. Beherlerde bulunan çözeltilerin pH'ları 0,2 N HNO_3 ve 0,1 N NaOH kullanılarak sırası ile pH 4, 5, 6, 7 ve 8'e ayarlanmıştır.
- iii. Ayarlanan pH'lar pH metre yardımı ile okunarak kaydedilmiştir. Bu pH değerleri pH_{ilk} olarak kodlanmıştır.
- iv. Bu aşamadan sonra 0,01 M KNO_3 çözeltisi kullanılarak her bir çözeltinin hacmi 25 mL'ye tamamlanmış ve pH kontrolü yapılmıştır.
- v. Her bir çözelti üzerine 0,3 g vermikülit ilave edilmiştir.
- vi. Oluşan süspansiyonlar kesikli çalkalayıcı banyoda 24 saat boyunca 25°C 'de karıştırılmıştır.
- vii. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra her birinin pH'ı ölçülmüş ve ilgili pH, pH_{son} olarak kaydedilmiştir.
- viii. pH_{ilk} ve pH_{son} değerleri kullanılarak $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{son}} - \text{pH}_{\text{ilk}}$ denkleminde göre ΔpH değerleri bulunmuştur.
- ix. ΔpH 'a karşılık pH_{ilk} grafiği çizilmiş ve grafiğin x eksenini kestiği nokta izoelektronik noktası olarak belirlenmiştir.

3.2.2. Ham Vermikülit için Cs Adsorpsiyon Çalışmaları

Yalnızca vermikülit minerali kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon denemelerinde, en yüksek adsorpsiyon veriminin sağlandığı koşulların belirlenmesi amacıyla farklı adsorban miktarı, çalkalama süresi, çözelti pH'ı, Cs başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık koşulları altında çalışmalar gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon için optimum koşullar belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesi sonrasında çözeltide adsorplanmadan kalan değerler (Cs konsantrasyonları), Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri ve Araştırma Merkezi'nde (DEFAM) ICP-OES

cihazı ile mg/L cinsinden okunmuş ve dengede adsorplanan Cs konsantrasyonları aşağıda verilen eşitliklere göre mg/g ve % cinsinden hesaplanmıştır.

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (3.1.)$$

$$\%Cs \text{ adsorpsiyon} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3.2.)$$

Buna göre,

q_e = Dengede adsorplanan Cs miktarı (mg/g),

C_0 = Başlangıçtaki Cs konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Çözeltide kalan Cs konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözelti hacmi (mL),

m = Adsorban kütlesi (g)

3.2.2.1. Adsorban Miktarının Etkisi

Bu aşamada farklı adsorban (vermikülit) miktarlarının Cs adsorpsiyonuna olan etkisi incelenmiştir. 0,05, 0,1 ve 0,2 g olmak üzere üç farklı başlangıç adsorban miktarına karşılık Cs adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yardımıyla, adsorplanan Cs yüzdeleri ve mg/g cinsinden adsorplanan Cs miktarları hesaplanmıştır. Cs adsorpsiyonunda optimum adsorban miktarının belirlenmesi için yapılan bu çalışmada sırasıyla, 200 mg/L Cs başlangıç konsantrasyonu, pH 6 çözelti pH'ı, 25°C banyo sıcaklığı, 4 saat çalkalama süresi ve 25 mL çözelti hacmi şeklindeki deneysel koşullarda denemeler gerçekleştirilmiştir.

Buna göre daha önceden 12 saat kesikli çalkalayıcı banyoda çalkalanarak yıkanan ve 4 saat etüvde 80°C'de kurutulan 0,05, 0,1 ve 0,2 g vermikülit numuneleri ayrı kaplara alınmış, üzerlerine 15 mL saf su eklenmiş ve her birinin üzerine 1000 mg/L'lik stok CsCl çözeltisinden 5 mL çekilerek ilave edilmiştir. Bu aşamadan sonra çözeltilerin pH'ları 0,01 ve 0,1 N NaOH ve HNO₃ çözeltileri ile pH 6'ya ayarlanmıştır. Son olarak çözelti hacmi 25 mL'e tamamlanmış ve böylelikle her bir numunede 200 mg/L Cs ile çalışılmıştır.

Adsorpsiyon sonucunda elde edilen süspansiyonlar süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüş, süzöntöler 2-3 damla 0,1 N %65'lik HNO₃ ile asitlendirilerek ICP-OES ile analizlenmiştir.

3.2.2.2. Çalkalama Süresinin Etkisi

Ham vermikölit minerali için farklı çalkama sürelerinin Cs adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemek için, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 ve 10 saatlik çalkalama sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen Cs adsorpsiyon değeri % ve mg/g cinsinden hesaplanarak yorumlanmıştır.

Cs adsorpsiyonunda optimum çalkalama süresinin miktarının belirlenmesi için yapılan bu çalışmada sırasıyla, 0,2 g adsorban miktarı, 200 mg/L Cs başlangıç konsantrasyonu, pH 6 çözelti pH'ı, 25°C banyo sıcaklığı ve 25 mL çözelti hacmi şeklindeki deneysel koşullarda denemeler gerçekleştirilmiştir.

Buna göre daha önceden 12 saat kesikli çalkalayıcı banyoda çalkalanarak yıkanan ve 4 saat etüvde 80°C'de kurutulan 8 adet 0,2 g vermikölit numunesi ayrı ayrı kaplara alınmış ve her birinin üzerine 1000 mg/L'lik stok CsCl çözeltisinden 5 mL çekilerek ilave edilmiştir. Bu aşamadan sonra çözeltilerin pH'ları 0,01 ve 0,1 N NaOH ve HNO₃ çözeltileri ile pH 6'ya ayarlanmıştır. Son olarak çözelti hacmi 25 mL'e tamamlanmış ve böylelikle her bir numunede 200 mg/L Cs ile çalışılmıştır. 8 adet numune sırasıyla 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 ve 10 saat sürelerle kesikli çalkalayıcıda 25°C sıcaklıkta karıştırılmış ve Cs adsorpsiyonları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonucunda elde edilen süspansiyonlar süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüş, süzöntöler 2-3 damla 0,1 N %65'lik HNO₃ ile asitlendirilerek ICP-OES ile analizlenmiştir.

3.2.2.3. Çözelti pH'ının Etkisi

Ham vermikölit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon denemelerinde çözelti pH'ının etkisinin incelenebilmesi için farklı çözelti pH'ları altında deneyler gerçekleştirilmiştir. Buna göre sırasıyla pH 3, 4, 6, 7, 8, 9 ve 10'da Cs adsorpsiyonları gerçekleştirilerek sonuçlar yorumlanmıştır. Cs adsorpsiyonunda optimum çözelti pH'ının belirlenmesi için yapılan bu çalışmada sırasıyla, 0,2 g adsorban miktarı, 200

mg/L Cs başlangıç konsantrasyonu, 5 saat çalkalama süresi, 25°C banyo sıcaklığı ve 25 mL çözelti hacmi şeklindeki deneysel koşullarda denemeler gerçekleştirilmiştir.

Buna göre daha önceden 12 saat kesikli çalkalayıcı banyoda çalkalanarak yıkanan ve 4 saat etüvde 80°C’de kurutulan 5 adet 0,2 g vermikülit numunesi ayrı ayrı kaplara alınmış, üzerlerine 0,15 mL saf su eklenmiş ve her birinin üzerine 1000 mg/L’lik stok CsCl çözeltisinden 5 mL çekilerek ilave edilmiştir. Bu aşamadan sonra çözeltilerin pH’ları 0,01 ve 0,1 N NaOH ve HNO₃ çözeltileri ile sırası ile pH 3, 4, 6, 7, 8 ve 9’a ayarlanmıştır. Son olarak çözelti hacmi 25 mL’e tamamlanmış ve böylelikle her bir numunede 200 mg/L Cs ile çalışılmıştır.

5 adet numune 5 saat boyunca kesikli çalkayıcı banyoda 25°C sıcaklıkta çalkalanarak adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonucunda elde edilen süspansiyonlar süzgeç kağıdı kullanılarak süzülmüş, süzüntüler 2-3 damla 0,1 N %65’lik HNO₃ ile asitlendirilerek ICP-OES ile analizlenmiştir.

3.2.2.4. Cs Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Yalnızca vermikülit kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde Cs başlangıç konsantrasyonunun Cs adsorpsiyon verimine olan etkinliği incelenmiştir. Bunun için sırasıyla 100, 200, 250 ve 300 mg/L Cs başlangıç konsantrasyonu koşulları altında Cs adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar yorumlanmıştır. Cs adsorpsiyonunda optimum Cs başlangıç konsantrasyonunun belirlenmesi için yapılan bu çalışmada sırasıyla, 0,2 g adsorban miktarı, pH 8 çözelti pH’ı, 5 saat çalkalama süresi, 25°C banyo sıcaklığı ve 25 mL çözelti hacmi şeklindeki deneysel koşullarda çalışılmıştır.

Daha önceden 12 saat kesikli çalkalayıcı banyoda çalkalanarak yıkanan ve 4 saat etüvde 80°C’de kurutulan 8 adet 0,2 g vermikülit numunesi ayrı ayrı kaplara alınmış, üzerlerine 0,15 mL saf su eklenmiş ve istenen Cs konsantrasyonlarını elde etmek için gereken hesaplama ve işlemler yapılmıştır.

Daha sonra çözelti pH’ları 0,01 ve 0,1 N NaOH ve HNO₃ çözeltileri ile pH 8’e ayarlanmıştır. Son olarak çözelti hacimleri saf su ile 25 mL’ye tamamlanmış ve

numuneler 5 saat boyunca kesikli çalkayıcı banyoda 25°C sıcaklıkta adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon sonucunda elde edilen süspansiyonlar süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüş, süzöntöler 2-3 damla 0,1 N %65'lik HNO₃ ile asitlendirilerek ICP-OES ile analizlenmiştir.

3.2.2.5. Sıcaklığın Etkisi

Farklı banyo sıcaklıklarının vermikölitin Cs adsorpsiyon performansına etkisinin incelenebilmesi için farklı banyo sıcaklıkları altında Cs adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda sırasıyla 25, 40, 50 ve 70°C sıcaklıklarda denemeler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Cs adsorpsiyonunda optimum banyo sıcaklığının belirlenmesi için yapılan bu çalışmada sırasıyla, 0,2 g adsorban miktarı, 200 mg/L Cs başlangıç konsantrasyonu, pH 8 çözelti pH'ı, 5 saat çalkalama süresi ve 25 mL çözelti hacmi şeklindeki deneysel koşullarda denemeler gerçekleştirilmiştir.

Bu bağlamda daha önceden 12 saat kesikli çalkalayıcı banyoda çalkalanarak yıkanan ve 4 saat etüvde 80°C'de kurutulan 5 adet 0,2 g vermikölit numunesi ayrı ayrı kaplara alınmış, üzerlerine 0,15 mL saf su eklenmiş ve her birinin üzerine 1000 mg/L'lik stok CsCl çözeltisinden 5 mL çekilerek ilave edilmiştir.

Bu aşamadan sonra çözeltilerin pH'ları 0,01 ve 0,1 N NaOH ve HNO₃ çözeltileri ile sırası ile pH 8'e ayarlanmıştır. Son olarak çözelti hacmi 25 mL'e tamamlanmış ve böylelikle her bir numunede 200 mg/L Cs ile çalışılmıştır. 5 adet numune 5 saat boyunca kesikli çalkayıcı banyoda sırası ile 25, 40, 50 ve 70°C sıcaklıkta çalkalanarak adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonucunda elde edilen süspansiyonlar süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüş, süzöntöler 2-3 damla 0,1 N %65'lik HNO₃ ile asitlendirilerek ICP-OES ile analizlenmiştir.

3.2.3. İzoterm Modellemelerinin Yapılması

Vermikölit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon prosesinde elde edilen sonuçlar kullanılarak sırasıyla Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modellemeleri oluşturulmuş ve sonuçlar fizikokimyasal açıdan yorumlanmıştır.

İzoterm modellemelerinin oluşturulmasında C_e (mg/L) ve q_e (mg/g) değerlerinden faydalanılmış ve her bir izotermin matematiksel denkleminde yola çıkılarak ilgili izoterm sabitleri ve adsorpsiyonun fizikokimyasal karakteri belirlenmiştir.

3.2.4. Kinetik Modellemelerin Yapılması

Vermikülit minerali kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon prosesine ilişkin kinetik parametrelerin tespit edilerek, prosesin hangi kinetik modelle uyumlu olduğunun belirlenmesi amacıyla farklı kinetik modellerin sonuçlarla uyumluluğu üzerinde çalışılmıştır. Bu bağlamda Yalancı 1. ve 2. dereceden kinetik model, Elovich kinetik model ve partikül içi difüzyon kinetik modellemeler yapılarak adsorpsiyonun kinetik karakteri incelenmiştir.

3.2.3.3. Termodinamik Parametrelerin Bulunması

Vermikülit minerali kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon prosesinin termodinamik özelliklerinin belirlenebilmesi için farklı banyo sıcaklıklarının adsorpsiyon üzerine etkisi aşamasında gerçekleştirilen verilerin sonuçları kullanılmış ve adsorpsiyona ilişkin standart serbest Gibbs enerjisi (ΔG^0), adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS^0) değerleri hesaplanarak sonuçlar fizikokimyasal açıdan yorumlanarak değerlendirilmiştir.

3.2.6. Desorpsiyon Çalışmalarının Yapılması

Adsorpsiyon prosesi sonucunda vermikülit yüzeyinde adsorplanarak tutulan Cs^+ iyonlarının çözelti ortamına geri gönderilerek geri kazanımları desorpsiyon prosesidir ve bu aşamada gerçekleştirilen çalışmalarda farklı türlerdeki elüsyon çözeltileri kullanılarak bu çözeltilerin vermikülit yüzeyinde tutunan Cs^+ iyonlarını desorpsiyon performansları incelenmiştir. Vermikülit yüzeyinden desorplanarak çözeltiye geri kazandırılan Cs^+ iyonları yüzdesi aşağıda verilen formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Desorplanan Cs iyonları yüzdesi (\%)} = \frac{\text{Desorplanan Cs miktarı (mg)}}{\text{Adsorplanan Cs miktarı (mg)}} \times 100 \quad (3.3.)$$

Buna göre vermikülit mineralinde tutulan Cs^+ iyonlarının $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile desorpsiyonunun gerçekleştirilebilmesi için çalkalama süresinin Cs adsorpsiyonuna olan etkisinin incelenmesi aşamasında süzme işleminden sonra elde edilen süzgeçlerde biriken vermikülitler dikkatli bir şekilde ayrı ayrı tartılarak kaplara alınmıştır. Her birinin üzerine sırasıyla 0,5 ve 1 M'lık, 10 mL $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ asit çözeltileri ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyonların pH'ları ölçülmüş ve çalkalayıcı banyoya konarak 2 saat boyunca, 25°C , 45°C ve 65°C olmak üzere farklı sıcaklıklarda çalkalanmıştır. 2 saatin sonunda süspansiyonlar süzölmüş ve elde edilen süzöntüler 0,1 N %65'lik HNO_3 ile asitlendirilerek ICP-OES ile analizlenmiştir.

Benzer şekilde bu kez 0,5 ve 1 M $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ve HCl çözeltileri kullanılarak vermikülitte adsorplanan Cs^+ iyonlarının desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

Buna göre vermikülit mineralinde tutulan Cs^+ iyonlarının $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ve HCl ile desorpsiyonunun gerçekleştirilebilmesi için çalkalama süresinin Cs adsorpsiyonuna olan etkisinin incelenmesi aşamasında süzme işleminden sonra elde edilen süzgeçlerde biriken vermikülitler dikkatli bir şekilde ayrı ayrı tartılarak kaplara alınmıştır. Her birinin üzerine sırasıyla 0,5 ve 1 M'lık 10 mL $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ve HCl çözeltileri ilave edilmiş ve karıştırılmıştır.

Elde edilen süspansiyonların pH'ları ölçülmüş ve çalkalayıcı banyoya konarak 2 saat boyunca 25°C 'de çalkalanmıştır. 2 saatin sonunda süspansiyonlar süzölmüş ve elde edilen süzöntüler 0,1 N %65'lik HNO_3 ile asitlendirilerek ICP-OES ile analizlenmiştir.

3.2.7. Ortak İyon Çalışmalarının Yapılması

1A grubu elementleri elektronik dizilimleri ve moleküler orbital yapılarına bağlı olarak benzer özelliklere sahiptir ve doğal mineral numuneleri Na^+ , K^+ , Mg^{+2} ve Ca^{+2} gibi katyonları içermekle beraber, bunların arasında özellikle K^+ katyonu iyonik çaplarının ve kimyasal karakterlerinin benzerlik göstermesi sebebiyle Cs^+ iyonlarının adsorpsiyonunda kuvvetli bir şekilde interferans göstermektedir [218].

Bu bağlamda, sezyum adsorpsiyonunda K^+ katyonlarının neden olduğu interferans etkisinin incelenebilmesi için 0,2 g vermikülit numunesi tartılmış ve 1000 mg/L Cs^+ iyon konsantrasyonuna ayarlı 5 mL 0,1265 g/L CsCl çözeltisi ile karıştırılmıştır. K^+ iyonları 100 – 400 mg/L aralığında değişecek şekilde çalışıldı ve çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlanarak 25°C'de pH 8 çözelti ortamında 4 saat boyunca çalkalama yapılmıştır. Son aşamada karışım süzüldü ve çözeltideki sıvı kısım Cs konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için ICP-OES ile analizlenmiştir.

3.2.8. PB/Fe₃O₄/VER Nanokompozitin (Hidrotermal) Sentezi ve Yapı Karakterizasyonu

3.2.8.1. PB/Fe₃O₄/VER Nanokompozitin Sentezi

İlk kısımda elde edilen yeni nesil PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit, Yang ve ark. [23] belirttiği senteze göre, hidrotermal yöntem ile kül fırında yüksek sıcaklıkta ısıtılma yoluyla elde edilmiştir.

- a) 2,5 g FeCl₃.6H₂O + 100 mL CH₂(OH)₂ karışımı, manyetik karıştırıcıda 1000 rpm'de 30 dk karıştırılmıştır.
- b) Karışımın üzerine 3,6 g NH₄CH₃COO + 100 mL CH₂(OH)₂ eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda 1000 rpm'de 30 dk karıştırılmıştır.
- c) Elde edilen kırmızı kahverengi karışım kül fırında 200°C'de 8 saat boyunca yakılmıştır. Porselen krozenin dibinde siyah toz şeklinde Fe₃O₄ parçacıklar çökelmiştir.
- d) Nd mıknatıs ile Fe₃O₄ Np'ler yıkanarak ayrılmıştır. Vakum altında 60°C'de yaklaşık 20 saat kurutulmuştur.
- e) Bir behere 0,1645 g. K₃[Fe(CN)₆] + 200 mL saf su karışımı hazırlanmıştır. Çözeltinin pH'ı 0,5 N HCl kullanılarak pH 2'ye ayarlanmıştır.
- f) Sentezlenen Fe₃O₄ Np'lerden 0,1005 g kaba ilave edilmiş, üzerine 1 g vermikülit ilave edilmiştir.
- g) Karışım 90°C'de 2 saat boyunca 1000 rpm'de karıştırılmıştır.
- h) Oluşan PB/Fe₃O₄/VER Np'ler Nd mıknatıs ile ayrılmıştır. 100°C'de 1 saat boyunca kurutulmuştur.

3.2.8.2. PB/Fe₃O₄/VER Nanokompozitin Yapı Karakterizasyonu

Hidrotermal sentezle elde edilen nanokompozitin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenerek kimyasal yapılarının aydınlatılması için FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Kimya Bölümü Enstrümental Analiz laboratuvarındaki Perkin Elmer BX marka ve model cihaz ile yapılmıştır.

Nanokompozitin kimyasal yapısı içerisindeki kristal örgünün ve fazların belirlenerek saptanması için XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri ve Araştırma Merkezinde (DEFAM) Panalytical Empyrean marka ve model cihaz ile yapılmıştır.

Nanokompozitin doygunluk magnetizasyon değerlerinin tayin edilebilmesi ve manyetik karakterlerinin aydınlatılabilmesi için VSM analizi gerçekleştirilmiştir. VSM analizi, 9 Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezinde Dexing Magnet VSM 550 cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.2.9. PB/Fe₃O₄/VER (Hidrotermal) için Cs Adsorpsiyon Çalışmaları

Sezyum adsorpsiyon prosesinin fizikokimyasal karakterinin, kinetik ve termodinamik özelliklerinin belirlenebilmesi için optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Buna göre farklı adsorban miktarı, çözelti pH, Cs başlangıç konsantrasyonu, çalkalama süreleri ve sıcaklık noktalarında çalışılmış, sezyum adsorpsiyonu için optimum nanokompozit miktarı pH'ı, Cs başlangıç konsantrasyonu, çalkalama süresi ve sıcaklık noktaları belirlenmiştir.

Adsorpsiyon prosesi tamamlandıktan sonra çözeltiler süzölmüş ve pH metre yardımı ile pH'ları ölçülerek not edilmiştir. Çözeltide alkali ortamdan ötürü çökme meydana gelmesinin önüne geçilmesi için, süzme işlemi sonrasında süzöntülere 1-2 damla %65'lik 0,1 N HNO₃ çözeltisinden ilave edilmiştir.

3.2.9.1. Çözelti pH'ının Etkisinin İncelenmesi

Farklı çözelti pH'larının sezyum adsorpsiyonuna olan etkisinin incelenebilmesi ve adsorpsiyonda optimum pH noktasının belirlenebilmesi için yapılan çalışmalarda hidrotermal yöntem ile elde edilen nanokompozit için sırasıyla 4, 5, 6, 6.5 ve 8 pH noktalarında çalışılmıştır. Çalışma koşulları 0,2 g adsorban miktarı, 200 mg/L Cs başlangıç konsantrasyonu, 5 saat çalkalama süresi, 25°C banyo sıcaklığı ve 25 mL çözelti hacmi şeklindedir.

3.2.9.2. Cs Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi

Farklı sezyum başlangıç konsantrasyonlarının sezyum adsorpsiyonuna olan etkisinin incelenebilmesi ve adsorpsiyonda optimum Cs başlangıç konsantrasyon noktasının belirlenebilmesi için yapılan çalışmalarda hidrotermal yöntem ile elde edilen nanokompozit için sırasıyla 100, 200, 400 ve 600 mg/L Cs başlangıç konsantrasyonu noktalarında çalışılmıştır. Çalışma koşulları 0,2 g adsorban miktarı, pH 5, 5 saat çalkalama süresi, 25°C banyo sıcaklığı ve 25 mL çözelti hacmi şeklindedir.

3.2.10. İzoterm Modellemelerinin Yapılması

Hidrotermal yöntemle elde edilen PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon prosesinde elde edilen sonuçlar kullanılarak sırasıyla Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellemeleri oluşturulmuş ve sonuçlar fizikokimyasal açıdan yorumlanmıştır. İzoterm modellemelerinin oluşturulmasında Ce (mg/L) ve q_e (mg/g) değerlerinden faydalanılmış ve her bir izotermin matematiksel denkleminde yola çıkılarak ilgili izoterm sabitleri ve adsorpsiyonun fizikokimyasal karakteri belirlenmiştir.

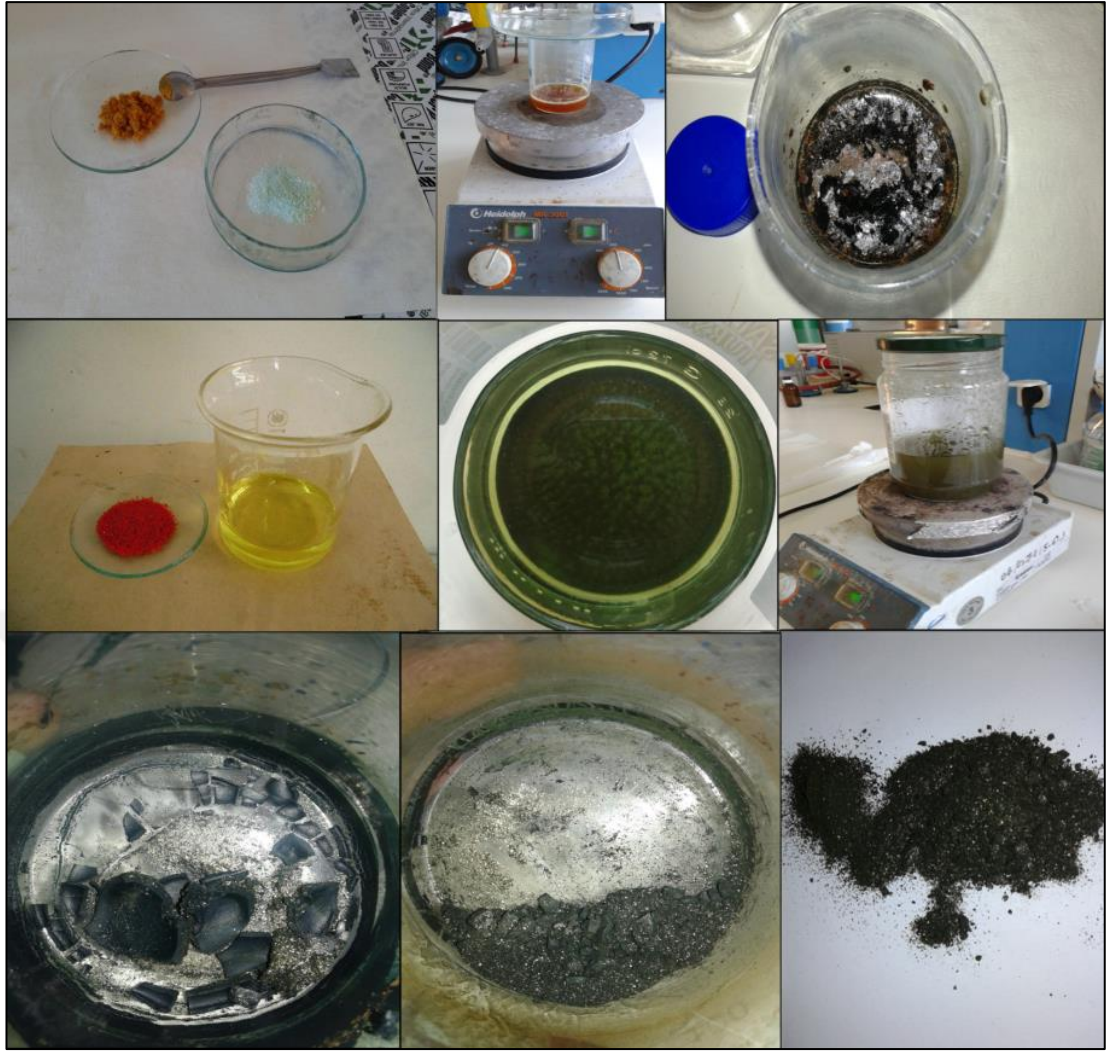
3.2.11. PB/Fe₃O₄/VER Nanokompozitin (Çöktürme) Sentezi ve Yapı Karakterizasyonu

3.2.11.1. PB/Fe₃O₄/VER Nanokompozitin Sentezi

İkinci kısımda elde edilen yeni nesil manyetik PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit, Darder ve ark. [217] belirttiği senteze göre, alkali hidroksit ortamında çöktürme yöntemi ile tek pota sentez yoluyla elde edilmiştir. Sentezlenen nanokompozitin yapısında bulunan Fe-CN komplekslerinin adsorpsiyon aşamasında çözeltiye geçerek çözelti ortamına renk vermesinin önüne geçebilmek için numune sentezden sonra kül fırın ortamında 200°C sıcaklıkta ısıtılarak muamele edilmiştir. Buna göre sentez basamakları aşağıda verildiği şekildedir.

- a) 2,43 g FeCl₃ + 1,67 g FeSO₄ karışımı 50 mL saf suda çözülmüş ve 90°C’de 200 rpm’de 30 dk karıştırılmıştır.
- b) Karışımın üzerine 6 mL %25’lik NH₄OH damlatılmıştır. Böylelikle Fe₃O₄ nanopartiküller siyah çamur süspansiyon şeklinde çökmüştür.
- c) pH’ı 0,1 N HNO₃ ile 2’ye ayarlanmış 1 g K₃[Fe(CN)₆] 200 mL çözeltisi hazırlanmış ve bir önceki maddedeki siyah çamur süspansiyon ile karıştırılmıştır.
- d) Oluşan karışımın üzerine 1 g vermikülit/20 mL saf su ilave edilmiştir.
- e) Daha sonra karışımın üzerine 1 g FeSO₄ ilavesi yapılmıştır.
- f) Karışım 65°C derecede 1000 rpm’de 2,5 saat boyunca karıştırılmıştır.
- g) Oluşan PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit Nd mıknatısı ile ayrılmış ve bir gece boyunca vakumda 60°C’de kurutulmuştur.
- h) Elde edilen nanokompozit önce etüvde 80°C’de 5 saat kurutulmuş, sonra da kül fırında 200°C’de 6 saat boyunca ısıtılmıştır. Isıtmanın sonucunda desikatöre konuldu, 1 saat boyunca bekletilmiş ve tartılmıştır.

Çöktürme yöntemi ile elde edilen PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin sentez aşamaları Şekil 3.2.’de verilmiştir.



Şekil 3.2. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) nanokompozitin sentez aşamaları

3.2.11.2. PB/Fe₃O₄/VER Nanokompozitin (Çöktürme) Yapı Karakterizasyonu

Çöktürme sentezi ile elde edilen nanokompozitin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenerek kimyasal yapılarının aydınlatılması için FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Kimya Bölümü Enstrümental Analiz laboratuvarındaki Perkin Elmer BX marka ve model cihaz ile yapılmıştır.

Nanokompozitin kimyasal yapısı içerisindeki kristal örgünün ve fazların belirlenerek saptanması için XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri ve Araştırma Merkezinde (DEFAM) Panalytical Empyrean marka ve model cihaz ile yapılmıştır.

Nanokompozitin doygunluk magnetizasyon değerlerinin tayin edilebilmesi ve manyetik karakterlerinin aydınlatılabilmesi için VSM analizi gerçekleştirilmiştir. VSM analizi, Kastamonu Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında Lake Shore 7407 cihazı kullanılarak yapılmıştır.

öktürme sentezi ile elde edilen nanokompozitin yüzey morfolojik yapısını ve özelliklerini belirlemek, kimyasal yapı içerisinde bulunan elementlerin % miktarlarını saptamak için SEM-EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri ve Araştırma Merkezinde (DEFAM) Zeiss marka Gemini 500 marka ve model cihaz ile yapılmıştır.

3.2.12. PB/Fe₃O₄/VER (öktürme) için Cs Adsorpsiyon alışmaları

3.2.12.1. Nanokompozit Miktarının Etkisi

Farklı nanokompozit miktarlarının sezyum adsorpsiyonuna olan etkisinin incelenebilmesi ve adsorpsiyonda optimum adsorban miktarının belirlenebilmesi için yapılan çalışmalarda 0,2 ve 0,5 g olmak üzere iki farklı miktar kullanılmıştır. Bu çalışmada sırasıyla 100 mg/L Cs başlangıç konsantrasyonu, pH 6 çözelti pH'ı, 2 saat çalkalama süresi, 25°C banyo sıcaklığı ve 25 mL çözelti hacmi şeklindeki deneysel koşullarda denemeler gerçekleştirilmiştir.

3.2.12.2. Çözelti pH'ının Etkisi

Adsorpsiyon prosesinde pH'ın etkisinin incelenmesi için sırasıyla 4, 5, 6, 7 ve 8 olmak olmak üzere beş farklı pH noktasında çalışılmıştır. Cs adsorpsiyonunda optimum çözelti pH'ının belirlenmesi için yapılan bu çalışmada sırasıyla, 0,5 g adsorban miktarı, 100 mg/L Cs başlangıç konsantrasyonu, 2 saat çalkalama süresi, 25°C banyo sıcaklığı ve 25 mL çözelti hacmi şeklindeki deneysel koşullarda denemeler gerçekleştirilmiştir.

3.2.12.3. Cs Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorpsiyon prosesinde Cs başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi için sırasıyla 10, 25, 50, 100 ve 200 mg/L olmak üzere beş farklı konsantrasyon noktasında çalışılmıştır. Cs adsorpsiyonunda optimum Cs başlangıç konsantrasyonunun belirlenmesi için yapılan bu çalışmada sırasıyla, 0,5 g adsorban miktarı, pH 6 çözelti pH'ı, 2 saat çalkalama süresi, 25°C banyo sıcaklığı ve 25 mL çözelti hacmi şeklindeki deneysel koşullarda denemeler gerçekleştirilmiştir.

3.2.12.4. Çalkalama Süresinin Etkisi

Farklı çalkalama sürelerinin sezyum adsorpsiyonuna olan etkisinin incelenmesi ve adsorpsiyonda optimum çalkalama süresinin belirlenebilmesi için yapılan çalışmalarda sırasıyla 15, 30, 60, 90 ve 120 dk olmak üzere beş farklı çalkalama süresi noktasında çalışılmıştır. Cs adsorpsiyonunda optimum çalkalama süresinin belirlenmesi için yapılan bu çalışmada sırasıyla, 0,5 g adsorban miktarı, pH 6 çözelti pH'ı, 100 mg/L Cs başlangıç konsantrasyonu, 25°C banyo sıcaklığı ve 25 mL çözelti hacmi şeklindeki deneysel koşullarda denemeler gerçekleştirilmiştir.

3.2.12.5. Sıcaklığın Etkisi

Farklı banyo sıcaklıklarının sezyum adsorpsiyonuna olan etkisinin incelenmesi ve adsorpsiyonda optimum sıcaklığın belirlenebilmesi için yapılan çalışmalarda sırasıyla 25, 45, 55 ve 70°C olmak üzere dört farklı sıcaklık noktasında çalışılmıştır. Cs adsorpsiyonunda banyo sıcaklığının belirlenmesi için yapılan bu çalışmada sırasıyla, 0,5 g adsorban miktarı, pH 6 çözelti pH'ı, 100 mg/L Cs başlangıç konsantrasyonu, 1 saat çalkalama süresi ve 25 mL çözelti hacmi şeklindeki deneysel koşullarda denemeler gerçekleştirilmiştir.

3.2.13. İzoterm Modellemelerinin Yapılması

PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon prosesinde elde edilen sonuçlar kullanılarak sırasıyla Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellemeleri oluşturulmuş ve sonuçlar fizikokimyasal açıdan

yorumlanmıştır. İzoterm modellemelerinin oluşturulmasında C_e (mg/L) ve q_e (mg/g) değerlerinden faydalanılmış ve her bir izotermin matematiksel denkleminde yola çıkılarak ilgili izoterm sabitleri ve adsorpsiyonun fizikokimyasal karakteri belirlenmiştir.

3.2.14. Kinetik Modellemelerinin Yapılması

PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon prosesine ilişkin kinetik parametrelerin tespit edilerek, prosesin hangi kinetik modelle uyumlu olduğunun belirlenmesi amacıyla farklı kinetik modellerin sonuçlarla uyumluluğu üzerinde çalışılmıştır. Bu bağlamda Yalancı 1. ve 2 .dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon kinetik modellemeler yapılarak adsorpsiyonun kinetik karakteri incelenmiştir.

3.2.15. Termodinamik Parametrelerin Bulunması

PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon prosesinin termodinamik özelliklerinin belirlenebilmesi için farklı banyo sıcaklıklarının adsorpsiyon üzerine etkisi aşamasında gerçekleştirilen verilerin sonuçları kullanılmış ve adsorpsiyona ilişkin standart serbest Gibbs enerjisi (ΔG^0), adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS^0) değerleri hesaplanarak sonuçlar fizikokimyasal açıdan yorumlanarak değerlendirilmiştir.

3.2.16. Desorpsiyon Çalışmalarının Yapılması

Yeni nesil PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin adsorpladığı Cs⁺ iyonlarını hangi etkinlik ve verimle çözelti ortamına geri verebildiğinin incelenebilmesi için farklı elüsyon çözeltileri kullanılarak desorpsiyon (geri alım) çalışmaları yapılmıştır. Buna göre PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit yüzeyinde tutulan Cs⁺ iyonlarının sırasıyla H₂C₂O₄, NH₄CH₃COO, HCl ve saf su ile desorpsiyonunun gerçekleştirilebilmesi için süzgeçlerde biriken nano katılar dikkatli bir şekilde ayrı ayrı tartılarak kaplara alınmıştır. Her birinin üzerine 1 M'lık, 10'ar mL elüsyon çözeltileri ilave edilmiş ve karıştırılmıştır.

Elde edilen süspansiyonların pH'ları ölçülmüş ve çalkalayıcı banyoya konarak 1 saat boyunca, 25°C ve 65°C olmak üzere iki farklı sıcaklıklarda çalkalanmıştır. H₂C₂O₄ kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada 25°C ve 65°C sıcaklıklarda, NH₄CH₃COO, HCl ve saf su ile gerçekleştirilen çalışmada ise yalnızca 25°C sıcaklıkta çalışılmıştır. 1 saatin sonunda süspansiyonlar süzölmüş ve elde edilen süzöntüler 0,1 N %65'lik HNO₃ ile asitlendirilerek ICP-OES ile analizlenmiştir.

3.2.17. Ortak İyon Çalışmalarının Yapılması

Sezyum adsorpsiyonuna çok kuvvetli interferans gösteren K⁺ yarışmalı iyonlarının varlığında adsorpsiyon denemeleri yapılarak PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin doğal sulardaki sorpsiyon etkinliği test edilerek yorumlanmıştır. Bu bağlamda, sezyum adsorpsiyonunda K⁺ katyonlarının neden olduğu interferans etkisinin incelenebilmesi için 0,5 g vermikülit numunesi tartıldı ve 1000 mg/L Cs⁺ iyon konsantrasyonuna ayarlı 5 mL 0,1265 g/L CsCl çözeltisi ile karıştırılmıştır. pH 6'da çözeltide 100 ve 400 mg/L K⁺ iyonları bulunacak şekilde ayarlama yapılmış ve ve çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlanarak 25°C'de 1 saat boyunca çalkalanmıştır. Son aşamada karışım süzölmüş ve çözeltideki sıvı kısım Cs konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için ICP-OES ile analizlenmiştir.

3.2.18. Ortalama Verim ve Standart Sapma Hesaplamaları

Cs adsorpsiyonu için bugüne dek yapılan tüm çalışmalarda bulunan en uygun nanokompozit miktarı, çözelti pH'ı, Cs başlangıç konsantrasyonu, çalkalama süresi ve banyo sıcaklığı noktasındaki değerler kullanılarak toplamda 3 adet numune aynı koşullarda kesikli çalkayıcı (batch) sistemde adsorpsiyon prosesine tabi tutulmuş, elde edilen bu 3 değerlerin ortalamaları ve standart sapma değerleri alınarak ilgili doktora tezi için tüm optimum koşullar altındaki ortalama %Cs adsorpsiyon verimi ve Cs adsorpsiyon kapasite değerleri hesaplanmıştır. Buna göre çalışma, 0,5 g nanokompozit, pH 6, 100 mg/L Cs başlangıç konsantrasyonu, 1 saat çalkalama süresi, 40°C banyo sıcaklığı ve 25 mL çözelti hacmi şeklindeki deneysel koşullar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

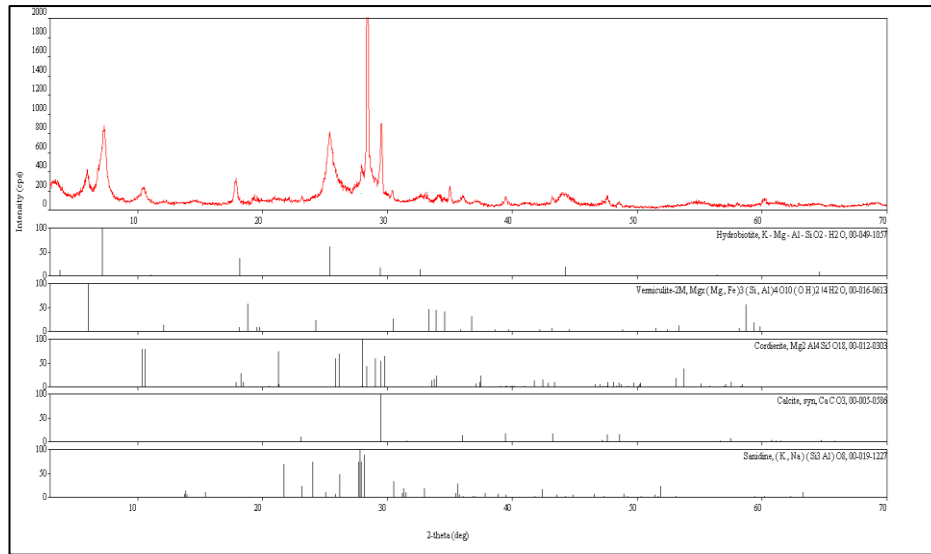
4.1. Vermikülit Mineralinin Yapı Karakterizasyonu Sonuçları

4.1.2. XRF ve XRD Analizi Sonuçları

İlgili doktora çalışmasında Yıldızeli Bölgesi'nden temin edilen vermicülitin XRF analizine göre mineralin yapısında %36,3 SiO₂, %14,6 MgO, %14,8 Al₂O₃, %4,8 K₂O, %1,4 Fe₂O₃, %2,7 TiO₂, %4,2 CaO ve % 0,3 Na₂O bulunmaktadır (Tablo 4.1).

Tablo 4.1. MTA analiz ve teknoloji laboratuvarında gerçekleştirilen vermicülit XRF analiz sonuçları

Kimyasal Bileşim	Ağırlıkça Yüzde (%)
SiO ₂	36,3
MgO	14,6
Al ₂ O ₃	14,8
K ₂ O	4,8
Fe ₂ O ₃	12,4
TiO ₂	2,7
CaO	4,2
Na ₂ O	0,3
Kızdırma Kaybı	9,10



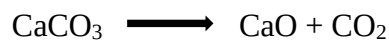
Şekil 4.1. Sivas-Yıldızeli vermicülitinin XRD diyagramı ve yapıda bulunan mineraller

XRD analizindeki verilere göre; Örneğin ham çekiminde hidrobiyotit, vermikülit, kordiyerit, kalsit ve sanidin minerallerinin varlığı tespit edilmiştir. Bu minerallerden hidrobiyotit vermikülit ve kordiyerit ana mineraller olup kalsit ve sanidin eser miktarda mevcuttur (Şekil 4.1).

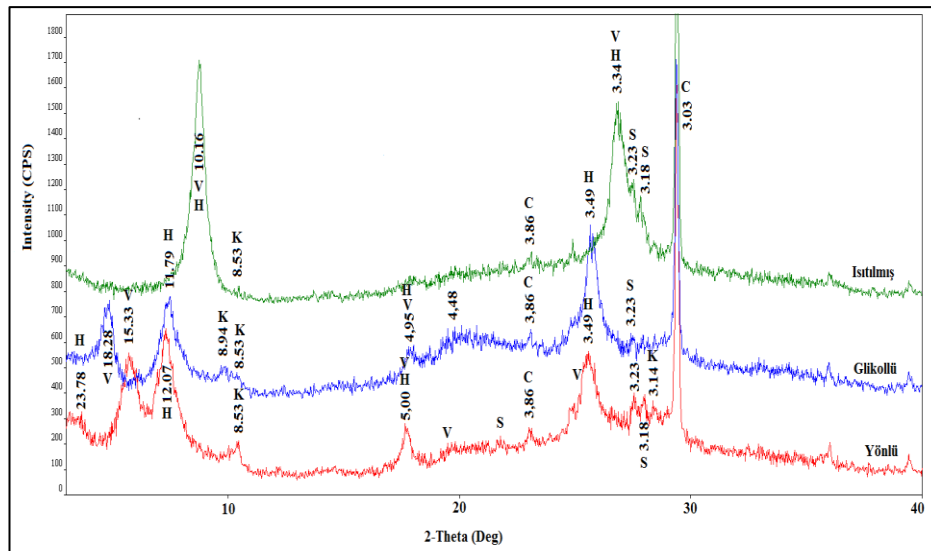
Vermikülit ve hidrobiyotit mineralleri kristal düzlemleri arasına su ve organik molekülleri aldıklarında şişerler, ısıtıldıklarında ise kristal yapılarındaki su ve ardından da hidroksitleri uzaklaşır. Dolayısı ile kristal yapılarında ve düzlemler arası mesafelerinde değişme olur.

Bu değişimleri ortaya koymak için sedimantasyonla yönlü örnekler hazırlanmıştır. Bu örnekler glikollenmiş ve ısıl işleme tabi tutulmuştur. Glikolleme işlemi 60°C’de 18 saat glikol buharında tutularak gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem ise yönlü örnekler 550°C’de 1 saat fırında tutularak uygulanmıştır. Bu işlemlerin ardından XRD diyagramları tekrar çekilerek sonuçlar değerlendirilmiştir. Buna göre 15,33 Å’da vermikülitte ait olan pik glikolleme sonrası 18,28 Å’a genişlemiştir. Diğer minerallerin pikleri glikolleme işleminden etkilenmedikleri için piklerinde herhangi bir değişiklik olmamıştır. Ancak 550°C’de 1 saat tutulan örnekte ise yönlü ve glikollü örneklerde vermikülit ve hidrobiyotite ait olan piklerin yok oldukları görülmektedir. Diğer taraftan 10,16 Å ve 3,34 Å’da büyük iki pikin ortaya çıktığı görülmektedir. Çünkü hidrobiyotit ve vermikülitin kristal yapılarındaki H₂O ve OH grupları bu sıcaklıkta yapıdan uzaklaştığı için kristal yapıları bozularak illitik bir yapıya dönüşmüşlerdir. Dolayısı ile illitin en önemli iki karakteristik piki (10,16 ve 3,34 Å) ortaya çıkmıştır (Şekil 4.2).

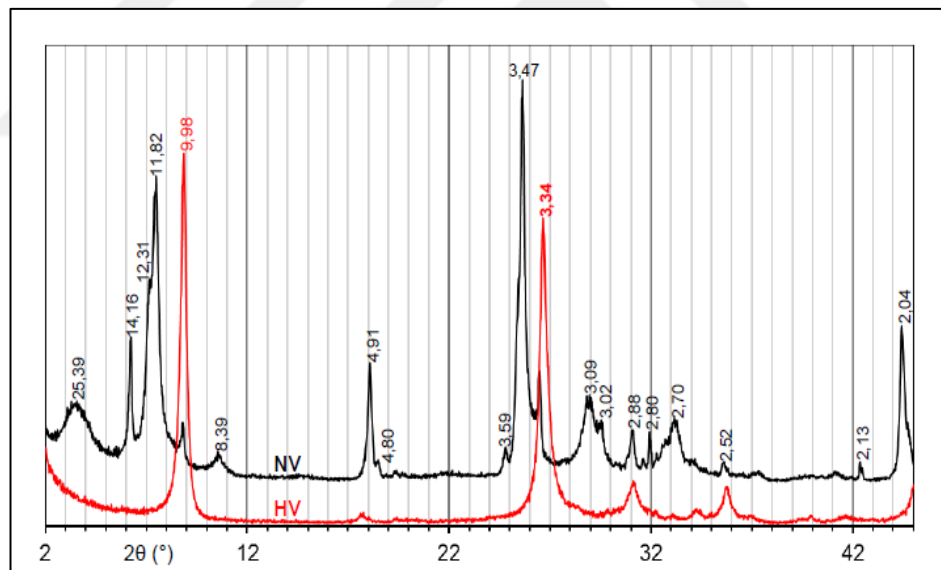
Kordiyerit, kalsit ve sanidin mineralleri ne glikolleme işleminden ne de 550°C’deki ısıl işleminden etkilenmemişlerdir. Çünkü bu mineraller söz konusu koşullarda kararlı olduklarından onların piklerinde herhangi bir değişim olmamıştır. Dolayısı ile glikolleme ve ısıl işlem sonrası pikleri yerlerinde kalmıştır. Bilindiği gibi kalsit yaklaşık 1000°C’de kalsine olur ve



şeklinde bozunur. Ancak 550°C’de kararlıdır.



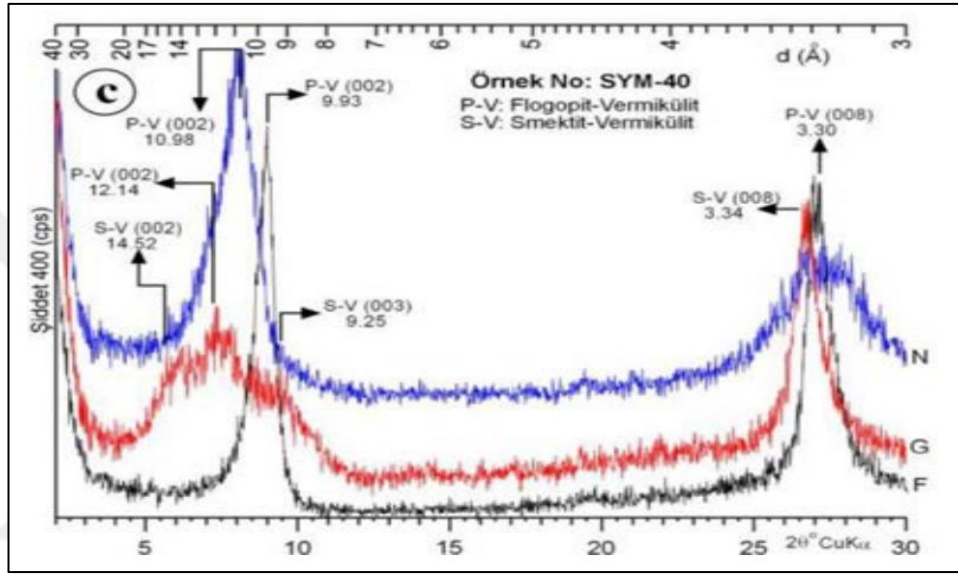
Şekil 4.3.'de Ehsani tarafından gerçekleştirilen çalışmada [219], Güney Afrika kökenli vermikülit mineralinin XRD diyagramı verilmiştir.



Şekilde kırmızı ile gösterilen diyagram ısıtılmış vermikülite, siyah ile gösterilen diyagram ise normal vermikülite aittir. Şekil 4.2’de ilgili çalışmada kullanılan Sivas yöresi vermikülitinin XRD diyagramı ile karşılaştırıldığında, ısıtılmış mineral için; 3,34 ve 9,98 Å’deki (Sivas vermiküliti 10,16) piklerin eşdeğer olduğu görülmektedir. Aynı şekilde ısıtılmamış, normal vermikülit için Güney Afrika kökenli vermikülitte gözlenen 3,47 Å’deki pik ile Sivas vermikülitinde gözlenen 3,49 Å’deki

pikler eşdeğerdir. Yine sırasıyla Güney Afrika kökenli vermikülitte gözlenen 4,91 A°'daki belirgin pik ile Sivas vermikülitindeki 4,95 A°'daki pik ve 11,82'ye karşın 11,79 A°'daki pikler eşdeğerdir.

Şekil 4.4.'de Yalçın ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [220] Sivas-Yıldızeli Bölgesi'nden temin edilen Vermikülit-Smektit ve Vermikülit-Flogopit minerallerinin XRD diyagramı görülmektedir.

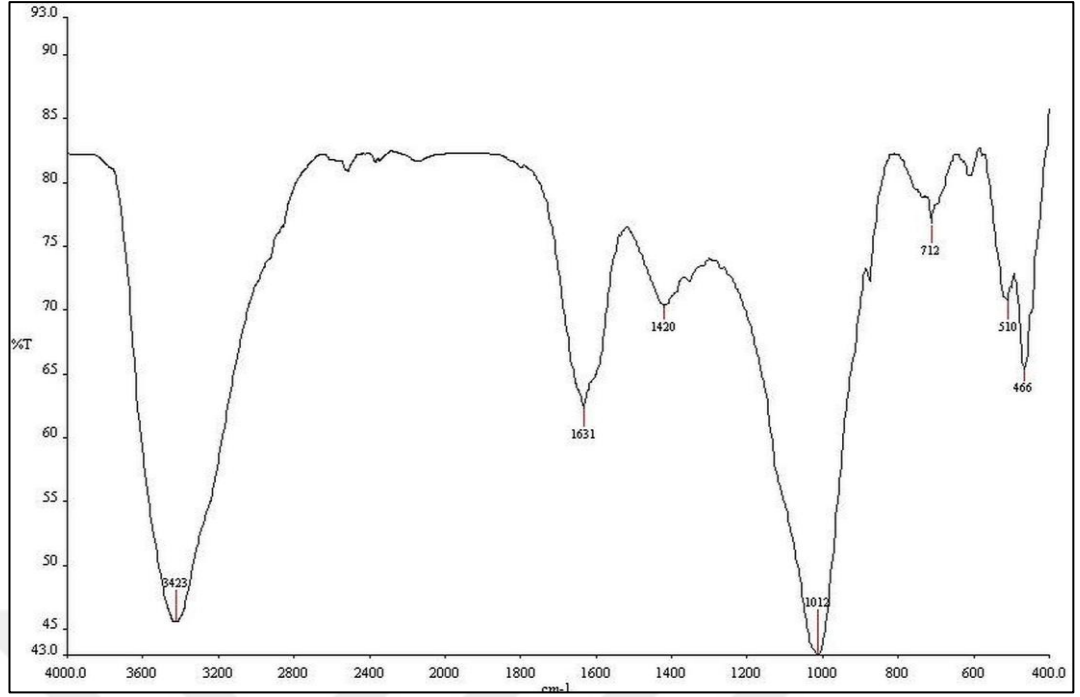


Şekil 4.4. Sivas-Yıldızeli bölgesi vermikülit-smektit ve vermikülit-flogopit minerallerinin XRD diyagramı [220]

Şekilde görüldüğü üzere, mevcut doktora çalışmasında kullanılan vermikülit mineralinin XRD diyagramında 25-30° aralığında elde edilen 3,34 A° ve 5-10° aralığında elde edilen 9,93 A° (Sivas vermikülit 10,16 A°) birbirleri ile uyum içerisindedir.

4.1.3. FT-IR Analizi Sonuçları

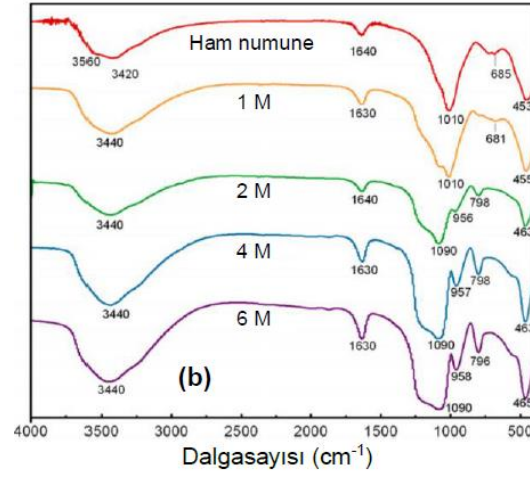
Vermikülit mineralinin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenerek kimyasal yapının aydınlatılması için gerçekleştirilen FT-IR analizi sonucu Şekil 4.5.'de verilmiştir.



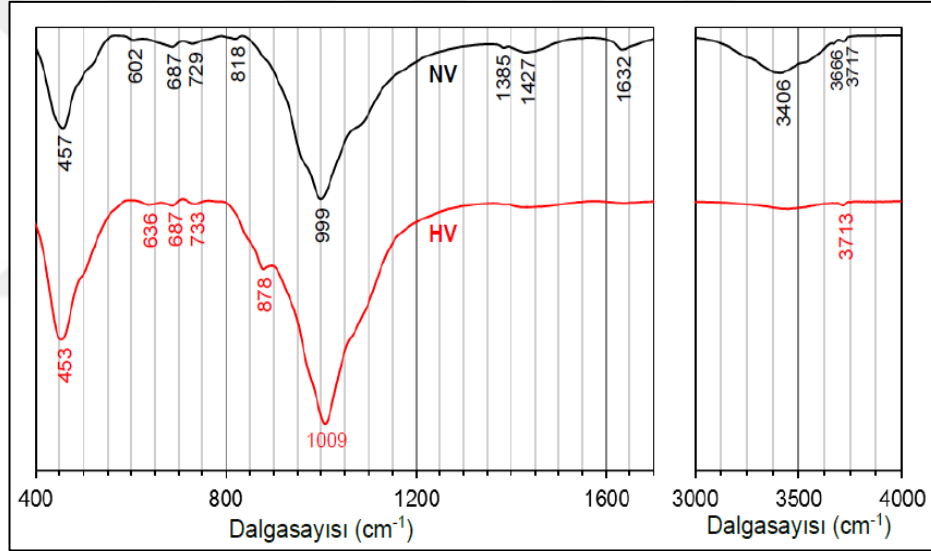
Şekil 4.5. Sivas-Yıldızeli vermikülitinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.5.'de verilen vermikülit FT-IR diyagramında 3423 cm^{-1} 'de görülen görülen orta şiddetteki geniş pik, numune içinde bulunan suya ait OH gruplarının gerilme titreşimleri ile silanol gruplarının titreşimlerine, 1631 cm^{-1} 'de görülen düşük şiddetteki pik suya ait OH gruplarının eğilme titreşimlerine, 1420 cm^{-1} 'deki pik -NH_2 eğilme titreşimlerine, 1012 cm^{-1} 'de görülen şiddetli ve geniş pik Si-O ve Al-O gruplarının gerilme titreşimlerine, 712 ve 510 cm^{-1} 'deki pikler Si-O-R titreşimlerine, 466 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik ise Si-O-M (M: Si, Al, Mg veya Fe) gruplarına ilişkin titreşimlere aittir.

Şekil 4.6 ve 4.7'de sırasıyla farklı derişimdeki asitlerle lişlenen vermikülit numunelerinin ve ısıtılmış/normal vermikülit mineralinin FT-IR spektrumları verilmiştir [198]. Sivas-Yıldızeli Bölgesinden temin edilen vermikülitin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3423 , 1631 , 1012 ve 466 cm^{-1} 'de bulunan piklerin, Ehsani tarafından gerçekleştirilen bu çalışmadaki piklerle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.



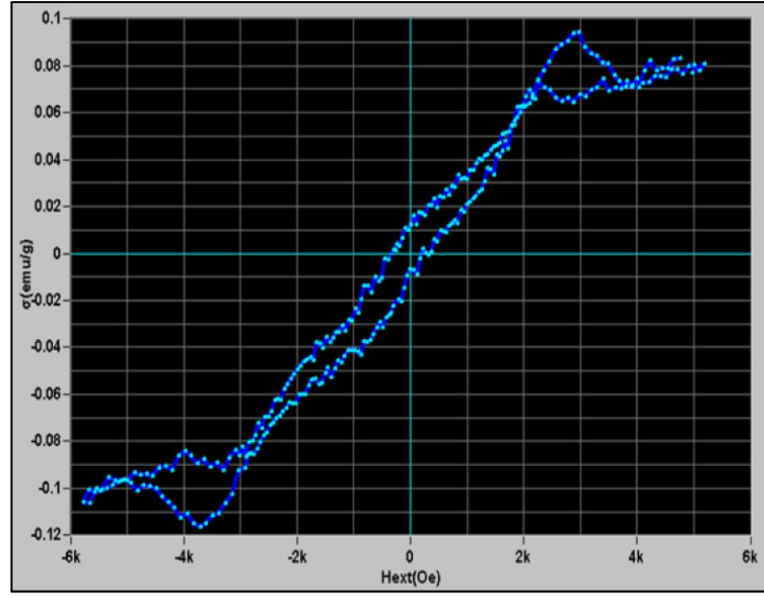
Şekil 4.6. Ham ve farklı konsantrasyonlardaki HCl çözeltileri ile liç edilen vermikülitlerin FT-IR spektrumları [219]



Şekil 4.7. Güney Afrika kökenli vermikülitin FT-IR spektrumu [219]

4.1.4. VSM Analizi Sonuçları

Ham vermikülit mineraline ait VSM analizi spektrumu Şekil 4.8.'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde Sivas-Yıldızeli vermikülit için doygunluk magnetizasyon değerinin 1 g mineral için 0,09 emu yani 0,09 emu/g olduğu görülmüştür. Vermikülit paramanyetik özellikte olmayan bir madde olmadığı için bu sonucun elde edilmiş olması beklenen bir durumdur.

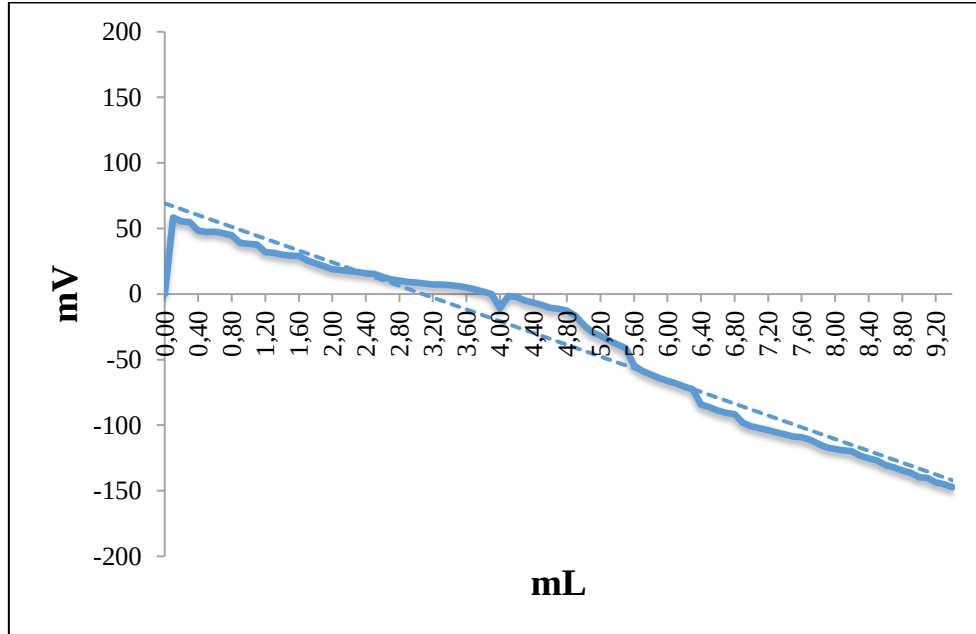


Şekil 4.8. Ham vermikülitin VSM spektrumu

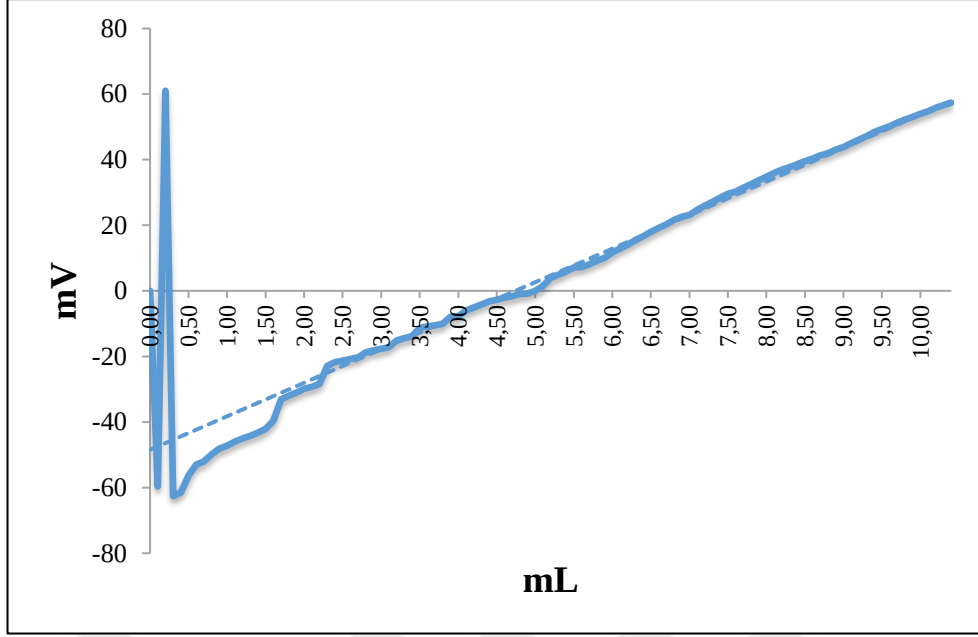
4.2. Vermikülit Mineraline ait Fizikokimyasal Özellikler

4.2.1. Vermikülitin Katyon Değişirme Kapasitesi

Vermikülitin katyon değişirme kapasitesi (KDK), potansiyometrik yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar sırası ile Şekil 4.9. ve 4.10.'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Vermikülit minerali için baryum asetat süzüntüsü kullanılarak elde edilen katyon değişirme grafiği



Şekil 4.10. Vermikülit minerali için baryum asetat kör kullanılarak elde edilen katyon değişirme grafiği

Grafikler dikkatli incelendiğinde Şekil 4.9. ve 4.10.'da oluşan eğrilerin düzlemsel şekilde kesilip tepe noktalarının tam ortasından x eksenine çizilen dikmeler sonucunda Şekil 4.9. için sarfiyat değerinin 4.6 mL ve Şekil 4.10. için sarfiyat değerinin 2.5 mL olduğu belirlendi. Buna göre hesaplamalar aşağıda verilen şekilde Faithfull'un ifade ettiği yöntemle göre [221] gerçekleştirilmiştir.

$$[y \times 0,01] \times 10^{-3} = y \times 10^{-5} \text{ mol monovalent iyon}$$

$$y = \text{potansiyometrik titrasyonla belirlenen sarfiyat (mL)}$$

$$0,01 = \text{NaOH veya HCl normalitesi}$$

$$KDK = 230 - 25 = 205 \text{ meq/100 g. olarak tespit edildi.}$$

Vermikülitin katyon değişirme kapasitesi literatürdeki kaynaklarda genellikle 40-250 meq/100 g olarak verilmiştir [222].

4.2.2 Vermikülitin Yoğunluğu

Piknometre (Pm) kullanılarak vermikülitin yoğunluğunun tayini gerçekleştirilmiş ve sonuçlar sırası ile Tablo 4.2. ve 4.3.de verilmiştir.

Tablo 4.2. Vermikülitin yoğunluğunun tayini için yapılan miktar hesaplamaları

Boş kap (g)	%4 mineral + kap (g)	%15 mineral + kap (g)	%4 mineral (g)	%15 mineral (g)
0,4329	0,9797	-	0,5468	-
0,4317	0,9129	-	0,4812	-
0,3986	-	1,1884	-	0,7898
0,4002	-	1,2646	-	0,8644

Tablo 4.3. Vermikülitin yoğunluğunun hesaplanmasına ilişkin sonuçlar

Boş Pm (g)	Su dolu Pm (g)	Pm hacmi (mL)	Pm + mineral (g)	Pm + mineral+ su (g)	Mineral hacmi (mL)	Mineral yoğunluğu (g/mL)
17,1887	43,2760	26,0873	17,6746	43,3040	0,4579	1,1941
17,0295	43,3370	26,3075	17,5280	43,5350	0,3005	0,6244
17,0866	43,0700	25,9834	17,8147	43,5220	0,2761	2,8600
16,9982	43,0630	26,6318	17,9485	43,6560	0,9243	0,9352

Yoğunluk hesabı:

Piknometre hacmi = Su dolu piknometre – Boş piknometre

Su hacmi = [İçerisinde mineral ve ağzına kadar su bulunan piknometre] –
[İçerisinde yalnızca mineral bulunan piknometre]

Mineral hacmi = Piknometre hacmi – Su hacmi

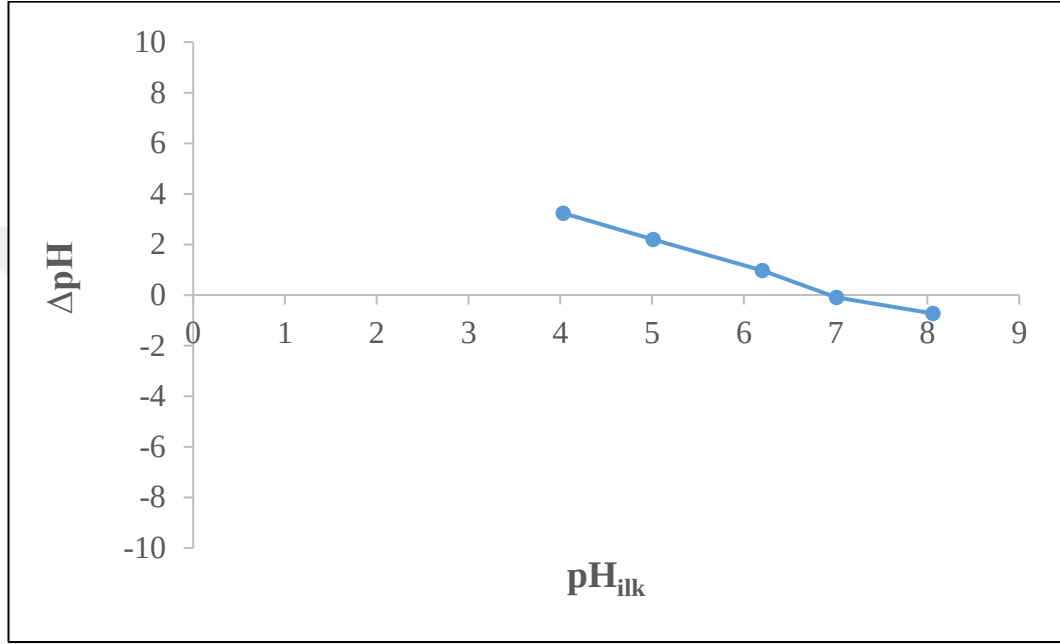
Mineral yoğunluğu = Mineral kütlesi / Mineral Hacmi

%4 safsızlık içeren vermikülit için ortalama $d = 0,909 \text{ g/mL} = 0,909 \text{ g/cm}^3$

%15 safsızlık içeren vermikülit için ortalama $d = 1,897 \text{ g/mL} = 1,897 \text{ g/cm}^3$ olarak bulunmuştur. Mevcut doktora tezinde yapılan bütün deneylerde %4 safsızlık içeren vermikülit mineral numunesi kullanılmıştır.

4.2.3. Vermikülitin İzoelektronik Noktası

0,01 M KNO₃ çözeltileri kullanılarak farklı pH'larda yapılan denemeler sonucunda elde edilen verileri gösteren grafik Şekil 4.11'de verilmiştir. Buna göre grafiğin x eksenini kestiği nokta olan 7,01 vermikülitin izoelektronik noktası olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.11. Vermikülitin izoelektronik noktasının belirlenmesi

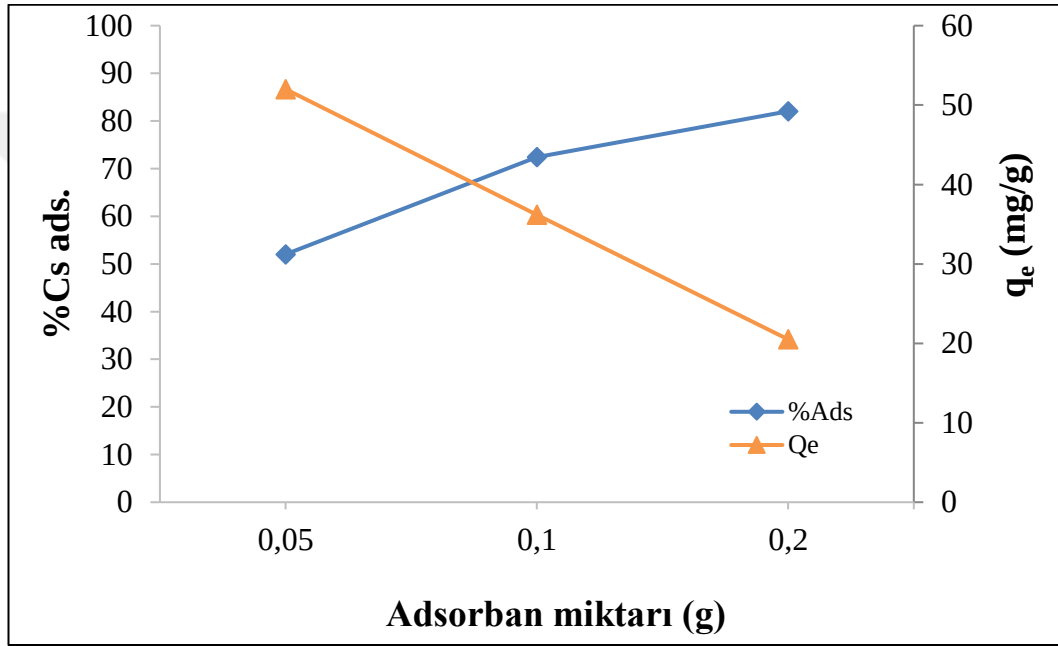
4.3. Ham Vermikülit için Optimizasyon Çalışmaları

4.3.1. Adsorban Miktarının Etkisi

0,05; 0,1 ve 0,2 g vermikülit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyonuna ilişkin sonuçlar sırasıyla Tablo 4.4. ve Şekil 4.12.'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en yüksek adsorpsiyon veriminin 0,2 g vermikülit ile sağlandığı gözlenmiştir. Bu bağlamda optimum adsorban miktarı 0,2 g vermikülit şeklinde bulunmuştur.

Tablo 4.4. Ham vermikülit için adsorban miktarının etkisine ilişkin sonuçlar (Cs kons.: 200 mg/L , pH: 6, çözelti hacmi: 25 mL, banyo sıcaklığı: 25°C, çalkalama süresi: 4 saat)

Adsorban miktarı (g)	V/m (mL/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	%Cs adsorpsiyon
0,05	500	95,97	52,01	52,01
0,1	250	55,23	36,19	72,38
0,2	125	35,94	20,50	82,03



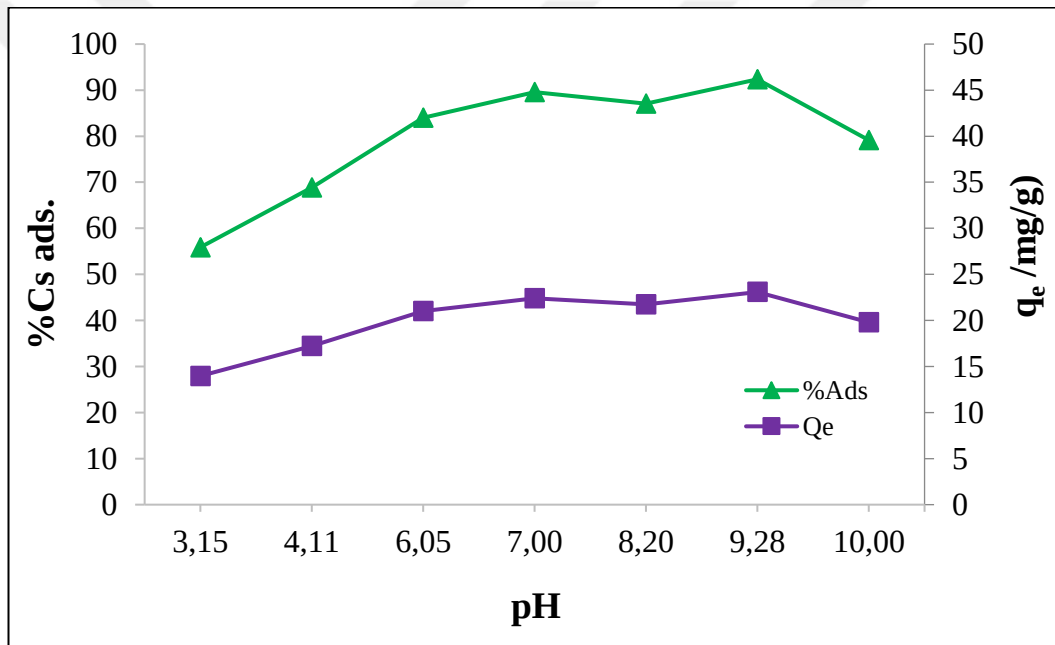
Şekil 4.12. Sezyumun ham vermikülitte adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi

4.3.2. Çözelti pH'ının Etkisi

Değişik çözelti pH'larının Cs adsorpsiyonuna olan etkisinin belirlenebilmesi için adsorpsiyonun gerçekleştiği çözelti ortamının pH değerleri sırasıyla 3, 4, 6, 7, 8, 9 ve 10'a ayarlanmış ve sonuçlar incelenmiştir. Bu çalışmaya ilişkin sonuçlar sırasıyla Tablo 4.5. ve Şekil 4.13.'de verilmiştir.

Tablo 4.5. Ham vermikülit için pH'ın etkisine ilişkin sonuçlar(m_{vermi} : 0,2 g, Cs kons.: 200 mg/L, çözelti hacmi: 25 mL, banyo sıcaklığı: 25°C, çalkalama süresi: 5 saat)

Çözelti pH	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	%Cs adsorpsiyon
3	88,24	13,97	55,88
4	62,27	17,21	68,86
6	31,94	21	84,03
7	20,87	22,39	89,56
8	25,94	21,75	87,03
9	15,29	23,08	92,35
10	41,76	19,78	79,12



Şekil 4.13. Sezyumun ham vermikülitte adsorpsiyonunda çözelti pH'ının etkisi

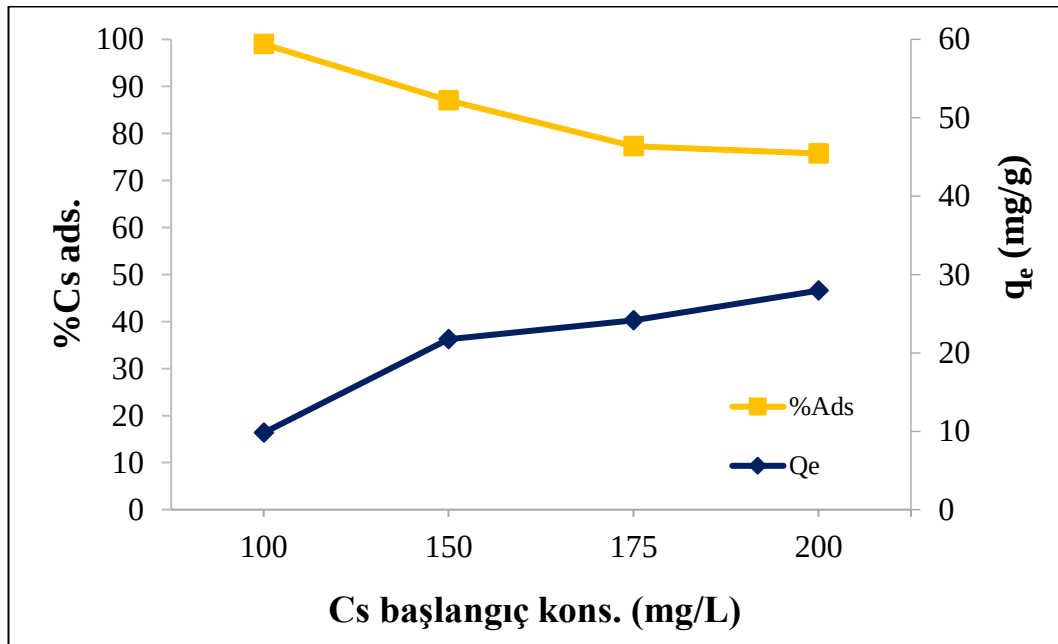
Vermikülit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon denemelerinde farklı çözelti pH'larının adsorpsiyon prosesine olan etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmanın sonuçları incelendiğinde en yüksek Cs tutulumunun gerçekleştiği pH'ların sırasıyla 22,39; 21,75 ve 23,08 mg/g tutulum değerleri ile pH 7, 8 ve 9'da elde edildiği görülmektedir. Bu bağlamda vermikülit minerali ile uygulanan Cs adsorpsiyonunda optimum pH değerinin 8 olduğu belirlenmiş ve bundan sonraki aşamadaki denemelerde çözelti pH'ları 8 olacak şekilde ayarlanarak çalışmalara devam edilmiştir.

4.3.3. Cs Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Cs başlangıç konsantrasyonu da adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Bu bağlamda değişik tür ve özelliklerdeki adsorpsiyon izotermelerinin çizilerek yorumlanması ve adsorpsiyonun fizikokimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla değişik Cs başlangıç konsantrasyonlarında denemeler yapılarak sonuçlar incelenmiştir. Sırasıyla 100, 200, 250, 300 mg/L Cs başlangıç konsantrasyonları ile gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon denemelerine ilişkin sonuçlar Tablo 4.6. ve Şekil 4.14.'de verilmiştir.

Tablo 4.6. Ham vermikülit için Cs başlangıç konsantrasyonunun etkisine ilişkin sonuçlar (m_{vermi} : 0,2 g, pH: 8, çözelti hacmi: 25 mL, banyo sıcaklığı: 25°C, çalkalama süresi: 5 saat)

Cs başlangıç kons, C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	%Cs adsorpsiyon
100	2	9,8	99
200	25,94	21,75	87,03
250	56,80	24,15	77,28
300	76,38	27,95	74,54



Şekil 4.14. Sezyumun ham vermikülitte adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Sonuçlar incelendiğinde deneysel maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerinin $Q_{\text{deneysel}} = 21,75 \text{ mg/g}$, maksimum Cs adsorpsiyon değerinin ise %87,03 olduğu görülmektedir. Bu değerler 200 mg/L Cs başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon denemesi sonucunda elde edilmiş, bu nedenle de optimum Cs başlangıç konsantrasyonu 200 mg/L olarak kabul edilmiştir.

Şekil 4.14’de 100 mg/L Cs başlangıç konsantrasyonu için elde edilen değer ilk 6 aylık dönemde gerçekleştirilen denemelerin sonucunda elde edilen değerdir ve bu aşamada gerçekleştirilen sonuçlarla kıyaslanabilmesi amacıyla verilere eklenmiştir.

4.3.4. Çalkalama Süresinin Etkisi

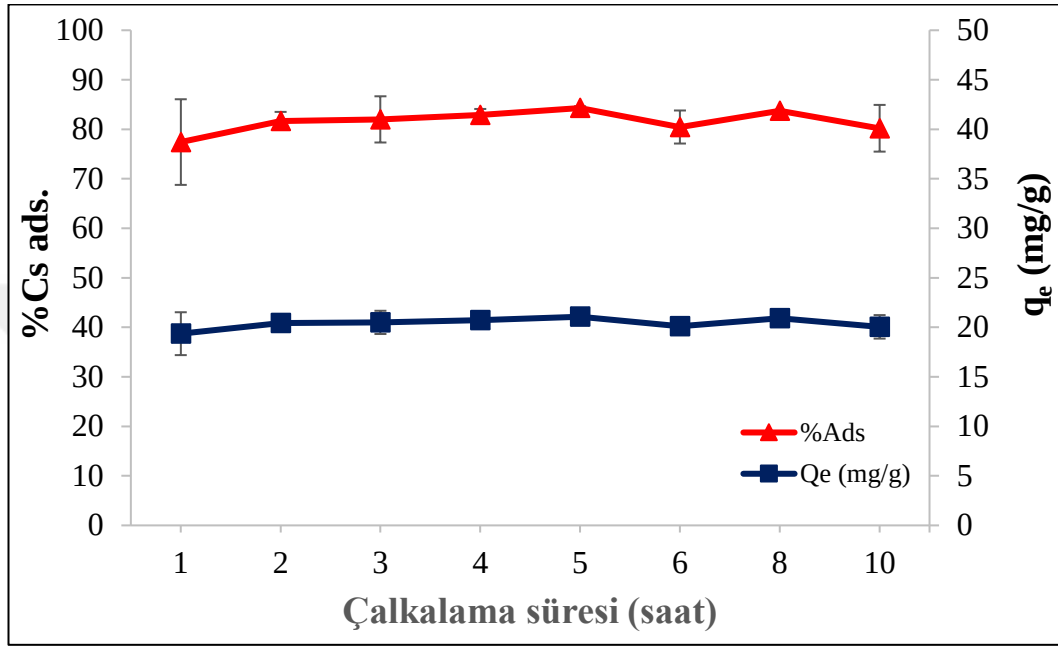
Kinetik modellemelerin yapılabilmesi ve farklı çalkalama sürelerinin Cs adsorpsiyonuna olan etkisinin incelenebilmesi için vermikülit minerali kullanılarak sırasıyla 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 ve 10 saat süre aralıklarında adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmayla ilgili sonuçlar sırasıyla Tablo 4.7. ve Şekil 4.15.’de verilmiştir.

Tablo 4.7. Ham vermikülit için çalkalama süresinin etkisine ilişkin sonuçlar (m_{vermi} : 0,2 g, Cs kons.: 200 mg/L , pH: 8, çözelti hacmi: 25 mL, banyo sıcaklığı: 25°C)

Çalkalama süresi (saat)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	%Cs adsorpsiyon
1	57,40	19,36	77,42
2	39,07	20,42	81,69
3	42,57	20,50	82,00
4	35,94	20,72	82,69
5	31,94	21,07	84,29
6	43,81	20,12	80,46
8	32,46	20,93	83,72
10	46,26	20,05	80,21

Sonuçlar incelendiğinde farklı çalkalama süre aralıklarında vermikülitte adsorplanan Cs konsantrasyonunda çok büyük farklar olmadığı, değerlerin birbirlerine yakın olduğu gözlenmiştir. Bu bağlamda sırası ile 5 saat ve 8 saatlik çalkalama süreleri

sonunda dengede adsorplanan Cs miktarları olan $q_e = 21,07$ ve $20,93$ mg/g değerlerinin birbirlerine çok yakın değerler olması göz önünde bulundurularak, ham vermikülit için farklı çalkalama sürelerinin Cs adsorpsiyonuna olan etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda çalkalama süresinin 5 saat olduğu sonucuna varılmış ve bundan sonraki aşamalarda 5 saatlik çalkalama süreleri kullanılarak denemelere devam edilmiştir.



Şekil 4.15. Sezyumun ham vermikülitte adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi

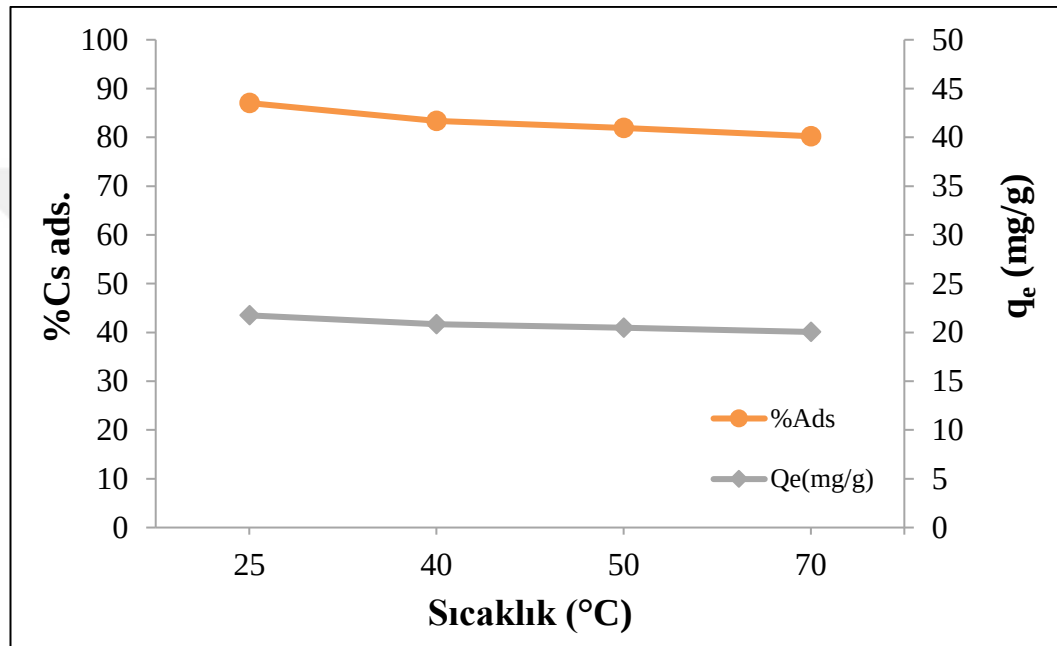
4.3.5. Sıcaklığın Etkisi

Şüphesiz ki sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen en önemli niteliklerden biridir. Bu bağlamda ham vermikülit ile gerçekleştirilen Cs adsorpsiyonu denemelerinde sıcaklığın etkisinin incelenip yorumlanabilmesi için sırasıyla 25, 40, 50 ve 70°C banyo sıcaklıklarında denemeler gerçekleştirilerek sonuçlar yorumlanmıştır. İlgili denemeye ilişkin sonuçlar sırasıyla Tablo 4.8. ve Şekil 4.16.'da verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde elde edilen Cs adsorpsiyon verimlerinin ve dengede gram başına adsorplanan mg Cs değerlerinin (q_e) birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmüştür. 25°C'den itibaren adsorpsiyon veriminin az da olsa düşmeye başladığının görülmesi ham vermikülit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon prosesinin ekzotermik karakterli olduğunun göstergesidir.

Tablo 4.8. Ham vermikülit için sıcaklığın etkisine ilişkin sonuçlar ($m_{\text{vermi}} : 0,2 \text{ g}$, Cs kons.: 200 mg/L , pH: 8, çözelti hacmi: 25 mL , çalkalama süresi: 5 saat)

Banyo sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	%Cs adsorpsiyon
25	25,94	21,75	87,03
40	33,24	20,84	83,38
50	36,21	20,47	81,89
70	39,54	20,05	80,23



Şekil 4.16. Sezyumun ham vermikülitte adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

4.4. Ham Vermikülit için İzoterm Modellemeleri

Vermikülit kullanılarak gerçekleştirilen Cs sorpsiyon çalışmalarında elde edilen veriler kullanılarak sırasıyla Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izotermi çizilmiş ve sonuçlar bilimsel ölçütlerde yorumlanarak adsorpsiyon prosesinin fizikokimyasal karakteri tespit edilmiştir.

4.4.1. Langmuir İzotermi

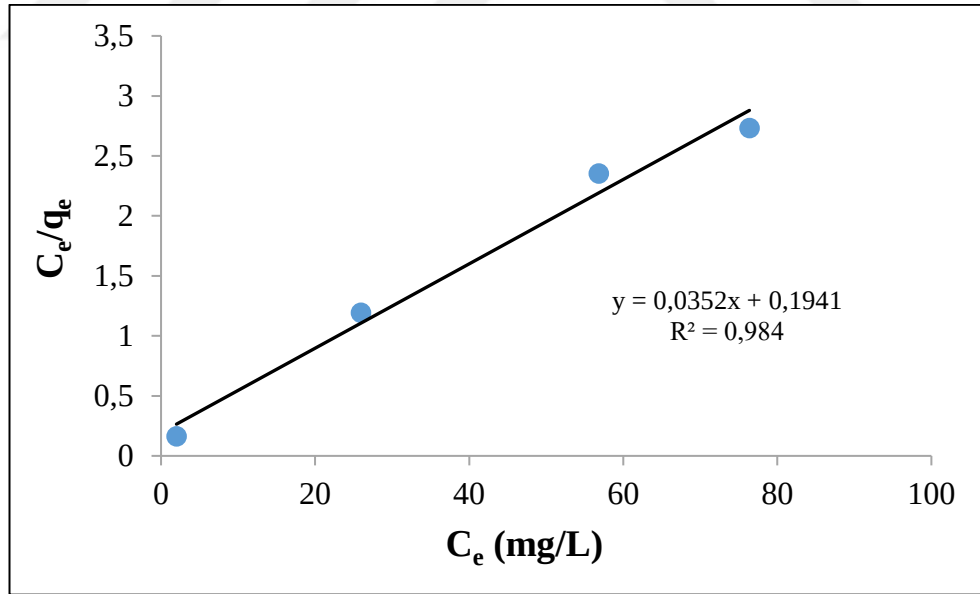
Langmuir izotermine ilişkin sonuçlar sırasıyla Tablo 4.9. ve Şekil 4.17.'de verilmiştir. Tablo 4.9.'da verilen R_L değeri olan 0,027 değerinin 0 ile 1 arasında bir değer olması ve Langmuir izotermi için R^2 değerinin 0,98 olarak bulunması,

vermikülit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine uyan bir nitelikte olduğunu göstermektedir.

Dolayısıyla vermikülit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon prosesinin tek tabakada gerçekleştiği ve kimyasal bir adsorpsiyonun meydana geldiği söylenebilir. Ayrıca tek tabaka kapasitesi yani maksimum adsorpsiyon kapasitesini (teorik izoterm doygunluk kapasitesi) veren $q_{\max}$ değeri 28,41 mg/g olarak bulunmuştur.

Tablo 4.9. Ham vermikülit için Langmuir izotermine ilişkin sonuçlar

Cs başlangıç kons. (C_0 , mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2
100	2	12,25	0,2040	28,41	0,1813	0,0268	0,9840
200	25,94	21,75	1,1926				
250	56,80	24,15	2,3519				
300	76,38	27,95	2,7327				



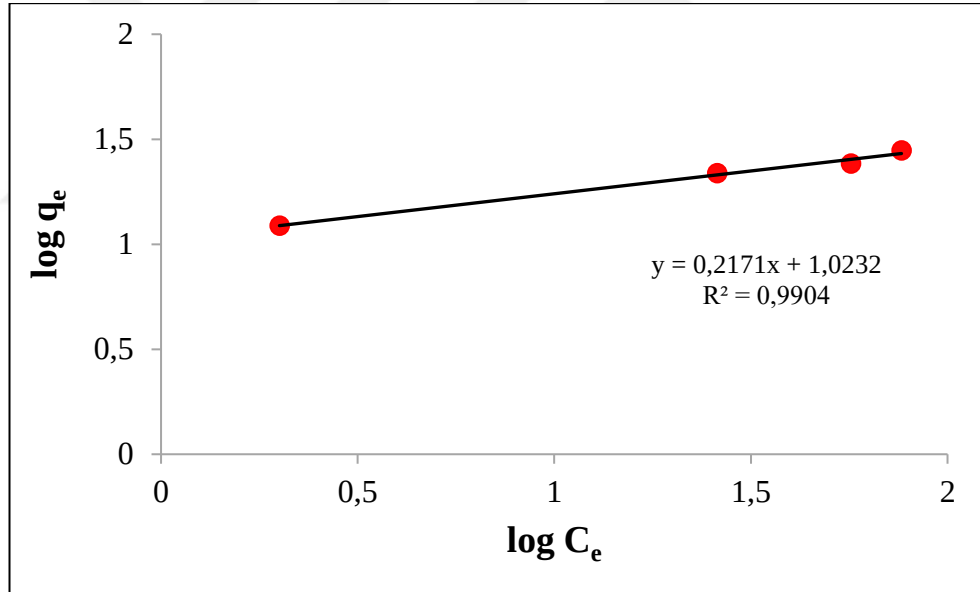
Şekil 4.17. Ham vermikülit için Langmuir izotermi

4.4.2. Freundlich İzotermi

Bu aşamada deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin Freundlich izoterm modeli ile uyumluluğu araştırılmıştır. Çalışmanın sonuçları sırasıyla Tablo 4.10. ve Şekil 4.18.'de verilmiştir.

Tablo 4.10. Ham vermikülit için Freundlich izotermine ilişkin sonuçlar

Cs başlangıç kons. (C_0 , mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	K_f (L/g)	n	$1/n$	R^2
100	2	12,25	10,55	4,6062	0,2171	0,9904
200	25,94	21,75				
250	56,80	24,15				
300	76,38	27,95				



Şekil 4.18. Ham vermikülit için Freundlich izotermi

Tablo 4.10.'da verilen $1/n$ değeri olan heterojenite faktörü 0,2171, 0 ile 1 aralığında bir değer olduğundan ve 0'a yakın bir biçimde bulunduğundan vermikülit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyonunda kimyasal adsorpsiyonun yanında, fiziksel adsorpsiyonun da bir rolü olduğunu ve adsorpsiyonun heterojen bir tabakada oluşma olasılığının var olduğunu ifade etmektedir. Langmuir izotermi ile

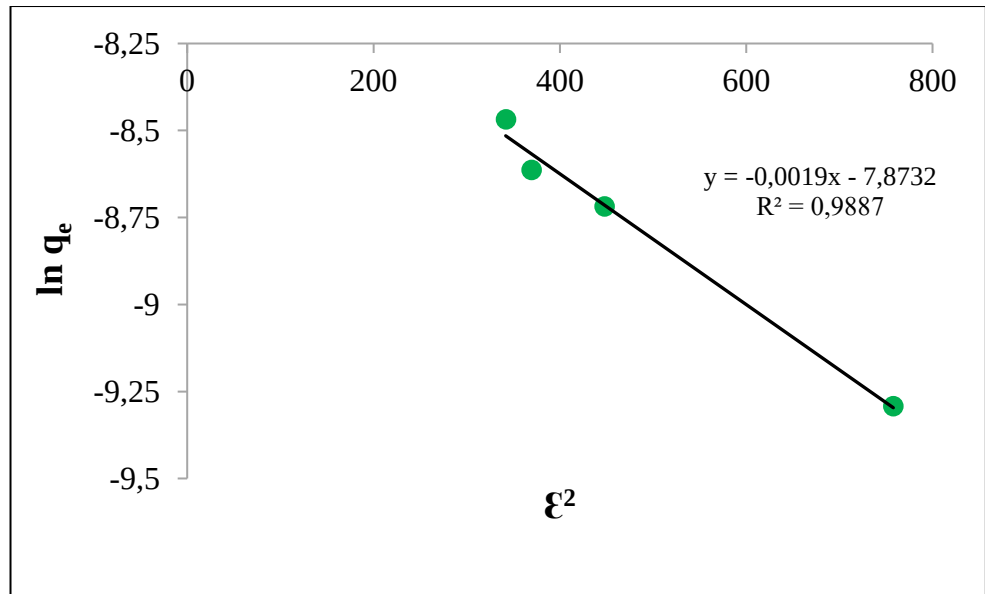
kıyaslandığında bu izoterm modeli için bulunan R^2 değeri olan 0,9904, Langmuir’de bulunan R^2 değerine göre (0,9840) biraz daha yüksektir.

4.4.3. D-R İzotermi

Elde edilen verilerin D-R izoterm modeline uyarlanması ile bulunan sonuçlar sırasıyla Tablo 4.11. ve Şekil 4.19’da verilmiştir.

Tablo 4.11. Ham vermikülit için D-R izotermine ilişkin sonuçlar

Cs başlangıç kons. (C ₀ , mg/L)	C _e (mol/L)	q _e (mol/g)	K _{DR} (mol ² /kJ ²)	q _{max} (mg/g)	E (kJ/mol)	R ²
100	1,5 x 10 ⁻⁵	9,21 x 10 ⁻⁵	0,002	50,70	16,23	0,9887
200	1,95 x 10 ⁻⁴	1,64 x 10 ⁻⁴				
250	4,27 x 10 ⁻⁴	1,82 x 10 ⁻⁴				
300	5,74 x 10 ⁻⁴	2,1 x 10 ⁻⁴				



Şekil 4.19. Ham vermikülit için D-R izotermi

Tablo 4.11. ve Şekil 4.19.’daki değerleri incelendiğinde ortalama adsorpsiyon enerjisi olan ve 16,23 kJ/mol olarak bulunan E değeri, 8 kJ/mol’dan yüksek bir değer

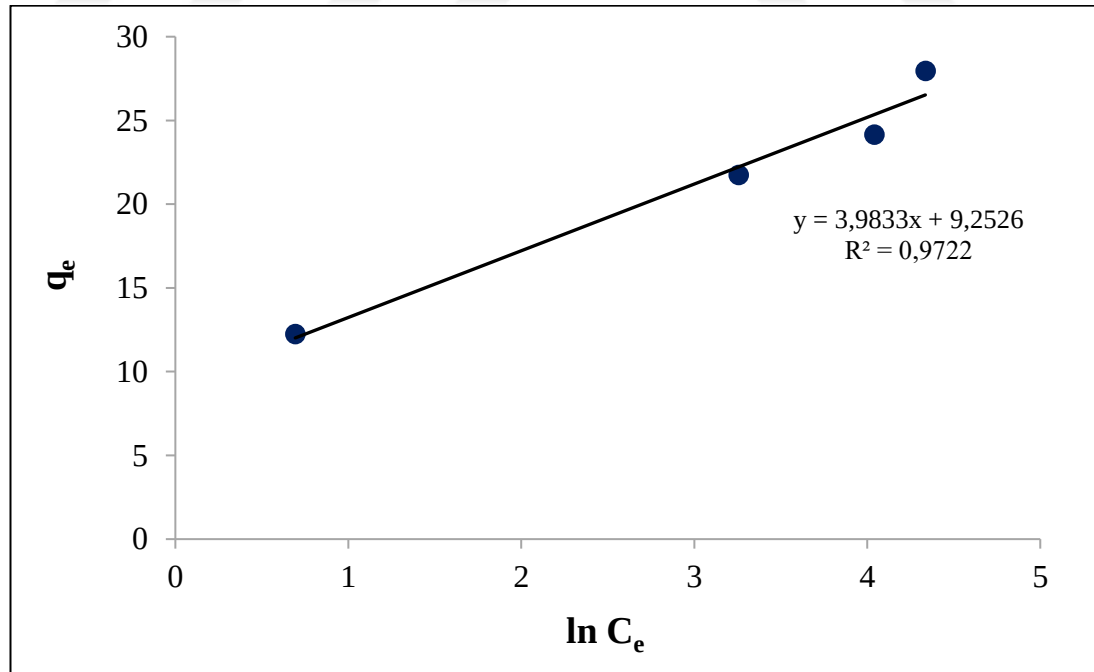
olduğu için Cs adsorpsiyonunda kimyasal bir adsorpsiyonun gerçekleştiği anlaşılmaktadır [133]. Şekil 4.19.'da oluşturulan D-R izotermine R^2 değeri 0,9887 şeklinde bulunmuş olup doğrusallık derecesi iyi bir grafikdir. Sonuç itibari ile elde edilen veriler Cs adsorpsiyonunun D-R izotermi ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

4.4.4. Temkin İzotermi

Elde edilen deneysel veriler Temkin izotermine uygulandığında bulunan sonuçlar sırasıyla Tablo 4.12. ve Şekil 4.20'de verilmiştir.

Tablo 4.12. Ham vermikülit için Temkin izotermine ilişkin sonuçlar

Cs başlangıç kons. (C_0 , mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	B	b (j/mol)	A (L/g)	R^2
100	2	12,25	3,9833	621,98	10,20	0,9722
200	25,94	21,75				
250	56,80	24,15				
300	76,38	27,95				



Şekil 4.20. Ham vermikülit için Temkin izotermi

Tablo 4.12.’deki sonuçlar incelendiğinde, adsorpsiyon ısısına yani adsorpsiyon enerjisine bağlı olan Temkin sabiti değerinin $621,98 \text{ J/mol} = 0,622 \text{ kJ/mol}$, maksimum bağ enerjisine bağlı olan denge sabiti A değerinin ise $10,2 \text{ L/g}$ olarak hesaplandığı görülmüştür. Şekil 4.20.’de elde edilen izotermin R^2 değeri (0,9722); Langmuir (0,9840), Freundlich (0,9904) ve D-R (0,9885) izotermelerinin R^2 değerlerine göre daha düşüktür.

4.5. Ham Vermikülit için Kinetik Modellemeler

Farklı çalkalama süreleri ve C_s başlangıç konsantrasyonları uygulanarak gerçekleştirilen denemelerin sonucunda alınan veriler ile sırasıyla Yalancı 1. ve 2. Dereceden kinetik model, Elovich kinetik model ve Weber-Morris (intrapartiküler difüzyon modeli) kinetik modelleri oluşturulmuştur.

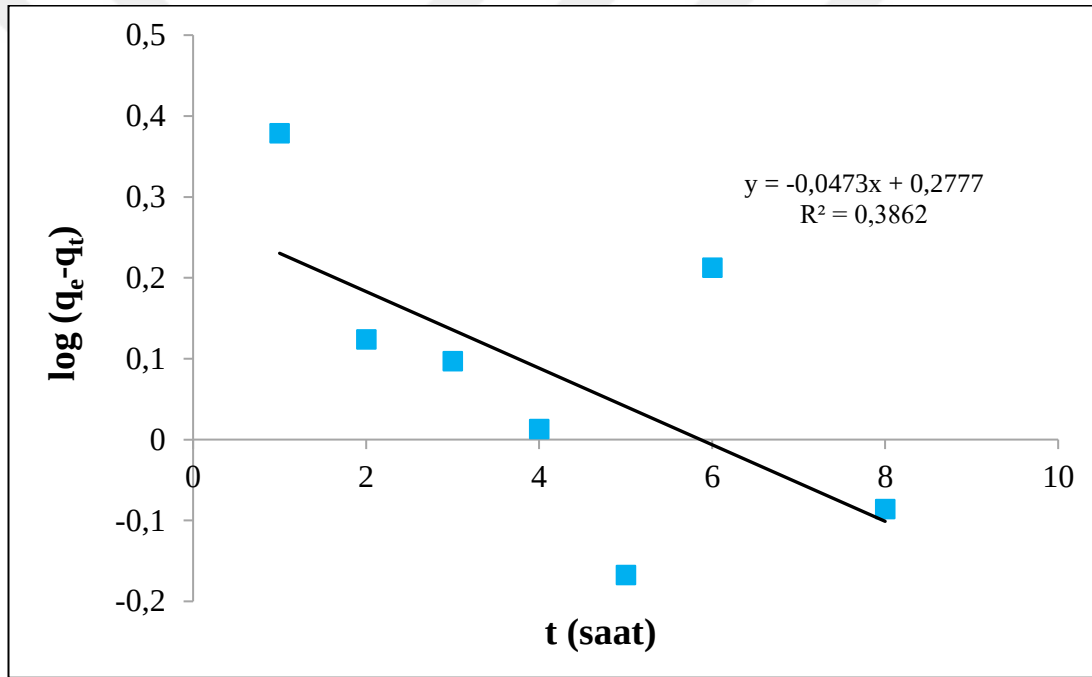
İlgili kinetik modellemeler oluşturulurken optimum C_s başlangıç konsantrasyonu için yapılan denemelerin sonucunda elde edilen dengede maksimum adsorplanan C_s konsantrasyonu olan $q_e = 21,75 \text{ mg/g}$ değeri kullanılmıştır (200 mg/L C_s için). 10 saatlik çalkalama süresi sonunda elde edilen $q_e = 20,05 \text{ mg/g}$ değeri, 5 saatlik bir çalkalamaya ek olarak ikinci defa ayrı bir deneysel prosedür şeklinde uygulandığı ve diğer verilerle uyumsuzluk yarattığı için kinetik modellerin oluşturulması aşamasına dahil edilmemiştir.

4.5.1. Yalancı 1. Dereceden Kinetik Model

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin Yalancı 1. Dereceden kinetik modele uygulanması sonucunda elde edilen veriler sırasıyla Tablo 4.13. ve Şekil 4.21.’de verilmiştir.

Tablo 4.13. Ham vermikülit için yalancı 1. dereceden kinetik modele ilişkin sonuçlar

q_t (mg/g)	t (saat)	q_e (mg/g) Deneyssel	q_e (mg/g) Teorik	R^2
19,36	1	21,75	1,8954	0,3862
20,42	2			
20,50	3			
20,72	4			
21,07	5			
20,12	6			
20,93	8			



Şekil 4.21. Ham vermikülite ait yalancı 1. dereceden hız modeli

Grafiğe bakıldığında $y = -0,0473x + 0,2777$ denklemi ortaya çıkmıştır. Buna göre Yalancı 1. Dereceden kinetik model ifadesine göre grafiğin eğimi $m = -k/2,303$ ise $-0,0473 = -k/2,303$ 'den $k = 0,1089 \text{ saat}^{-1}$ ve grafiğin kesim noktası $n = 0,2777$ ise $\log q_e = 0,2777$ ise $q_e = 1,8954 \text{ mg/g}$ (teorik) olarak hesaplanmıştır.

Denemeler sonucunda elde edilen deneyssel q_e değeri olan $21,75 \text{ mg/g}$ değeri ile verilerin Yalancı 1. Dereceden kinetik modele uygulanması sonucunda elde edilen teorik q_e değeri $1,8954 \text{ mg/g}$ değerinin birbirlerine oldukça uzak değerleri olması ve

Şekil 4.21'deki grafikte R^2 değerinin 0,3862 şeklinde bulunması mevcut çalışmada uygulanan adsorpsiyon prosesinin Yalancı 1. Derece kinetik model ile uyumsuz olduğunu göstermektedir.

4.5.2. Yalancı 2. Dereceden Kinetik Model

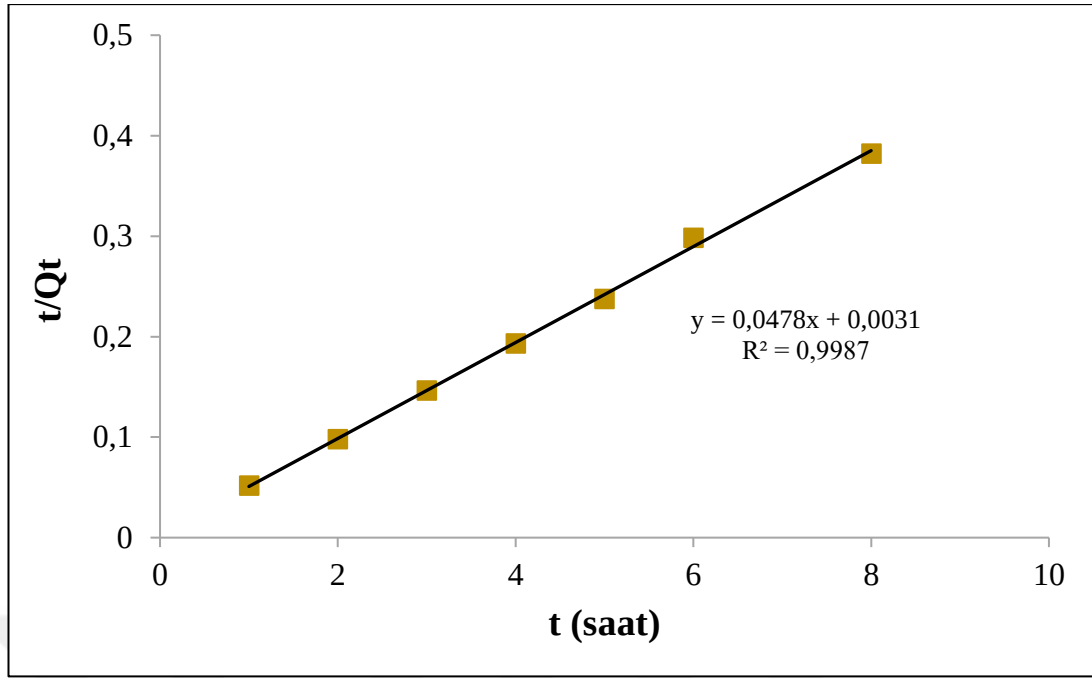
Deneyisel çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin Yalancı 2. Dereceden kinetik modele uygulanması sonucunda elde edilen veriler sırasıyla Tablo 4.14. ve Şekil 4.22.'de verilmiştir.

Tablo 4.14. Ham vermikülit için yalancı 2. dereceden kinetik modele ilişkin sonuçlar

q_t (mg/g)	t (saat)	q_e (mg/g) Deneyisel	q_e (mg/g) Teorik	R^2
19,36	1	21,75	20,92	0,9992
20,42	2			
20,50	3			
20,72	4			
21,07	5			
20,12	6			
20,93	8			

Grafiğe bakıldığında $y = 0,0478x + 0,0031$ denklemi ortaya çıkmıştır. Buna göre Yalancı 2. Dereceden kinetik model ifadesine grafiğin eğimi $m = 0,0478$ ise $1/q_e = 0,0478$ ise $q_e = 20,92$ mg/g (teorik) ve grafiğin kesim noktası $n = 0,0031$ ise $n = 1/k_2 \times q_e^2$ ise $0,0031 = 1/k_2 \times 20,92^2$, $0,0031 = 1/k_2 \times 437,67$ ise $k_2 \times 437,67 = 322,58$ ise $k_2 = 0,7370$ g/mg.saat olarak hesaplanmıştır.

Denemeler sonucunda elde edilen deneyisel q_e değeri olan 21,75 mg/g değeri ile verilerin Yalancı 2. Dereceden kinetik modele uygulanması sonucunda elde edilen teorik q_e değeri 20,92 mg/g değerinin birbirlerine yakın değerleri olması ve Şekil 4.22'deki grafikte R^2 değerinin 0,9987 şeklinde bulunması mevcut çalışmada uygulanan adsorpsiyon prosesinin Yalancı 2. Derece kinetik model ile uyumlu olduğunu göstermektedir.



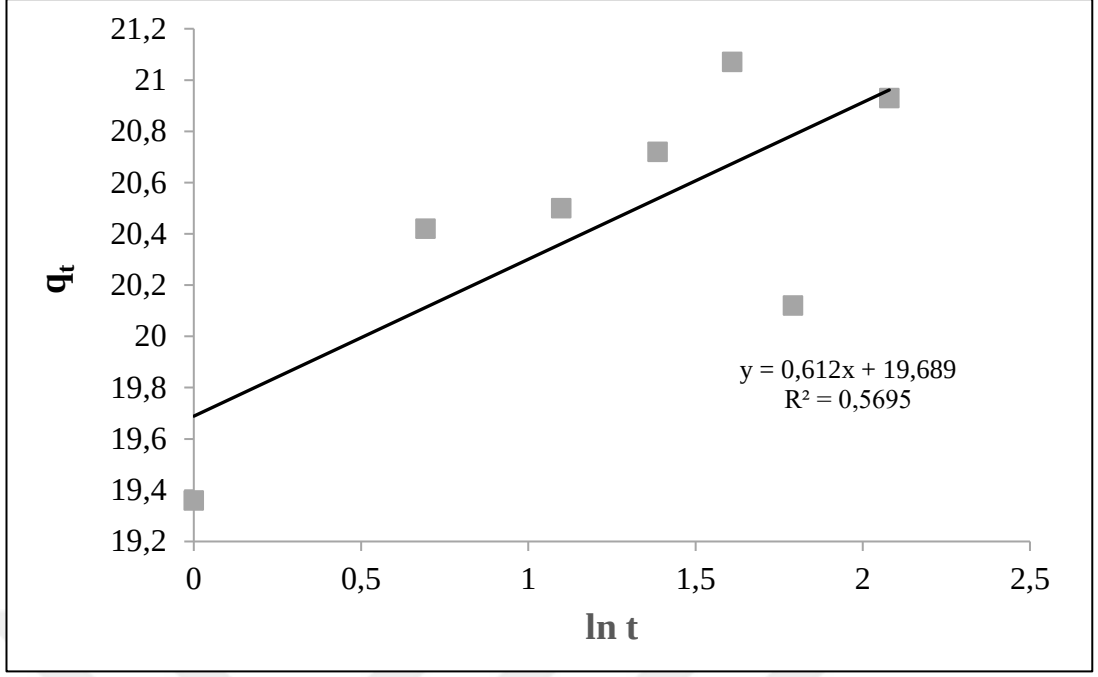
Şekil 4.22. Ham vermikülite ait yalancı 2. dereceden hız modeli

4.5.3. Elovich Kinetik Modeli

Deneyssel çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin Elovich kinetik modeline uygulanması sonucunda elde edilen veriler sırasıyla Tablo 4.15. ve Şekil 4.23.'de verilmiştir.

Tablo 4.15. Ham vermikülit için Elovich kinetik modeline ilişkin sonuçlar

q_t (mg/g)	$\ln t$	t (saat)	α	β	R^2
19,36	0	1	19,689	0,612	0,5695
20,42	0,6931	2			
20,50	1,0986	3			
20,72	1,3862	4			
21,07	1,6094	5			
20,12	1,7917	6			
20,93	2,0794	8			



Şekil 4.23. Ham vermikülite ait Elovich hız modeli

$$q_t = \alpha + \beta \ln t \quad (4.1.)$$

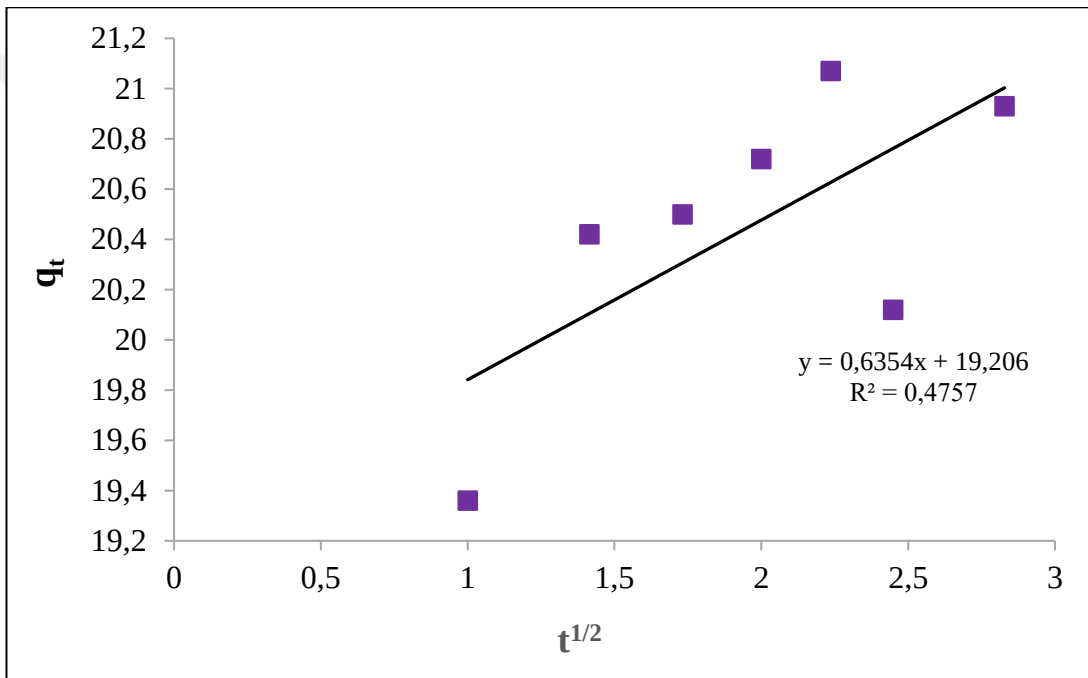
Grafiğe bakıldığında Eşitlik 4.1.'de verilen Elovich kinetik model ifadesine göre, $y = 0,612x + 19,689$ denklemi ortaya çıkmıştır. Grafiğin eğimi: $\beta = 0,612$ ve grafiğin kesim noktası: $\alpha = 19,689$ şeklinde bulunmuştur.

4.5.4. İntrapartiküler Difüzyon Kinetik Model (Weber-Morris Modeli)

Deneyssel çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin Weber-Morris kinetik modeline uygulanması sonucunda elde edilen veriler sırasıyla Tablo 4.16. ve Şekil 4.24.'de verilmiştir.

Tablo 4.16. Ham vermikülit için partikül içi difüzyon kinetik modele ilişkin sonuçlar

q_t (mg/g)	t (saat)	$t^{1/2}$	K_{ipd}	C	R^2
19,36	1	1	0,6354	19,206	0,4757
20,42	2	1,4142			
20,50	3	1,7320			
20,72	4	2			
21,07	5	2,2360			
20,12	6	2,4494			
20,93	8	2,8284			

**Şekil 4.24.** Ham vermikülite ait partikül içi difüzyon hız modeli

Buna göre Weber-Morris partikül içi difüzyon kinetik model ifadesine göre grafiğin denklemi: $y = 0,6354x + 19,206$, grafiğin eğimi: $K_{ipd} = 0,6354$ ve grafiğin kesim noktası: $C = 19,206$ olarak hesaplanmıştır.

Eğer q_t 'ye karşı $t_{1/2}$ grafiği çizildiğinde oluşan doğrusal grafik orjinden geçerse, intrapartiküler difüzyon basamağının adsorpsiyonun hız belirleme basamağı olduğu kabul edilir. Film difüzyonu da burada etkili ise, bu durumda kesişim noktası olan C ; pozitif değerler alır [223]. Şekil 4.24.'deki grafik incelendiğinde, grafiğin kesim noktası olan C değerinin çok yüksek çıkması ve R^2 değerinin (0,4757) şeklinde

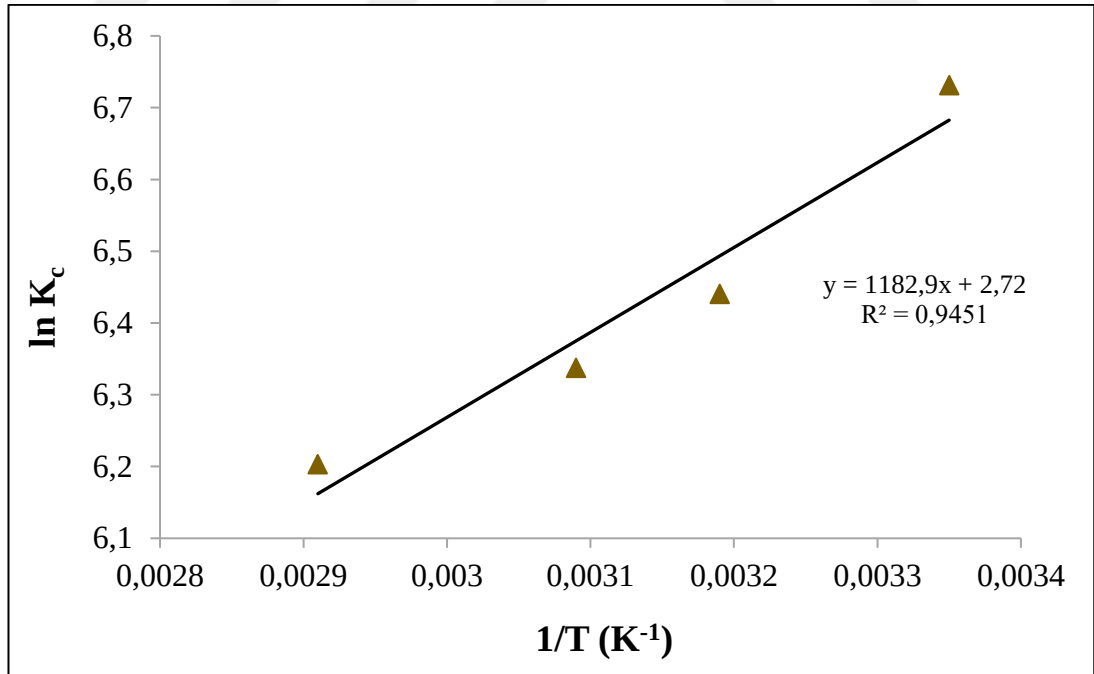
bulunması (grafikğin doğrusal olmaması), Cs'un vermikülit ile adsorpsiyonunda film difüzyonunun etkisinin olduğunu göstermektedir (dış difüzyon).

4.6. Ham Vermikülit için Termodinamik Parametreler

Farklı banyo sıcaklıklarının Cs adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi denemelerinden elde edilen sonuçlardan uyarlanan termodinamik hesaplamalara ilişkin sonuçlar sırasıyla Tablo 4.17, 4.18. ve Şekil 4.25’de verilmiştir.

Tablo 4.17. Ham vermikülit için Van’t Hoff eşitliğine ilişkin sonuçlar

T (°C)	T (°K)	1/T (°K ⁻¹)	K _c = q _e /C _e (mL/g)	ln K _c	R ²
25	298	0,00335	838,4	6,7315	0,9451
40	313	0,00319	626,9	6,4407	
50	323	0,00309	565,4	6,3375	
70	343	0,00291	494,5	6,2035	



Şekil 4.25. Ham vermikülit için Van’t Hoff grafiği

Van't Hoff eşitliğine göre grafikten elde edilen $y = mx + n$ doğrusal denklemi $y = 1182,9x + 2,72$ şeklindedir. Buna göre, hesaplanan termodinamik nicelikler Tablo 4.18.'de verilmiştir.

Tablo 4.18. Ham vermikülit için hesaplanan termodinamik veriler

T (°K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.°K)
298	-16,67	-9,83	22,61
313	-16,76		
323	-17,02		
343	-17,69		

Termodinamik sonuçlar incelendiğinde; ΔG^0 değerlerinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden oluşma eğiliminin olduğunu (spontan bir adsorpsiyon olduğunu), ΔH^0 değerinin negatif çıkması adsorpsiyonun ekzotermik karakterde olduğunu, ΔS^0 değerinin pozitif çıkması ise Cs'un vermikülit yüzeyinde adsorpsiyonu esnasında sıvı-kat faz arasındaki düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Eğer ΔH değeri;

- ❖ 8 ile 25 kJ/mol aralığında ise adsorpsiyon fizisorpsiyon,
- ❖ 83 ile 830 kJ/mol aralığında ise kemisorpsiyondur [140].

Buna göre Cs adsorpsiyonunda ΔH değerinin -9,83 kJ/mol olarak bulunmuş olması fiziksel bir adsorpsiyon olayının varlığına işaret etmektedir.

4.7. Ham Vermikülit için Desorpsiyon Çalışmaları

0,5 ve 1 M konsantrasyonlardaki $H_2C_2O_4$, NH_4CH_3COO ve HCl çözeltilerinden 10 mL kullanılarak ve 2 saat çalkalama süresi uygulanarak vermikülit yüzeyinde adsorplanan Cs^+ iyonlarının desorplanması ve geri kazanımı için yapılan çalışmanın sonuçları Tablo 4.19.'da verilmiştir.

Tablo 4.19. Ham vermikülit için desorpsiyon çalışmaları (Çözelti hacmi: 10 mL, çalkalama süresi: 2 saat)

Elüsyon çözeltisi	Banyo Sıcaklığı (°C)	C _e (mg/L)	%Cs desorpsiyon
0,5 M H ₂ C ₂ O ₄	25	140,1	35,73
1 M H ₂ C ₂ O ₄		139,4	34,65
0,5 M H ₂ C ₂ O ₄	45	355,3	90,30
1 M H ₂ C ₂ O ₄		355,7	89,06
0,5 M H ₂ C ₂ O ₄	65	1364	> 100
1 M H ₂ C ₂ O ₄		1196	> 100
0,5 M NH ₄ Ac	25	254,3	58,44
1 M NH ₄ Ac		151,9	32,89
0,5 N HCl		339,3	54,38
1 N HCl		501,5	63

Sonuçlar incelendiğinde en yüksek desorpsiyon veriminin sırasıyla %90 ve %89'luk değerlerle, 0,5 ve 1 M H₂C₂O₄ kullanılarak 45°C banyo sıcaklığında gerçekleştirilen denemeler sonucunda elde edildiği gözlenmiştir. 65°C'de gerçekleştirilen çalışmalarda adsorpsiyon sonrasında çözeltilerin renginde sararma gözlemlenmiştir. Bu durum, mineralin yapısından çözeltilere başka iyonların geçmesi ve yüksek sıcaklığın maddenin yapısında bozunmaya neden olması şeklinde yorumlanabilir. Bu nedenle de Cs desorpsiyon yüzdeleri 100'den büyük çıkmış olabilir.

Ayrıca, en yüksek desorpsiyon veriminin 1 N HCl ile sağlandığı gözlenmiştir. Ancak bu prosesle sağlanan %63'lük desorpsiyon (Cs⁺ iyonlarının adsorbandan geri kazanımı) verimi daha önceki aşamada H₂C₂O₄ kullanılarak gerçekleştirilen desorpsiyon verimlerine nazaran oldukça düşüktür (sırasıyla 0,5 ve 1 M H₂C₂O₄, 45°C, 2 saat desorpsiyon). Bu durum H₂C₂O₄ çözeltisinin adsorpsiyon prosesi sonucunda vermikülitin gözeneklerinde ve yüzey tabakasında tutunan Cs⁺ iyonlarının geri kazanımında H₂C₂O₄'in, NH₄CH₃COO ve HCl'e göre daha güçlü ve etkili bir elüsyon ajanı olduğunu göstermektedir.

4.8. Ham Vermikülit için Ortak İyon Çalışmaları

Vermikülit ile gerçekleştirilen ortak iyon çalışmalarının sonuçları Tablo 4.20.'de verilmiştir.

Tablo 4.20. Ham vermikülit için ortak iyon çalışmasına ilişkin sonuçlar (Deneysel koşullar: 0,2 g, 200 mg/L Cs, pH 8, 25 mL, 25°C, 4 saat)

K kons. (mg/L)	Cs, C _e (mg/L)	Cs, q _e (mg/g)	K, C _e (mg/L)	K, q _e (mg/L)	%Cs ads.	%K ads.
100	70,28	16,22	106,30	-	64,86	-
400	119	10,12	289	13,88	40,50	27,75

Çözeltideki Cs⁺ iyon konsantrasyonu (200 mg/L), K⁺ iyon konsantrasyonundan (100 mg/L) 2 kat daha büyükken, Cs adsorpsiyon verimi ve dengede adsorplanan Cs⁺ miktarı sırasıyla %64 ve 16,22 mg/g olarak bulunmuştur. K⁺ iyon interferansı varlığında bulunan bu değerler gayet tatmin edicidir. Normal tuzluluğa sahip deniz suyundaki K⁺ iyon konsantrasyonu 9700 µmol/L iken (yaklaşık 400 mg/L), düşük çözünürlükteki tatlı sularda ve nehirlerde bu değer 1-50 µmol/L'dir (yaklaşık 0,04-1,95 mg/L) [224]. Tablo 4.20.'de görüldüğü üzere, 400 mg/L K⁺ konsantrasyonunda, Cs adsorpsiyon verimi %40,50 olarak bulunmuştur. Cs⁺ iyonları ile benzer iyonik çapa sahip [RK⁺=1.33 Å° [225], RCs⁺=1.70 Å° [226]] olan K⁺ iyonlarının adsorpsiyonda sınırlayıcı etki gösteriyor olması göz önünde bulundurulduğunda, bulunan bu Cs adsorpsiyon verimi, normal tuzluluğa sahip deniz suyu için kabul edilebilir bir değerdir.

4.9. PB/Fe₃O₄/VER Nanokompozitin (Hidrotermal) Sentezi ve Yapı Karakterizasyonu

4.9.1. PB/Fe₃O₄/VER Nanokompozitin Sentezi

Hidrotermal yöntemi ile sentezlenen nanokompozit,

- Fiziksel olarak parlak siyah/yeşil, toz bir haldedir.
- Bir beherin içerisinde konulduğunda ve dışarıdan Nd mıknatıs tutulduğunda, nanopartiküller hiçbir şekilde hareket etmemektedir. Nanopartiküllerin

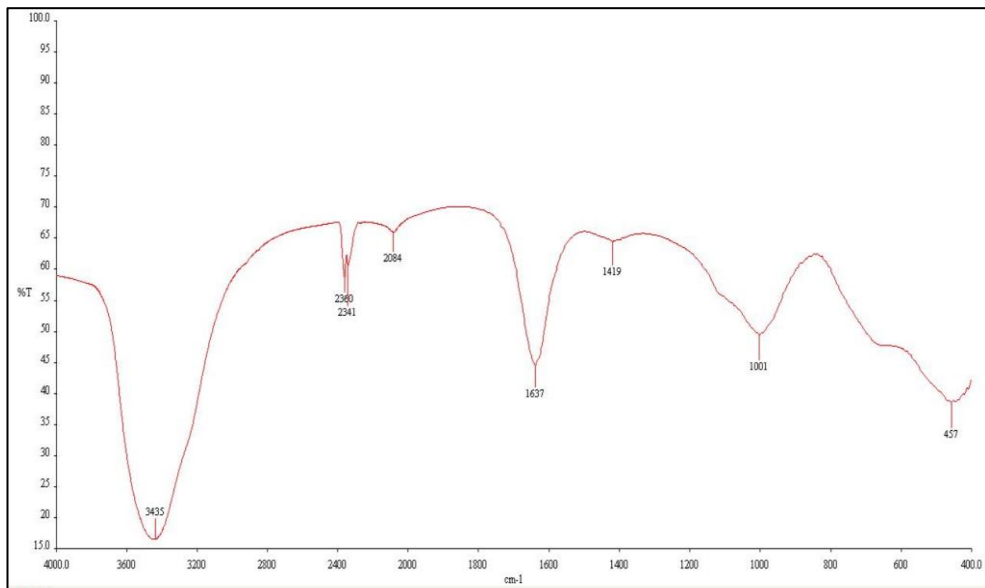
çözeltiden ayırımı yalnızca mıknatıs ile nano katıların tması ve daha sonra mıknatıs üzerindeki nano katıların saf su ile yıkanarak ayırımı şeklinde gerçekleşmektedir. Bu durum nanopartiküllerin doygunluk magnetizasyon değerlerinin çok düşük olduğunu göstermektedir.

- c) Bulunduğu kпта, katı halde herhangi bir kontaminasyona, kokuya ve istenmeyen bir fiziksel duruma neden olmamaktadırlar.

4.9.2. PB/Fe₃O₄/VER Nanokompozitin Yapı Karakterizasyonu

4.9.2.1. FT-IR Analizi

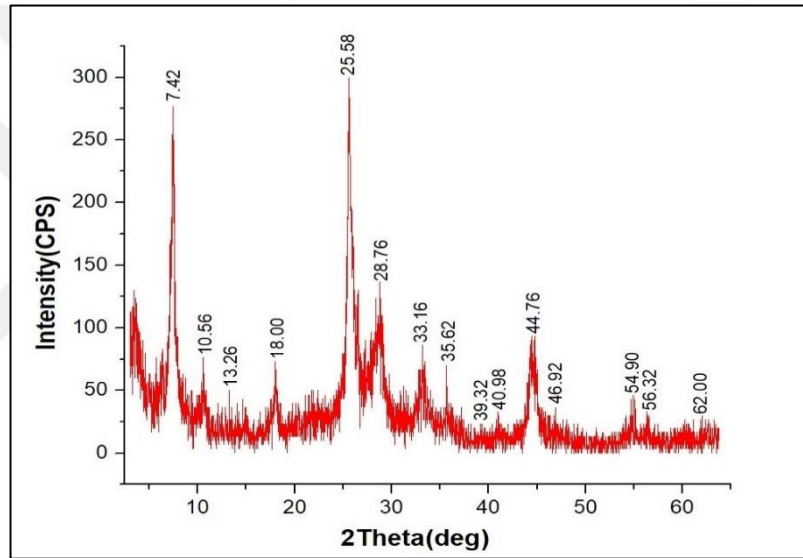
Hidrotermal yöntem ile sentezlenen PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin FT-IR analiz spektrumu Şekil 4.26.'da verilmiştir. Buna göre 3435 ve 1637 cm⁻¹'de görülen pikler nanokompozitin yapısındaki suya ait –OH gerilme ve eğilme pikleridir. 2360 ve 2341 cm⁻¹'deki pikler ortamdaki CO₂'den kaynaklıdır. 2083 cm⁻¹'deki pik nanokompozitin yapısındaki Prusya mavisi molekülünün varlığını kanıtlaması açısından önemlidir ve -C≡N- bağlarına ait pik titreşimidir. 1419 cm⁻¹'deki pik yapıdaki amin gruplarına aittir. 1001 cm⁻¹'deki pik Si-O-Si ve Si-O-R titreşimlerine aittir ve nanokompozitin yapısındaki vermikülit mineralinin varlığını kanıtlaması açısından önemlidir. 457 cm⁻¹'deki pik Fe⁺²-C≡N-Fe⁺³ metal ligand titreşimlerine aittir.



Şekil 4.26. PB/Fe₃O₄/VER'in (hidrotermal) FT-IR spektrumu

4.9.2.2. XRD Analizi

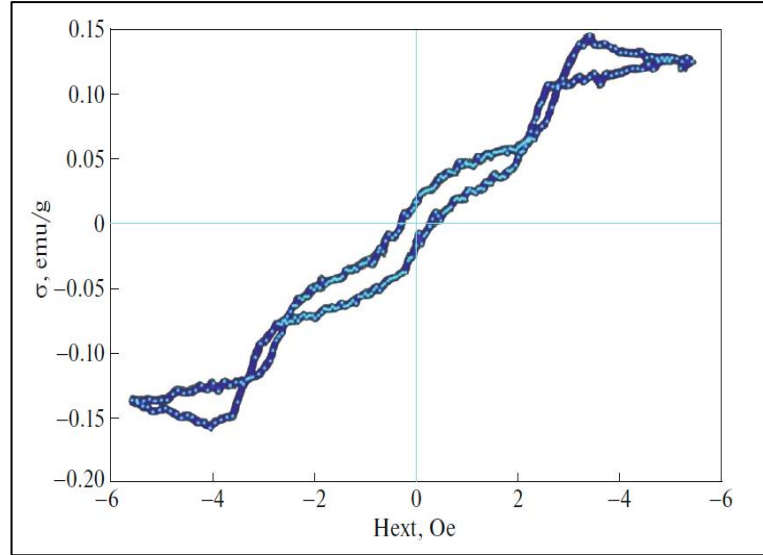
Hidrotermal yöntem ile sentezlenen nanokompozitin XRD spektrumu Şekil 4.27.'de verilmiştir. XRD diyagramında 7,42, 18 ve 25,58°'de görülen keskin pikler, nanokompozitin yapısındaki silikat moleküllerine yani vermikülit mineralinin varlığına işaret etmektedir. 35,62°'deki orta şiddetteki pik yapıdaki Fe_3O_4 (manyetit) nanopartiküllerin varlığını kanıtlamaktadır. 39,32°'deki düşük şiddetteki pik nanokompozit yapısındaki Prusya mavisi kristallarının olduğunu göstermektedir. 44,76, 54,90, 56,32 ve 62°'deki pikler ise Prusya mavisi/manyetit nanopartiküllerin mineral örgüsündeki varlığına işaret etmektedir.



Şekil 4.27. PB/ Fe_3O_4 /VER'in (hidrotermal) XRD spektrumu

4.9.2.3. VSM Analizi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen PB/ Fe_3O_4 /VER nanokompozit için elde edilen VSM analizi sonucu Şekil 4.28.'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde ilgili nanokompozit için magnetizasyon değerinin 1 g numune için 0,15 emu yani 0,15 emu/g olduğu görülmektedir. Bu değer beklenenden oldukça düşük bir değerdir, düşük olması ise sentez aşamasında reaksiyona ilave edilen Fe_3O_4 miktarının düşük olmasına bağlanmıştır (0,1005 g).



Şekil 4.28. PB/Fe₃O₄/VER'in (hidrotermal) VSM spektrumu

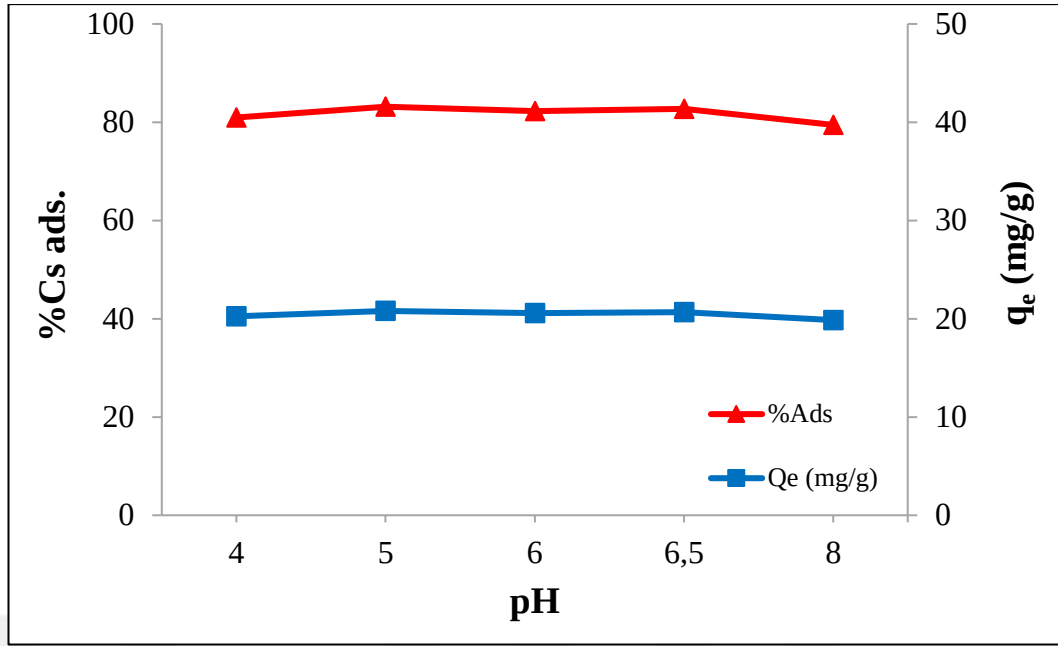
4.10. PB/Fe₃O₄/VER (Hidrotermal) için Optimizasyon Çalışmaları

4.10.1. Çözelti pH'ının Etkisi

Sezyum adsorpsiyon prosesinde hidrotermal sentezle elde edilen nanokompozit için optimum çözelti pH'ının belirlenmesi için yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 4.21.'de verilmiştir. Şekil 4.29'da nanokompozit için farklı çözelti pH'larının Cs adsorpsiyon verimine ve adsorpsiyon kapasitesine olan etkisine ilişkin sonuçlar gösterilmiştir.

Tablo 4.21. PB/Fe₃O₄/VER (hidrotermal) için pH'ın etkisine ilişkin sonuçlar (DeneySEL koşullar: 0,2 g, 200 mg/L Cs, 2 saat, 25°C, 25 mL)

Adsorban miktarı (g)	Çözelti pH	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	%Cs adsorpsiyon
0,5	4	7,62	20,24	80,96
	5	7,54	20,29	83,15
	6	7,09	20,57	82,28
	6,5	6,93	20,67	82,68
	8	8,23	19,86	79,45



Şekil 4.29. Sezyumun PB/Fe₃O₄/VER'de (hidrotermal) adsorpsiyonunda çözelti pH'ının etkisi

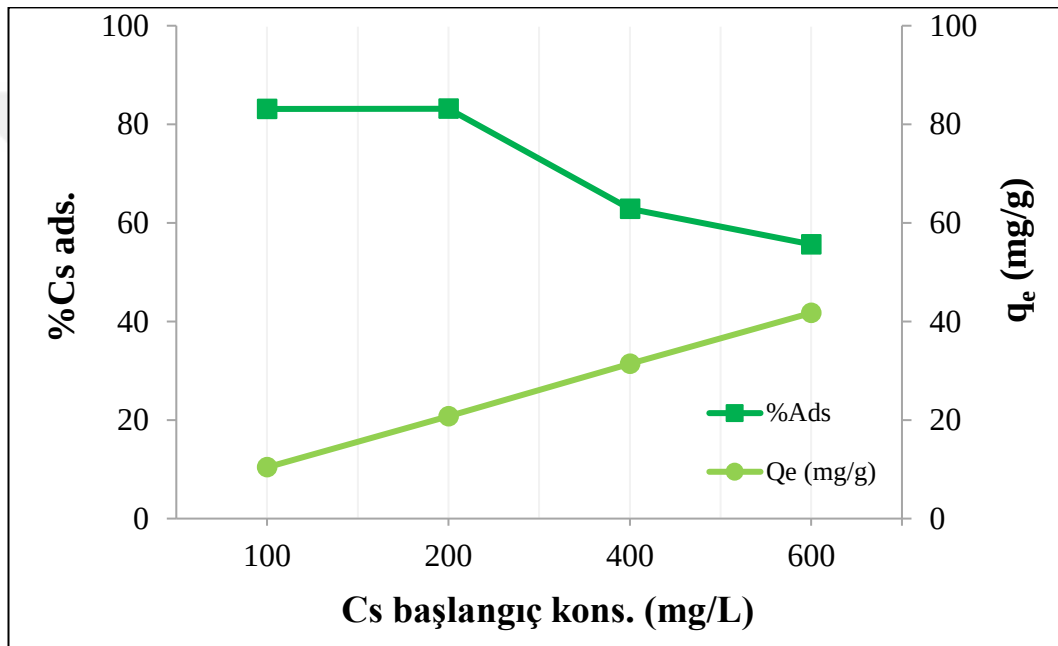
Sonuçlar incelediğinde, pH 4'ten pH 8'e kadar hem adsorpsiyon verimleri hem de adsorpsiyon kapasitelerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Bu durum hidrotermal yöntem ile sentezlenen nanokompozit için çözelti pH'ındaki değişikliğin adsorpsiyon verimi ve kapasitesi üzerinde çok ciddi bir değişime neden olmadığı, adsorpsiyon prosesinin geniş bir skalada geçerliliğe sahip olduğu şeklinde yorumlanabilir.

4.10.2. Cs Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Sezyum adsorpsiyon prosesinde hidrotermal sentez ile elde edilen nanokompozit için optimum Cs başlangıç konsantrasyonunun belirlenmesi için yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 4.22.'de verilmiştir. Şekil 4.30.'da hidrotermal ve çöktürme senteziyle elde edilen nanokompozit için farklı çözelti pH'larının Cs adsorpsiyon verimine ve adsorpsiyon kapasitesine olan etkisine ilişkin sonuçlar gösterilmiştir.

Tablo 4.22. PB/Fe₃O₄/VER (hidrotermal) için Cs başlangıç konsantrasyonunun etkisine ilişkin sonuçlar (Deneysel koşullar: 0,2 g, pH 6, 2 saat, 25°C, 25 mL)

Adsorban miktarı (g)	Cs konsantrasyonu (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	%Cs adsorpsiyon
0,5	100	16,87	10,40	83,13
	200	33,71	20,79	83,15
	400	148,56	31,43	62,86
	600	266,16	41,73	55,64



Şekil 4.30. Sezyumun PB/Fe₃O₄/VER’de (hidrotermal) adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi

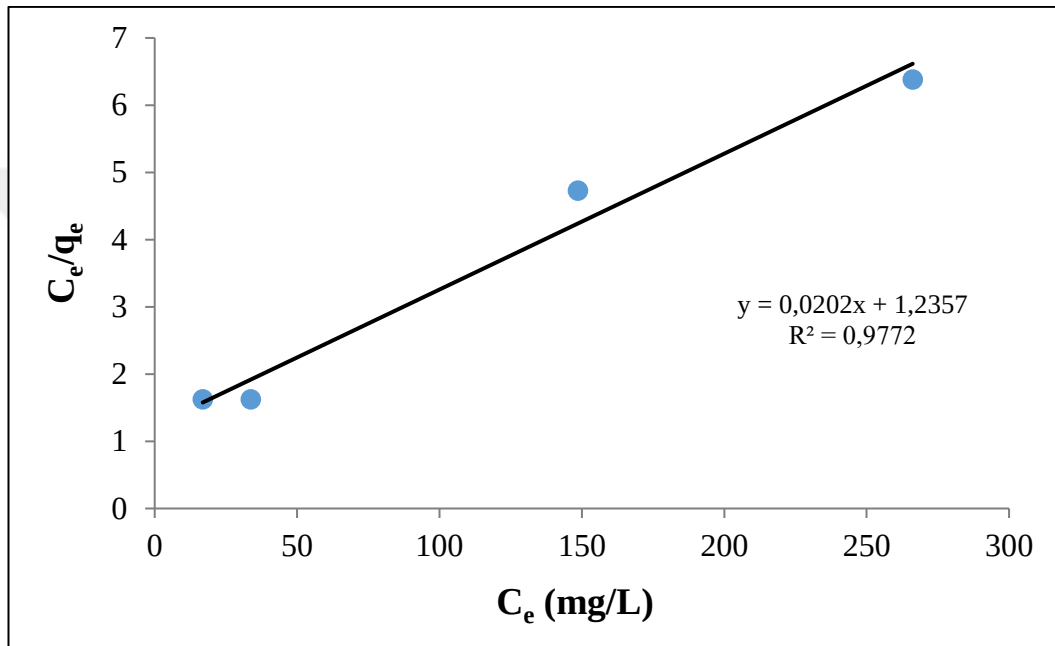
4.11. İzoterm Modellemeleri

4.11.1. Langmuir İzotermi

Hidrotermal sentez ile elde edilen nanokompozit için Langmuir izoterm modellemesine ilişkin sonuçlar Tablo 4.23. ve Şekil 4.31.’de verilmiştir.

Tablo 4.23. PB/Fe₃O₄/VER (hidrotermal) için Langmuir izotermine ilişkin sonuçlar

C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e	q _{max} (mg/g)	R ²
100	16.87	10.40	1.6221	49,50	0.9772
200	33.71	20.79	1.6214		
400	148,56	31,43	4.7276		
600	266,16	41,73	6.3796		

**Şekil 4.31.** PB/Fe₃O₄/VER (hidrotermal) için Langmuir izotermi

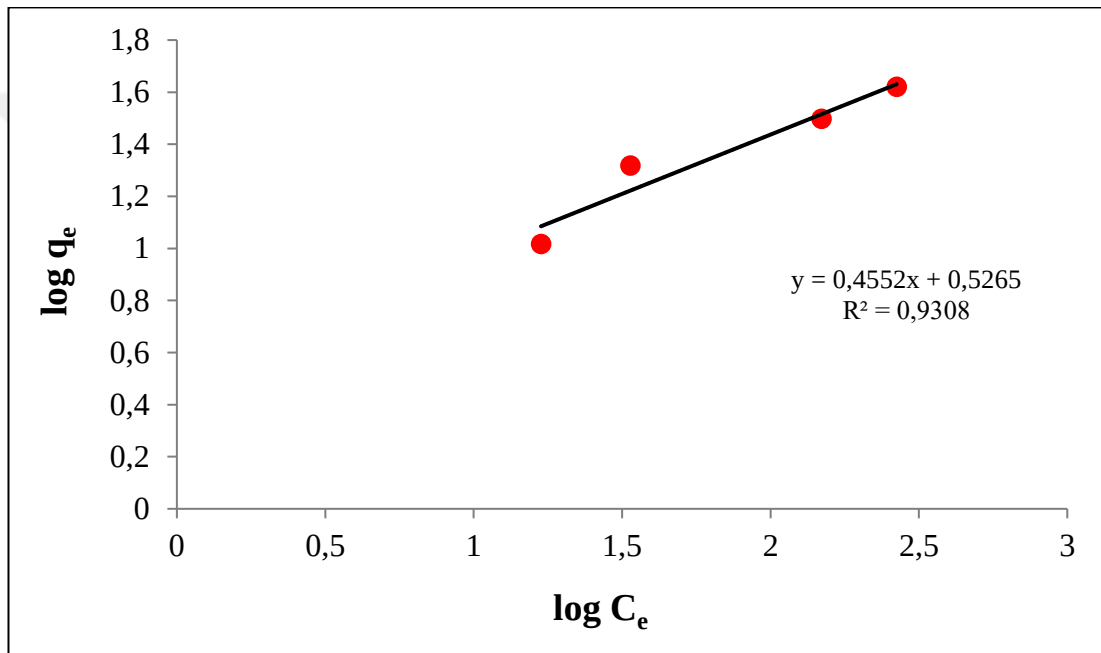
Tabloda verilen verilere göre; Maksimum adsorpsiyon kapasitesi $q_{\max} = 49,50$ mg/g'dır. R^2 değeri 0,9772 olduğu için mevcut adsorpsiyon prosesi Langmuir izotermi ile uyumludur, tek tabakalı (homojen) bir prosestir ve kimyasal bir adsorpsiyonun varlığına işaret etmektedir.

4.11.2. Freundlich İzotermi

Hidrotermal sentez ile elde edilen nanokompozit için Freundlich izoterm modellemesine ilişkin sonuçlar Tablo 4.24. ve Şekil 4.32.'de verilmiştir.

Tablo 4.24. PB/Fe₃O₄/VER (hidrotermal) için Freundlich izotermine ilişkin sonuçlar

C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	log q _e	log C _e	1/n	K _f (mg/g)	R ²
100	16,87	10,40	1,0170	1,2271	0,4552	0,5265	0,9308
200	33,71	20,79	1,3179	1,5278			
400	148,56	31,43	1,4973	2,1719			
600	266,16	41,73	1,6204	2,4251			



Şekil 4.32. PB/Fe₃O₄/VER (hidrotermal) için Freundlich izotermi

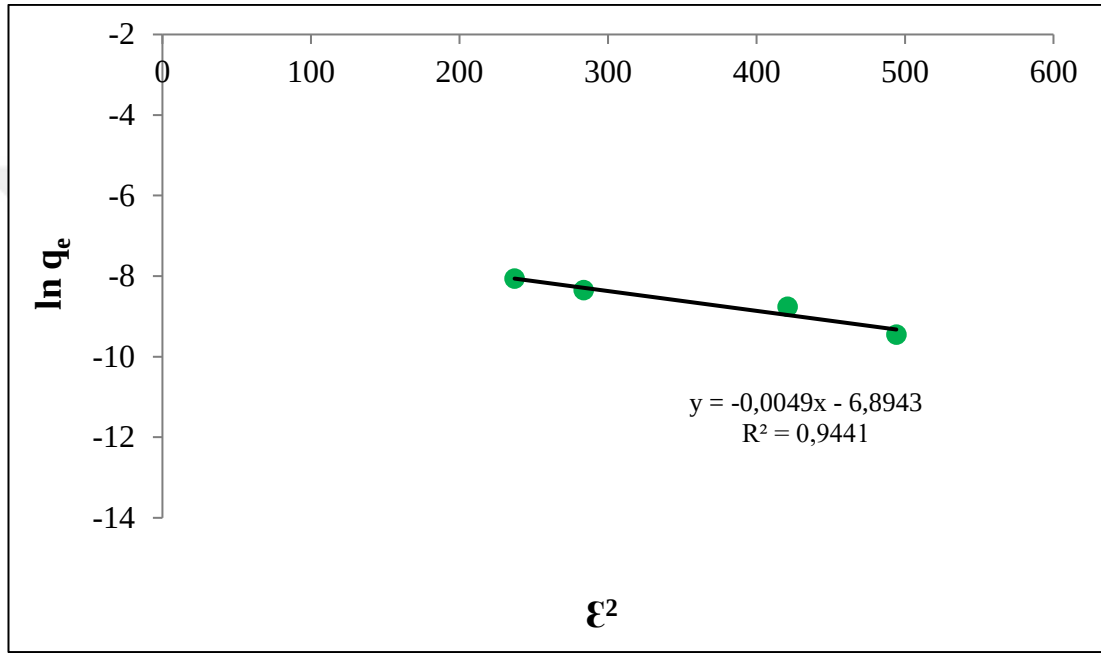
1/n (heterojenite faktörü) < 1 olduğu için adsorpsiyon prosesinde fiziksel bir sorpsiyonun varlığının söz konusu olduğu görülmektedir. R² değeri 0,9308 mevcut adsorpsiyon prosesinin Freundlich izotermi ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

4.11.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) İzotermi

Hidrotermal sentez ile elde edilen nanokompozit için D-R izoterm modellemesine ilişkin tüm sonuçlar aşağıda Tablo 4.25. ve Şekil 4.33.'de verilmiştir.

Tablo 4.25. PB/Fe₃O₄/VER (hidrotermal) için D-R izotermine ilişkin sonuçlar

C ₀ (mg/L)	C _e (mol/L)	q _e (mol/g)	K _{DR} (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R ²
100	1,27 x 10 ⁻⁴	7,82 x 10 ⁻⁵	0,005	10	0,9441
200	2,53 x 10 ⁻⁴	1,56 x 10 ⁻⁴			
400	1,12 x 10 ⁻³	2,36 x 10 ⁻⁴			
600	2 x 10 ⁻³	3,14 x 10 ⁻⁴			



Şekil 4.33. PB/Fe₃O₄/VER (hidrotermal) için D-R izotermi

Bu sonuçlara göre mevcut adsorpsiyon prosesi D-R izotermine 0.9441'lik R^2 değeri ile uyum sağlamaktadır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi $q_{\max} = 134,77$ mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon enerjisi 10 kJ/mol'dır ve bu değer 8 kJ/mol'dan büyük olduğu için kimyasal bir adsorpsiyonun varlığı gözlenmektedir [133].

4.12. PB/Fe₃O₄/VER Nanokompozitin (Çöktürme) Sentezi ve Yapı Karakterizasyonu

4.12.1. PB/Fe₃O₄/VER Nanokompozitin Sentezi

Alkali ortamda çöktürme yöntemi ile sentezlenen nanokompozit,

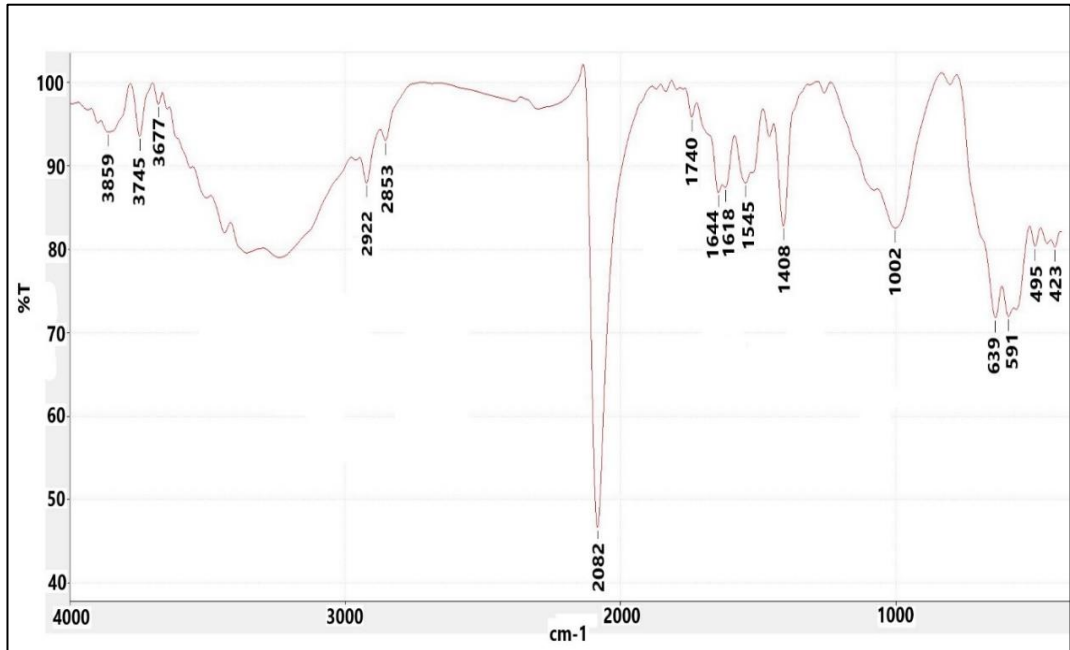
- Fiziksel olarak parlak siyah/yeşil, toz bir haldedir.

- b) Bir beherin içerisinde konulduğunda ve dışarıdan Nd mıknatıs tutulduğunda, siyah toz nanopartiküller Nd mıknatısın tutulduğu yöne doğru çok kuvvetli bir şekilde çekilebilmektedir. Bu durum nanopartiküllerin doygunluk magnetizasyon değerlerinin yüksek olduğunu göstermektedir.
- c) Bulunduğu kapta, katı halde herhangi bir kontaminasyona, kokuya ve istenmeyen bir fiziksel duruma neden olmamaktadırlar.

4.12.2. PB/Fe₃O₄/VER Nanokompozitin Yapı Karakterizasyonu

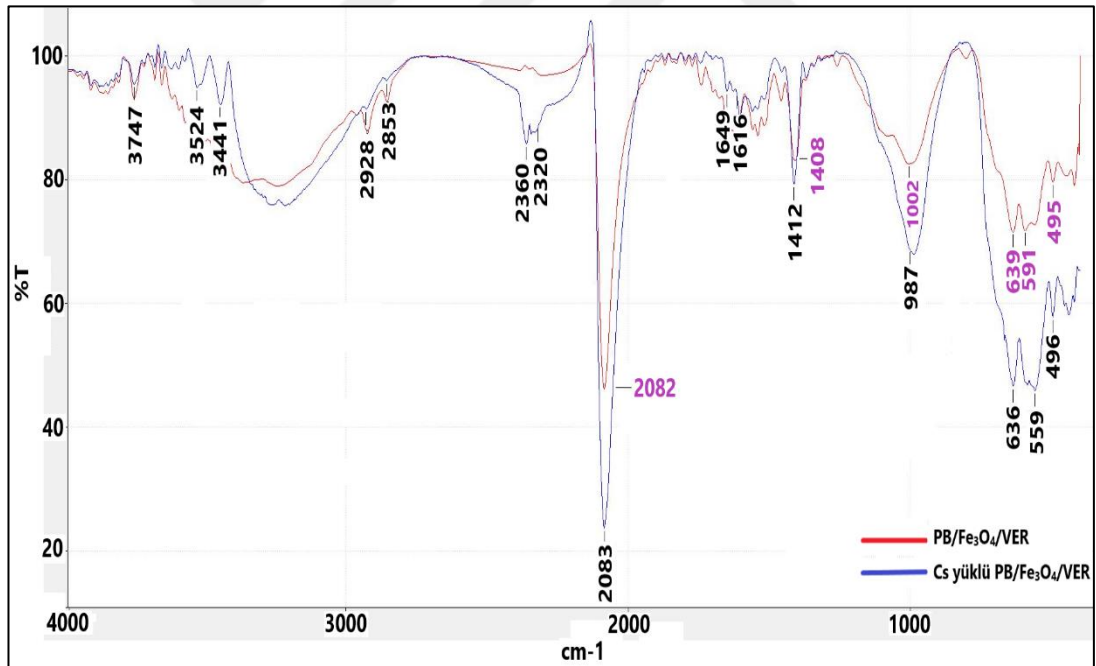
4.12.2.1. FT-IR Analizi

Çöktürme yöntemi ile sentezlenen PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin FT-IR analiz spektrumu Şekil 4.34’de verilmiştir. Buna göre, 3859, 3745 ve 3677 cm⁻¹’lerde görülen pikler nanokompozitin yapısındaki suya ait –OH gerilme pikleridir. 2082 cm⁻¹’deki pik nanokompozitin yapısındaki Prusya mavisi molekülünün varlığını kanıtlaması açısından önemlidir ve -C≡N- bağlarına ait pik titreşimidir. 1740, 1614, 1618, 1545 ve 1408 cm⁻¹’deki pikler yapıdaki amin gruplarına aittir. 1002 cm⁻¹’deki pik Si-O-Si ve Si-O-R titreşimlerine aittir ve nanokompozitin yapısındaki vermikülit mineralinin varlığını kanıtlaması açısından önemlidir. 639 ve 591 cm⁻¹’deki pikler Fe-O bağlarına ilişkin gerilme titreşimlerine, 495 ve 423 cm⁻¹’deki pikler Fe⁺²-C≡N-Fe⁺³ metal ligand titreşimlerine aittir.



Şekil 4.34. PB/Fe₃O₄/VER’in (çöktürme) FT-IR spektrumu

Cs yüklü ve yüksüz PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin FT-IR analiz spektrumu Şekil 4.35.'de verilmiştir. Buna göre Cs⁺ yüklü ve yüksüz spektrumlar incelendiğinde genel olarak piklerin birbirleri ile çok yakın oldukları, hatta kimi piklerin neredeyse bire bir aynı olduğu gözlenmiştir. Burada esasen asıl önemli nokta 2080 cm⁻¹ dolaylarında görülen ve -C≡N- bağlarına tekabül eden pikin Cs⁺ yüklü olan numune için Cs yüklü olmayana göre daha düşük bir %Transmittans değerinde gözlenmiş olmasıdır. %Transmittans değerinde düşüş aslında kızıl ötesi ışınlar için numune tarafından daha yüksek bir absorbansın gerçekleştiği anlamına gelmektedir, bu da Cs'un nanokompozite %T değerlerinde düşme olan bölgelerden bağlandığı anlamına gelmektedir. Yine benzer şekilde 1000 cm⁻¹, 635 cm⁻¹, 560-590 cm⁻¹ ve 495 cm⁻¹ bölgelerinde de aynı durumlar görülmüştür. Buna göre Cs'un PB/Fe₃O₄/VER nanokompozite -C≡N-, silikat, Fe-O ve Fe²⁺-C≡N-Fe⁺ bölgelerinden yapıya bağlandığı söylenebilir. Benzer sonuçlar literatürdeki çalışmalarda da gözlenmiştir ve bulgular mevcut çalışma ile uyum içerisindedir [227-229].



Şekil 4.35. PB/Fe₃O₄/VER'in (çöktürme) Cs⁺ yüklü ve yüksüz FT-IR spektrumu

Darder ve diğerleri [217] manyetit ve Prusya mavisi nanopartiküllerin modifiye edilmesi ve daha sonra manyetit ile kaplanan PB nanopartiküllerin sepiolit minerali ile kaplanması sonucunda yeni nesil bir süperparamanyetik nanokompozit sentezlemiş ve elde edilen maddenin Cs sorpsiyon etkinliği incelenmiştir. Gerçekleştirilen

karakterizasyon çalışmalarında nanokompozit için 2073 cm^{-1} 'de gözlemlenen şiddetli pikin $\text{C}\equiv\text{N}$, hekzasiyanoferrat birimlerinin gerilme titreşimine, 596 ve 473 cm^{-1} 'deki pikin Prusya mavisine ait olan $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}$ eğilme titreşimine, 1025 cm^{-1} 'deki pikin sepiolit kristal örgüsündeki $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ titreşimine, $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen piklerin antisimetrik ve simetrik $\text{O}-\text{H}$ gerilme titreşimlerine, 1606 cm^{-1} görülen pikin suya ait $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ eğilme titreşimine (yapıda bağlı su olduğunun kanıtı), 1410 cm^{-1} 'deki pikin sepiolit tarafından adsorplanan manyetik nanopartiküllerin sentezinde kullanılan amonyum iyonları titreşimine, $600-460\text{ cm}^{-1}$ aralığında 514 cm^{-1} 'de görülen pikin ise $\text{Fe}-\text{O}$ gerilme titreşimine karşılık geldiği bildirilmiştir.

Kadam ve diğerlerinin yaptığı çalışmada [230], pektin ile stabilize edilen manyetik grafen oksit nanopartiküller sentezlenmiş ve bunlar Cs'un atık sulardan gideriminde kullanılmıştır. Yapılan FT-IR analizi sonucunda $503,02\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikin Fe_3O_4 kristal kafesindeki $\text{Fe}-\text{O}$ bağına ait olduğu, $2075,44\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin ise Prusya mavisinden gelen $-\text{C}\equiv\text{N}-$ gerilme titreşim piki olduğu ifade edilmiştir.

Wi ve diğerlerinin yaptığı çalışmada [231], Prusya mavisi gözenekli bir destek ortamı olan poli(vinil alkol) köpük üzerinde immobilize edilmiş, PVA köpük poli(akrilik asit) ile fonksiyonize edilmiş ve bu yeni nesil madde Cs adsorpsiyonunda kullanılmıştır. FT-IR analizi sonucunda 2070 cm^{-1} 'deki pikin Prusya mavisindeki $-\text{C}\equiv\text{N}-$ pikine ait olduğu belirtilmiştir.

Rethinasabapathy ve diğerlerinin [232] çalışmasında, yeni nesil Prusya mavisi/Grafen Oksit/Kitosan organik-inorganik kompoziti sentezlenmiş ve Cs adsorpsiyonunda kullanılmıştır. FT-IR analizinde 2091 cm^{-1} 'deki pikin $-\text{C}\equiv\text{N}-$ grubuna, 500 cm^{-1} 'deki pikin ise $\text{Fe}^{+2}-\text{CN}-\text{Fe}^{+3}$ ligand grubuna ait olduğu belirtilerek yapıdaki Prusya mavisinin oluşumu doğrulanmıştır.

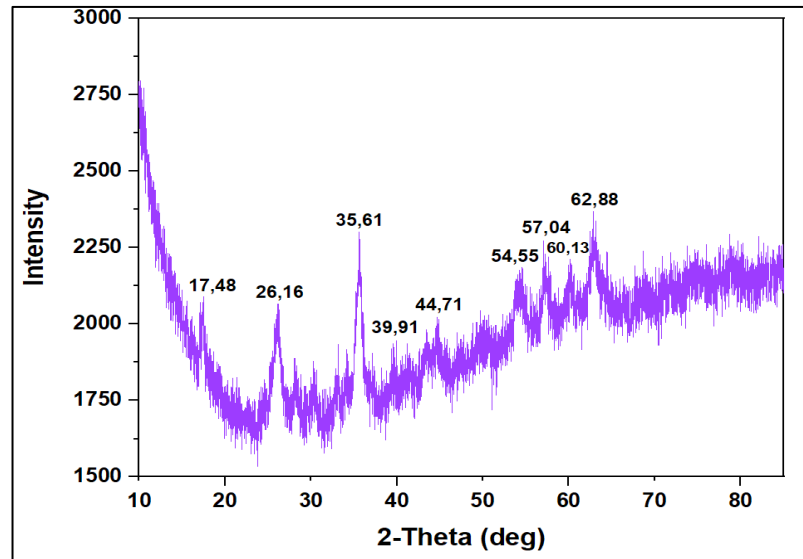
Kang ve diğerlerinin [233] çalışmasında, Prusya mavisi ile yüklenmiş manyetik mikro adsorbanlar sentezlenmiş ve sentezlenen bu maddenin radyoaktif sezyumu uzaklaştırma potansiyeli incelenmiştir. Yapılan FT-IR analizinde 2088 cm^{-1} 'deki pikin Prusya mavisindeki $-\text{C}\equiv\text{N}-$ bağlarına, 591 ve 633 cm^{-1} 'deki piklerin ise Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllerdeki $\text{Fe}-\text{O}$ bağlarına ait olduğu ifade edilmiştir.

Kim ve diğeri [234] zıt yönlü yüksek iç faz emülsiyon hidrojelinde $K_3[Fe(CN)_6]$ ve $FeCl_3$ 'ün redoks reaksiyonunu kullanarak yeni nesil bir Prusya mavisi anaoloğu üretmiş ve bunu Cs adsorpsiyonunda kullanmıştır. Yapılan FT-IR analizinde 2080 cm^{-1} 'deki pikin Prusya mavisindeki $-C\equiv N-$ bağlarına ait olduğu belirtilmiştir.

Chen ve diğeri [235], Prusya mavisi ile modifiye edilmiş bir grafen/karbon nanokompozit üretmiş ve bu yeni jenerasyon maddeyi Cs adsorpsiyonunda kullanmıştır. Yaptıkları FT-IR analizinde 2079 cm^{-1} 'deki pikin karakteristik $-C\equiv N-$ piki olduğunu, 593 ve 506 cm^{-1} 'lerdeki piklerin ise $Fe-O$ ve $Fe^{+2}-CN-Fe^{+3}$ ligand piki olduğunu söylemişlerdir. Sentezlenen PB/ Fe_3O_4 /VER nanokompozitin FT-IR analiz sonuçları, bilimsel literatürde verilen tüm bu sonuçlar ile uyum içersindedir.

4.12.2.2. XRD Analizi

Çöktürme yöntemi ile sentezlenen nanokompozitin XRD spektrumu Şekil 4.36.'da verilmiştir. XRD diyagramında $17,48^\circ$ ve $26,16^\circ$ 'da görülen keskin pikler, nanokompozitin yapısındaki silikat moleküllerine yani vermikülit mineralinin varlığına işaret etmektedir [217]. $35,61^\circ$ 'deki şiddetli pik ve $62,88^\circ$ 'deki orta şiddetteki pik yapıdaki Fe_3O_4 (manyetit) nanopartiküllerin varlığını kanıtlamaktadır [144]. $39,91$, $44,71$, $54,55$, $57,04$ ve $60,13^\circ$ 'deki pikler ise Prusya mavisi nanokristallerinin mineral örgüsündeki varlığına işaret etmektedir [236].



Şekil 4.36. PB/ Fe_3O_4 /VER'in (çöktürme) XRD spektrumu

Darder ve diğerleri [217] sepiolit minerali ile manyetit destekli Prusya mavisi nanokompozit sentezlemiş ve kompozite ait XRD analizinde 17,5 ve 24,8°'lerde (0,5 ve 0,36 nm) görülen iki keskin pikin silikat ve manyetik nanopartiküllerin varlığını, 39,4°'de görülen zayıf pikin ise yapıya bağlanan Prusya mavisi nanokristallerin varlığını kanıtladığı bildirilmiştir. Ayrıca 35,6°'de gözlemlenen şiddetli pikin (0,25 nm) manyetit nanopartiküllerin varlığını kanıtlayan pik olduğu ifade edilmiştir.

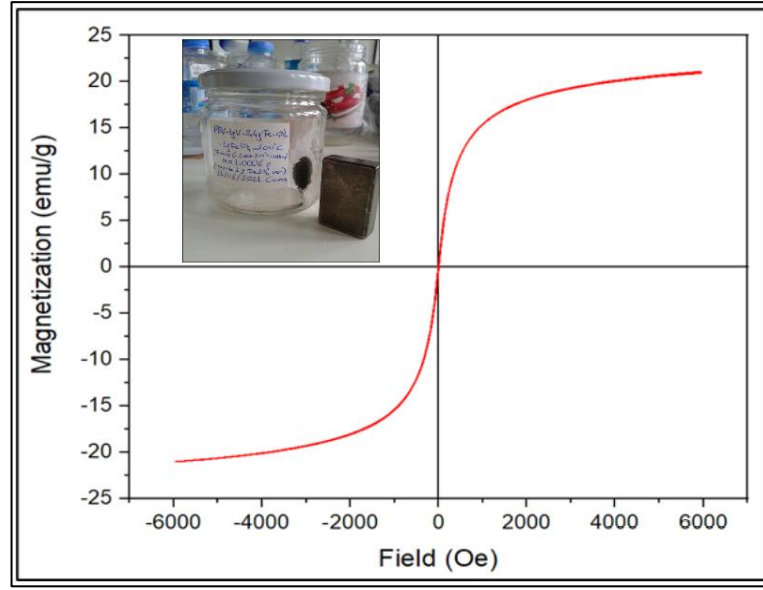
Yang ve diğerleri [23] tarafından yapılan çalışmada Fe manyetik nanopartiküllerle kaplanan Prusya mavisi nanokompozitin XRD analizinde Fe manyetik nanopartiküllerden farklı olarak 17,5, 24,8 ve 39,7°'lerde görülen piklerin Prusya mavisine ait olduğu gözlenmiş ve PB/Fe₃O₄ nanopartiküllerin doğru bir şekilde sentezlendiği onaylanmıştır.

Rethinasabapathy ve diğerlerinin [232] çalışmasında, yeni nesil prusya mavisi/grafen oksit/kitosan organik-inorganik kompoziti sentezlenmiş ve Cs adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Yapılan XRD analizinde 17,35, 24,53, 34,97 ve 39,99°'lerde görülen piklerin nanokompozit yapısındaki Prusya mavisi kristallerine ait olduğu ifade edilmiştir.

Kim ve diğerleri [237] poliakrilonitril nanofiber ile modifiye edilen yeni nesil bir Prusya mavisi nanokompozit sentezlemiş ve bunu radyoaktif ¹³⁷Cs'nin gideriminde kullanmıştır. Yapılan XRD analizi neticesinde 200, 220, 400 ve 420° kristal düzlemlerinde 17,4, 24,7, 35,3 ve 39,5°'lerde görülen piklerin Prusya mavisi nanopartiküllerin yüzey merkezli kübik kafeslerine ait pikler olduğu ifade edilmiştir. Sentezlenen PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin XRD analiz sonuçları, bilimsel literatürde verilen tüm bu sonuçlar ile uyum içerisindedir.

4.12.2.3. VSM Analizi

Çöktürme yöntemi ile sentezlenen PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit için elde edilen VSM analizi sonucu Şekil 4.37.'de verilmiştir.

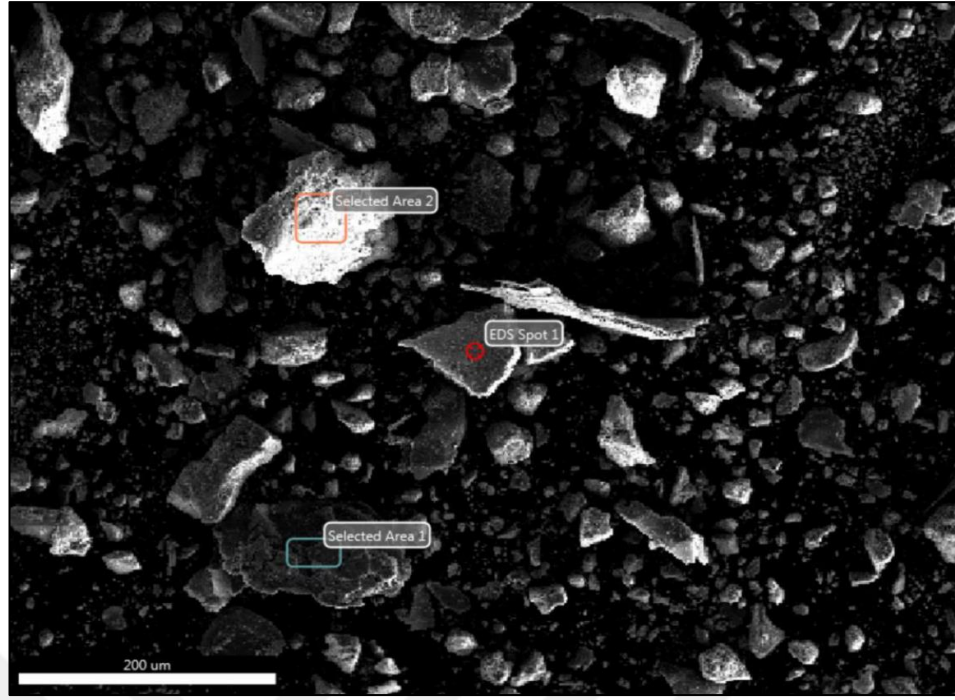


Şekil 4.37. PB/Fe₃O₄/VER'in (çöktürme) VSM spektrumu

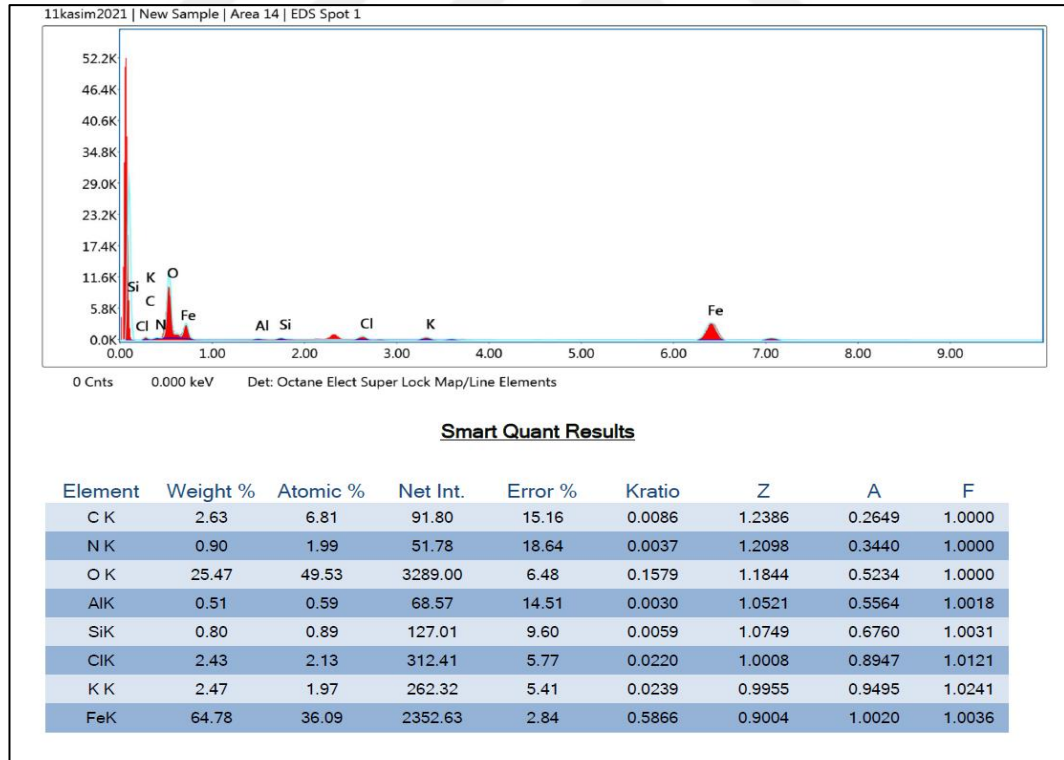
Şekil 4.37. incelendiğinde ilgili nanokompozit için magnetizasyon değerinin 1 g numune için 21,05 emu yani 21,05 emu/g olduğu görülmektedir. Bu değer yüksek bir değerdir ve sentezlenen nanokompozitin manyetik olarak oldukça kuvvetli bir materyal olduğunu göstermektedir.

4.12.2.4. SEM-EDX Analizi

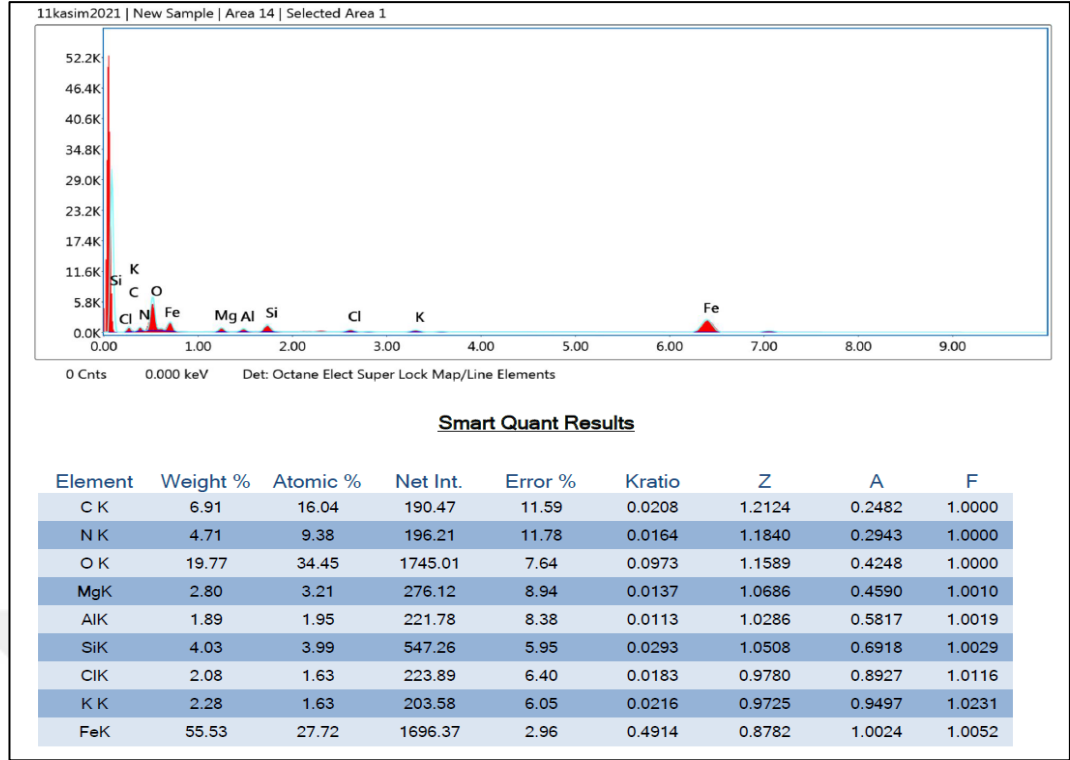
Çöktürme yöntemi ile sentezlenen nanokompozitin SEM-EDX analiz sonuçları aşağıda verilmiştir. EDX analizinin gerçekleştirilebilmesi için Zeiss Gemini 500 cihazı kullanılarak nanokompozitin 3 farklı bölgesinden görüntü alınmıştır, bu görüntülerin alındığı bölgeler Şekil 4.38.'de gösterilmiştir. Alınan 3 farklı bölgeye ait EDX analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.39., 4.40. ve 4.41.'de verilmiştir.



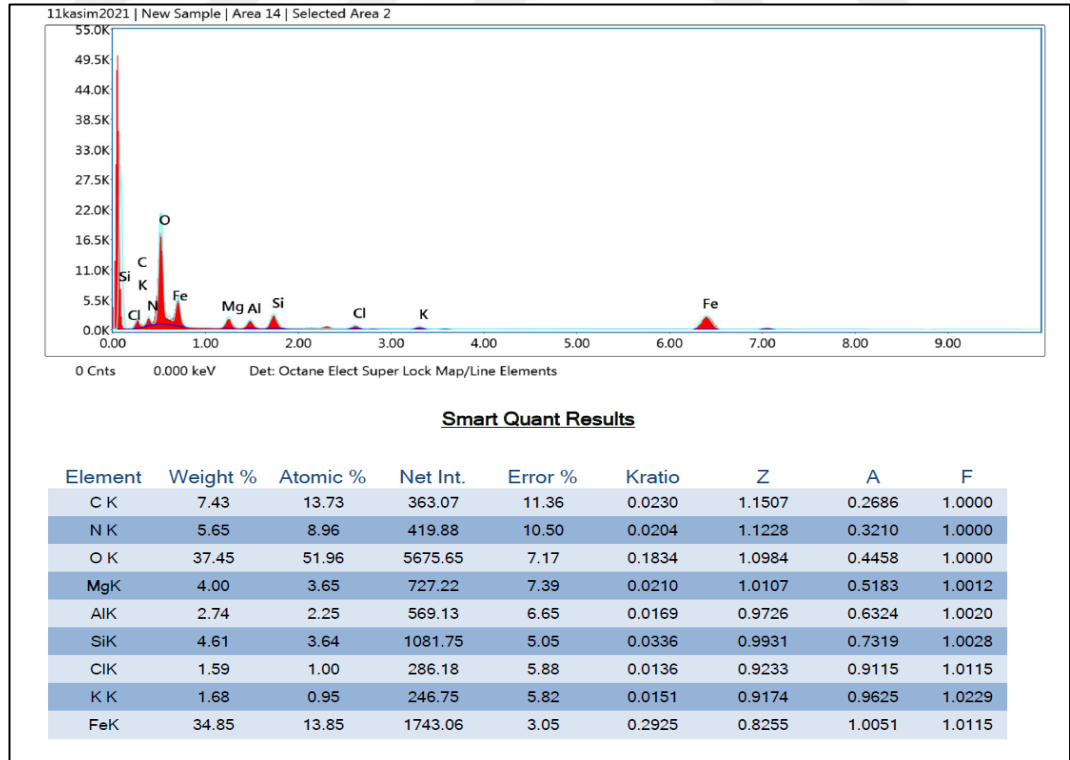
Şekil 4.38. PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin EDX analizi için seçilen bölgeler



Şekil 4.39. PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin EDS Bölgesinden alınan EDX analizi sonuçları

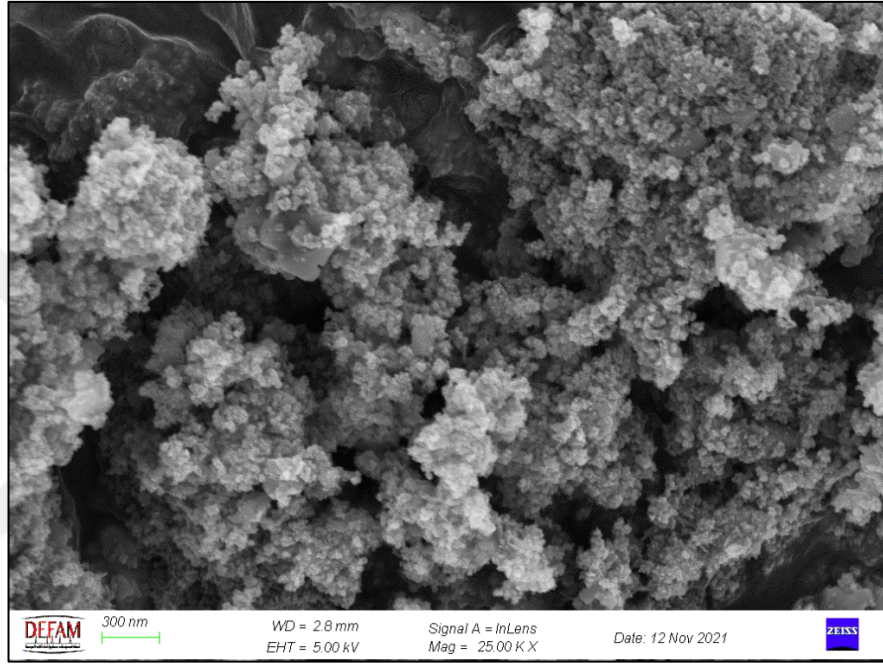


Şekil 4.40. PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin 1. Bölgesinden alınan EDX analizi sonuçları



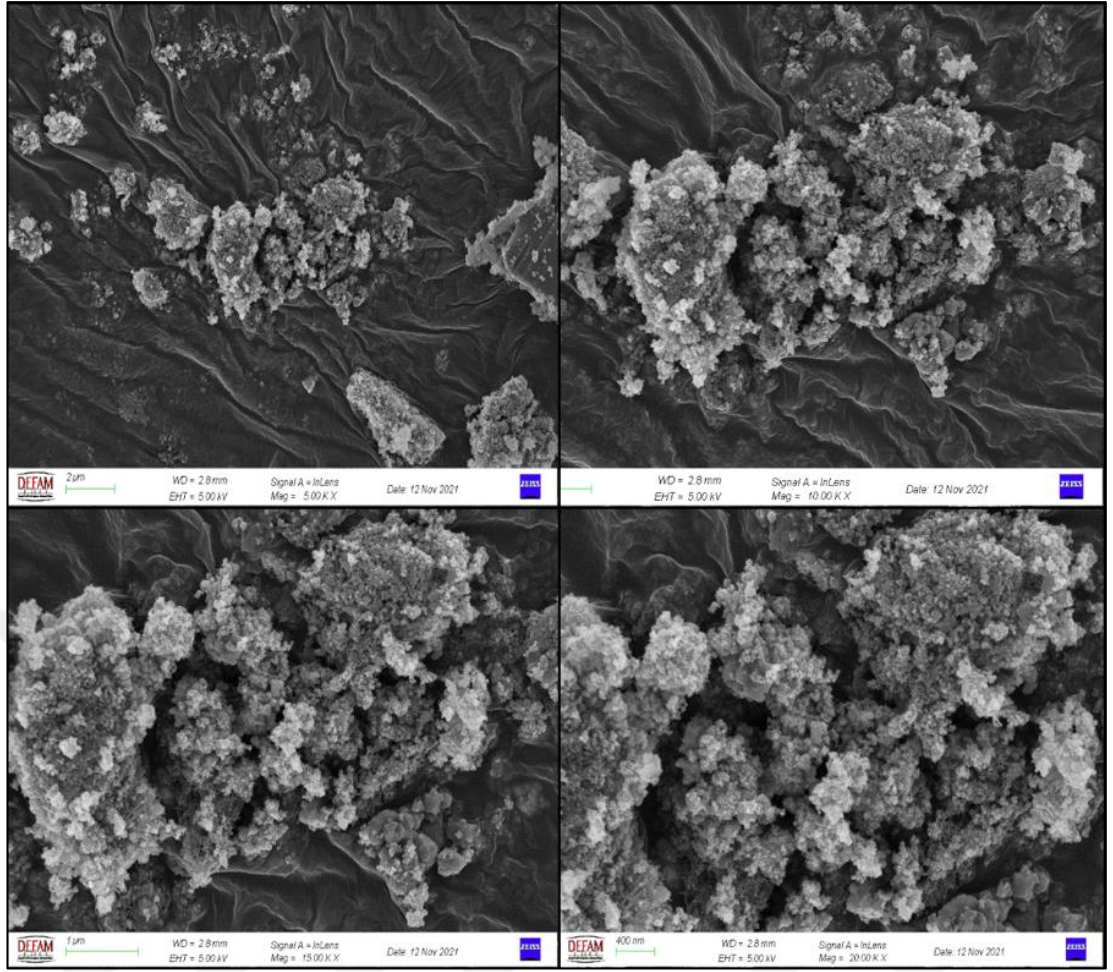
Şekil 4.41. PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin 2. Bölgesinden alınan EDX analizi sonuçları

Şekiller dikkatli bir şekilde incelendiğinde, PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin yapısında yüzde olarak en fazla Fe, O, C, N, Si ve K elementlerinin yer aldığı gözlenmiştir. Nanokompozit manyetik özellikte olduğundan ve yapıda Fe₃O₄ bulunduğundan, Fe ve O elementlerinin, yapısında vermikülit minerali bulunduğundan Si elementinin, yapıda Prusya mavisi molekülü bulunduğundan K, C ve N elementlerinin kütlece ve atomik manada yüzdelerinin yüksek çıkması esasen beklenen bir durumdur.



Şekil 4.42. PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin 25000x büyütme ile alınan SEM görüntüsü

PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin farklı bölgelerinden alınan SEM görüntüleri dikkatli bir şekilde incelendiğinde yığın şeklindeki nanopartikül oluşumlarının kimyasal yapıda bol miktarda kendilerini gösterdiği görülmektedir. Burada özellikle 20000 ve 25000x büyütme altında açıkça görüldüğü üzere (Şekil 4.42 ve 4.43.), açık ve koyu renkli nanopartikül formasyonlarının yığın bir şekilde yoğun halde silikat yüzeylerinde kümelenmiş olması, Fe₃O₄ ile modifiye edilmiş Prusya mavisi nanopartiküllerin vermikülit minerali ile başarılı bir şekilde nanokompozit haline geldiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.43. PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin sırası ile soldan sağa 5000, 10000, 15000 ve 20000x büyütme ile alınan SEM görüntüleri

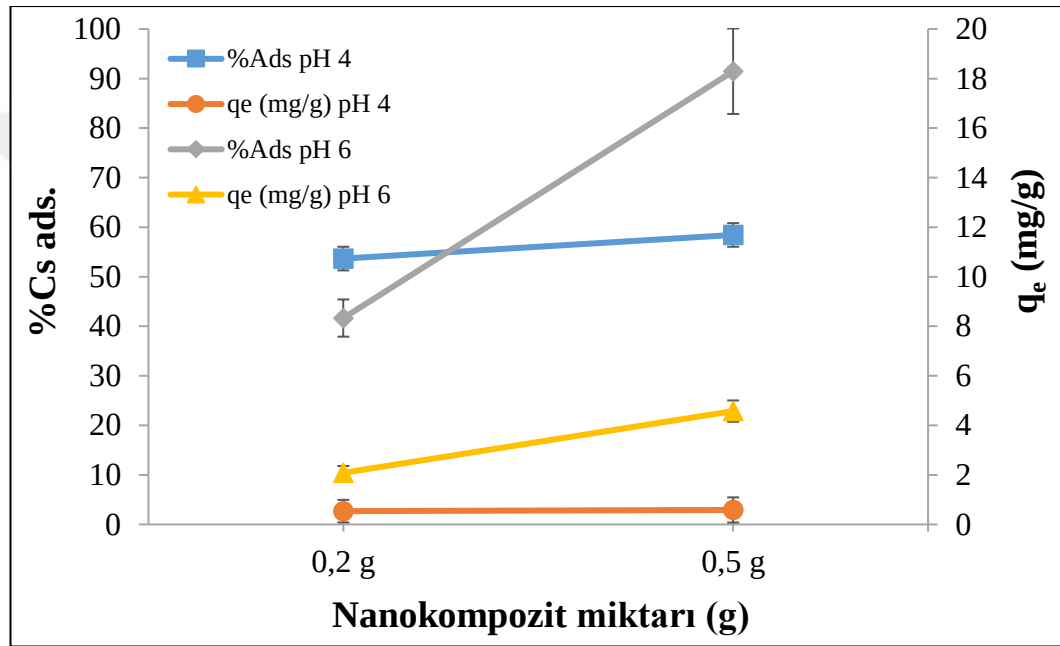
4.13. PB/Fe₃O₄/VER (Çöktürme) için Optimizasyon Çalışmaları

4.13.1. Nanokompozit Miktarının Etkisi

Sezyum adsorpsiyon prosesinde optimum nanokompozit miktarının belirlenmesi için yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 4.26.'da verilmiştir. Şekil 4.44.'de farklı nanokompozit miktarlarının Cs adsorpsiyon verimine ve adsorpsiyon kapasitesine olan etkisine ilişkin sonuçlar gösterilmiştir.

Tablo 4.26. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için nanokompozit miktarının etkisine ilişkin sonuçlar (DeneySEL koşullar: pH 4/6, 100 mg/L Cs, 2 saat, 25°C, 25 mL)

Adsorban miktarı (g)	Çözelti pH	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	%Cs adsorpsiyon
0,2	4	15,71	2,68	53,66
0,5	4	8,31	2,92	58,43
0,2	6	16,67	2,08	41,65
0,5	6	0,48	4,88	97,58



Şekil 4.44. Sezyumun PB/Fe₃O₄/VER'de (çöktürme) adsorpsiyonunda nanokompozit miktarının etkisi

Sonuçlar incelediğinde, 0,2 g nanokompozit kullanılarak yapılan çalışmalarda pH 4'den pH 6'ya çıkınca %Cs adsorpsiyon veriminin düştüğü, aksine 0,5 g nanokompozit kullanılarak yapılan çalışmalarda ise pH 4'den pH 6'ya çıkınca adsorpsiyon veriminin %58,43'den %97,58 gibi yüksek bir değere ulaştığı görülmüştür. Burada kuşkusuz ki kullanılan nanokompozitin miktarının 0,2 g'dan 0,5 g'a yükseltilmesinin Cs adsorpsiyon veriminde bir yükselmeye neden olduğu düşünülmektedir.

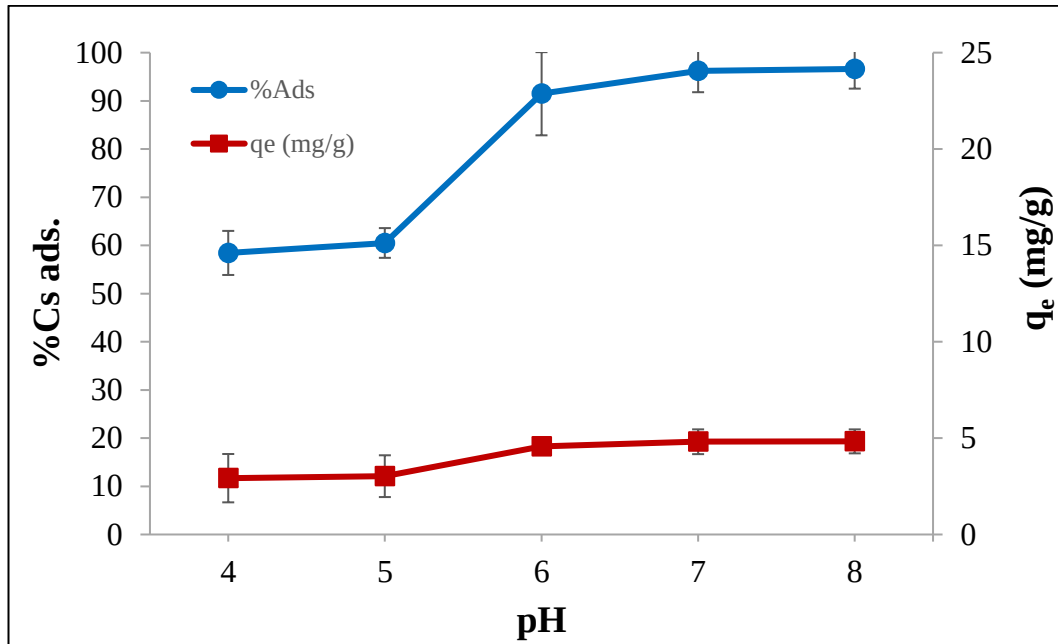
Bu bağlamda sezyum adsorpsiyonunda optimum nanokompozit miktarının 0,5 g olduğu sonucuna varılmış ve bu aşamadan sonraki denemelerde 0,5 g PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit kullanılmasına karar kılınmıştır.

4.13.2. Çözelti pH'ının Etkisi

Sezyum adsorpsiyon prosesinde optimum pH'ın belirlenmesi için yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 4.27.'de verilmiştir. Şekil 4.45'de farklı çözelti pH'larının Cs adsorpsiyon verimine ve adsorpsiyon kapasitesine olan etkisine ilişkin sonuçlar gösterilmiştir.

Tablo 4.27. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için pH'ın etkisine ilişkin sonuçlar (Deneysel koşullar: 0,5 g, 100 mg/L Cs, 2 saat, 25°C, 25 mL)

Adsorban miktarı (g)	Çözelti pH	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	%Cs adsorpsiyon
0,5	4	8,31	2,92	58,43
	5	7,90	3,03	60,50
	6	0,48	4,88	97,58
	7	0,76	4,81	96,22
	8	0,68	4,83	96,62



Şekil 4.45. Sezyumun PB/Fe₃O₄/VER'de (çöktürme) adsorpsiyonunda çözelti pH'ının etkisi

Sonuçlar incelendiğinde, pH alkali ortama doğru gittikçe %Cs adsorpsiyon değerlerinin yükseldiği görülmüş, en yüksek Cs adsorpsiyon verimi pH 6 noktasında gözlenmiştir. Ayrıca, pH 7 ve 8 noktalarındaki adsorpsiyon verimlerinin de oldukça yüksek ve tatmin edici olduğu gözlenmiştir (%96 seviyesinde).

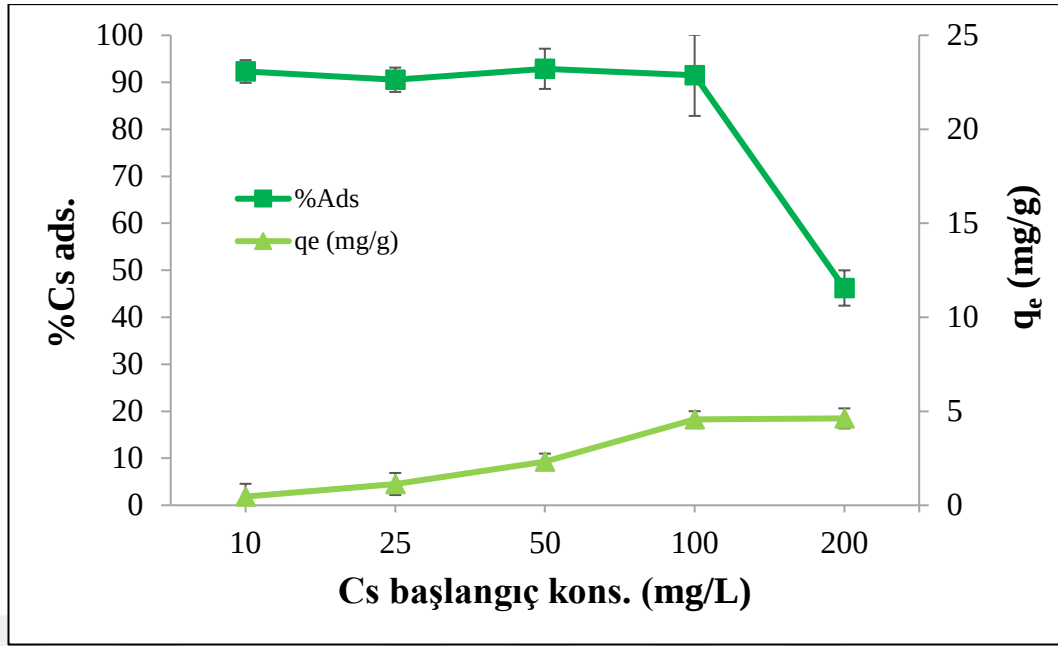
Bu bağlamda, sezyum adsorpsiyonunda optimum çözelti pH'ının pH 6 olduğu sonucuna varılmış ve bu aşamadan sonraki denemelerde çözelti pH'ının pH 6 olarak ayarlanarak çalışmalara devam edilmesine karar kılınmıştır.

4.13.3. Cs Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Sezyum adsorpsiyon prosesinde optimum Cs başlangıç konsantrasyonunun belirlenmesi için yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 4.28.'de verilmiştir. Şekil 4.46.'da farklı çözelti pH'larının Cs adsorpsiyon verimine ve adsorpsiyon kapasitesine olan etkisine ilişkin sonuçlar gösterilmiştir.

Tablo 4.28. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için Cs başlangıç konsantrasyonunun etkisine ilişkin sonuçlar (Deneysel koşullar: 0,5 g, pH 6, 2 saat, 25°C, 25 mL)

Adsorban miktarı (g)	Cs konsantrasyonu (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	%Cs adsorpsiyon
0,5	10	0,15	0,46	92,30
	25	0,47	1,13	90,54
	50	0,71	2,32	92,87
	100	1,71	4,57	91,48
	200	21,51	4,62	46,23



Şekil 4.46. Sezyumun PB/Fe₃O₄/VER'de (çöktürme) adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Sonuçlar incelediğinde, çözelti ortamında Cs başlangıç konsantrasyonu 200 mg/L'e kadar Cs adsorpsiyon verimlerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu, 200 mg/L noktasında verimin ani bir düşüşle %91,48'den %46,23'e düştüğü gözlenmiştir. Bunun yanında 10 mg/L'den başlayarak 200 mg/L Cs başlangıç noktasına kadar Cs adsorpsiyon kapasitelerinin kademeleri olarak arttığı (sırasıyla 0,46, 1,13, 2,32 4,57, 4,62 mg/g) görülmektedir. Esasen 200 mg/L noktasında verimin ani bir şekilde %90 seviyelerinden %46 seviyelerine düşmesi, çözelti ortamındaki Cs⁺ iyonlarının artık istenilen verim ve etkinlikte nanokompozit yüzeyinde tutulamadığını, nanokompozit yüzeylerinin daha fazla Cs'u yüksek etkinlikte adsorplayamadığını göstermektedir. Bu bağlamda her ne kadar 10, 25, 50 ve 100 mg/L noktalarındaki %Cs adsorpsiyon verimleri birbirlerine yakın değerler olsa da, 10, 25, 50 ve 100 mg/L noktaları arasında en yüksek Cs tutulum kapasitesine (4,57 mg/g) sahip olan 100 mg/L noktası optimum Cs başlangıç konsantrasyonu olarak belirlenmiş, bu aşamadan sonraki deneylerde 100 mg/L Cs başlangıç konsantrasyonu ile çalışılmasına karar kılınmıştır.

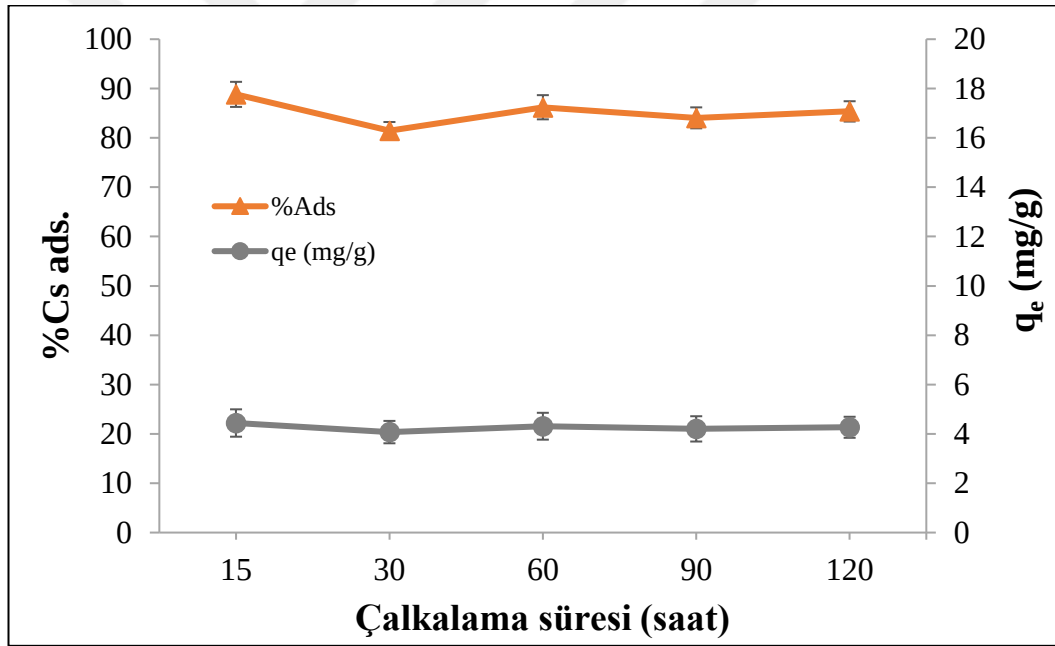
4.13.4. Çalkalama Süresinin Etkisi

Sezyum adsorpsiyonunda optimum çalkalama süresinin belirlenmesi için yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 4.29.'da verilmiştir. Şekil 4.47.'de farklı

çalkalama sürelerinin Cs adsorpsiyon verimine ve adsorpsiyon kapasitesine olan etkisine ilişkin sonuçlar gösterilmiştir.

Tablo 4.29. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için çalkalama süresinin etkisine ilişkin sonuçlar (Deneysel koşullar: 0,5 g, pH 6, 100 mg/L Cs, 25°C, 25 mL)

Adsorban miktarı (g)	Çalkalama süresi (dk)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	%Cs adsorpsiyon
0,5	15	2,24	4,44	88,82
	30	3,71	4,07	81,46
	60	2,76	4,31	86,21
	90	3,19	4,20	84,06
	120	2,93	4,27	85,37



Şekil 4.47. Sezyumun PB/Fe₃O₄/VER’de (çöktürme) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi

Tablo 4.26., Şekil 4.45. ve 4.46.’da görüldüğü üzere, farklı çalkalama noktaları olan 15, 30, 60, 90 ve 120 dk’lar sonunda genel itibari ile %Cs adsorpsiyon verimlerinin birbirlerine yakın olduğu, bununla beraber en yüksek %Cs adsorpsiyon verimini sağlayan çalkalama süresinin 15 dk olduğu gözlenmiştir (%88,82) ancak, 60 dk çalkalama süresi sonunda elde edilen adsorpsiyon verimi de bu değere çok yakın bir değer olduğundan (%86,21) ve 15 dk çalkalama süresinin adsorpsiyon prosesi için

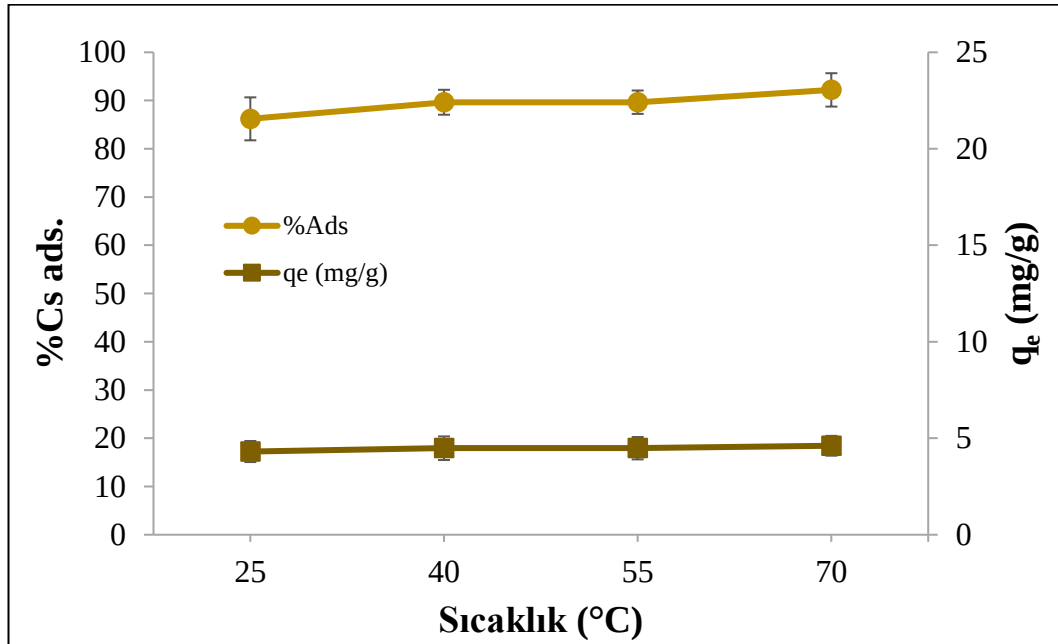
oldukça kısa bir süre olduğu düşünülüşünden Cs adsorpsiyonu için optimum çalkalama süresi 60 dk olarak belirlenmiş ve bir sonraki aşamada deneylere 60 dk çalkalama süresi ile devam edilmesine karar kılınmıştır.

4.13.5. Sıcaklığın Etkisi

Sezyum adsorpsiyonunda optimum banyo sıcaklığının belirlenmesi için yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 4.30.'da verilmiştir. Şekil 4.48.'de farklı banyo sıcaklıklarının Cs adsorpsiyon verimine ve adsorpsiyon kapasitesine olan etkisine ilişkin sonuçlar gösterilmiştir.

Tablo 4.30. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için sıcaklığın etkisine ilişkin sonuçlar (Deneysel koşullar: 0,5 g, pH 6, 100 mg/L Cs, 1 saat, 25 mL)

Adsorban miktarı (g)	Banyo sıcaklığı (°C)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	%Cs adsorpsiyon
0,5	25	2,76	4,31	86,21
	40	2,07	4,48	89,66
	55	2,07	4,48	89,66
	70	1,56	4,61	92,21



Şekil 4.48. Sezyumun PB/Fe₃O₄/VER'de (çöktürme) adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

Sonuçlar incelendiğinde, her ne kadar adsorpsiyon verimleri birbirlerine yakın değerler olsa da, genel itibari ile sıcaklık yükseldikçe %Cs adsorpsiyon verimlerinin kademeli olarak yükselme gösterdiği, en yüksek Cs adsorpsiyon veriminin 70°C banyo sıcaklığında elde edildiği (%92,21) görülmüştür. Buna rağmen 70°C sıcaklığın Cs adsorpsiyon prosesi için ekonomik olmayacağı düşünüldüğünden %89,65 adsorpsiyon verimi sağlayan 40°C sıcaklık noktasının daha uygun bir sıcaklık noktası olduğuna karar kılınmış, buna göre Cs adsorpsiyon prosesinde optimum sıcaklık noktası 40°C olarak belirlenmiş, bundan sonraki aşamada bu sıcaklık noktasında çalışılması planlanmıştır.

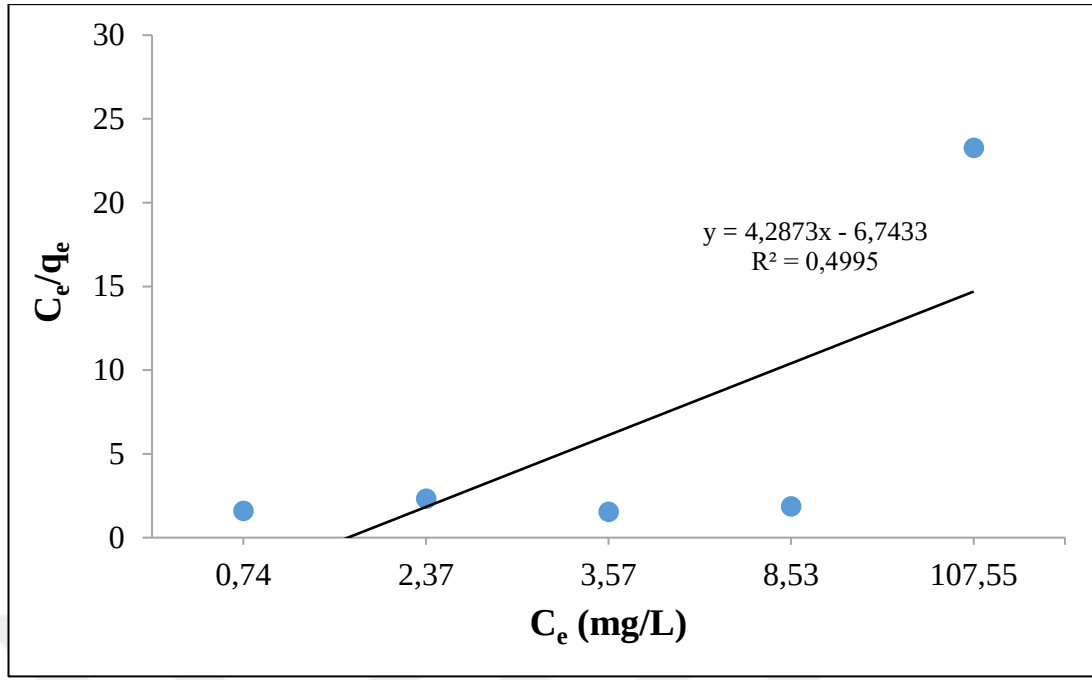
4.14. İzoterm Modellemeleri

4.14.1. Langmuir İzotermi

Çöktürme sentezi ile elde edilen nanokompozit için Langmuir izoterm modellemesine ilişkin sonuçlar Tablo 4.31. ve Şekil 4.59.'da verilmiştir. Farklı Cs başlangıç konsantrasyonları için ayırım faktörü değerlerinin sonuçları Tablo 4.32.'de verilmiştir.

Tablo 4.31. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için Langmuir izotermine ilişkin sonuçlar

C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e	q _{max} (mg/g)	K _L (L/g)	R ²
10	0,74	0,4630	1,5983	0,2333	0,0943	0,4995
25	2,3650	1,1318	2,0896			
50	3,5650	2,3218	1,5355			
100	8,528	4,5736	1,8646			
200	107,55	4,6225	23,2666			



Şekil 4.49. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için Langmuir izotermi

Tablo 4.32. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için ayırım faktörü değerleri

C_0 (mg/L)	R_L
10	1,0604
25	0,4242
50	0,2121
100	0,1060
200	0,0707

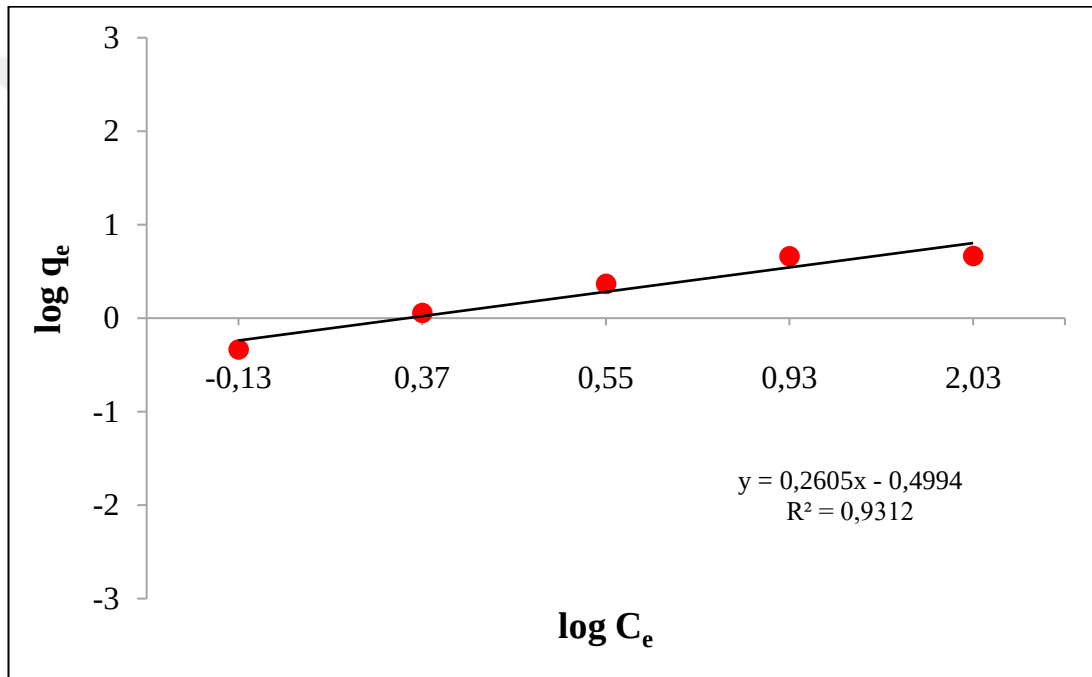
Langmuir izotermi sonuçları incelediğinde her ne kadar 25, 50, 100 ve 200 mg/L C_s başlangıç konsantrasyon noktalarındaki R_L değerleri Langmuir izotermi ile uyumlu gibi görünse de, tüm noktalar birlikte değerlendirildiğinde, lineer regresyon değeri $R^2 = 0,5$ olduğu için PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit kullanılarak gerçekleştirilen C_s adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermi ile uyumlu olmadığı sonucuna varılmıştır.

4.14.2. Freundlich İzotermi

Çöktürme sentezi ile elde edilen nanokompozit için Freundlich izoterm modellemesine ilişkin sonuçlar Tablo 4.33. ve Şekil 4.50.'de verilmiştir.

Tablo 4.33. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için Freundlich izotermine ilişkin sonuçlar

C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	log q _e	log C _e	1/n	K _f (mg/g)	R ²
10	0,74	0,4630	-0,3344	-0,1308	0,2575	3,1369	0,9312
25	2,3650	1,1318	0,0538	0,3738			
50	3,5650	2,3217	0,3658	0,5520			
100	8,528	4,5736	0,6603	0,9308			
200	107,55	4,6225	0,6648	2,0316			

**Şekil 4.50.** PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için Freundlich izotermi

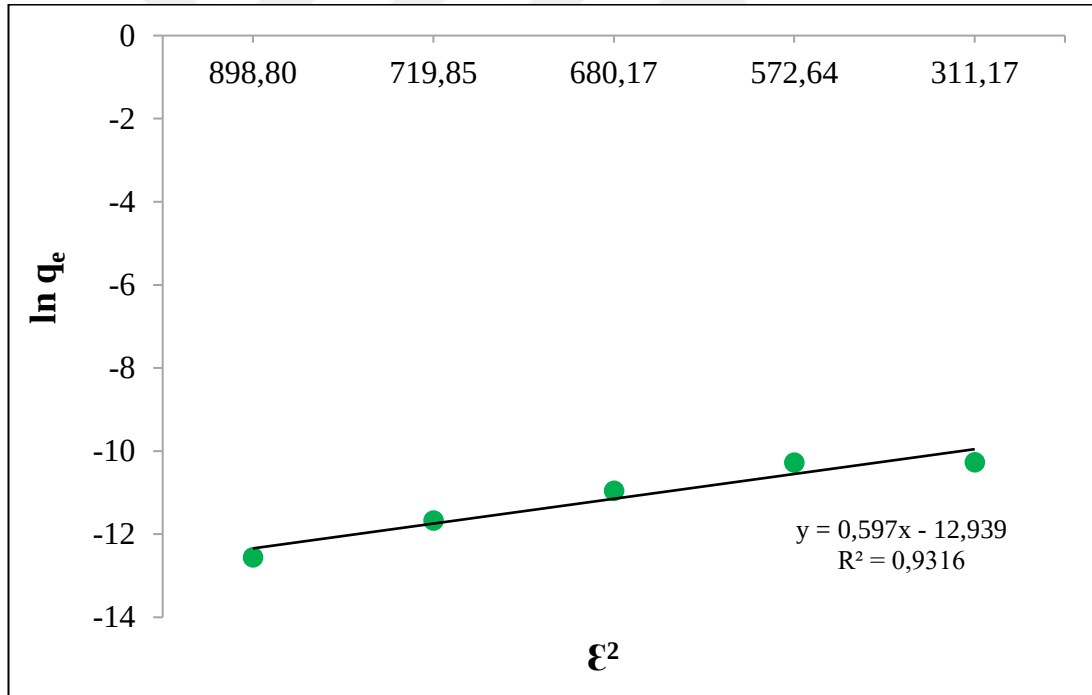
Sonuçlar değerlendirildiğinde 1/n değerinin 1'den küçük bir değerde olması (0,2575) ve lineer regresyon değeri olan R²'nin 0,93 olarak bulunması, sezyum adsorpsiyon prosesinin Freundlich izoterm modeli ile uyumlu olduğunu ve adsorpsiyonun fiziksel bir karakterde olduğunu, heterojen (çok tabakalı) bir yüzeyde gerçekleştiğini göstermektedir.

4.14.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) İzotermi

Çöktürme sentezi ile elde edilen nanokompozit için D-R izoterm modellemesine ilişkin tüm sonuçlar aşağıda Tablo 4.34. ve Şekil 4.51.'de verilmiştir.

Tablo 4.34. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için D-R izotermine ilişkin sonuçlar

C ₀ (mg/L)	C _e (mol/L)	q _e (mol/g)	q _{max} (mg/g)	E (kJ/mol)	K _{DR} (mg/g)	R ²
10	5,56 x 10 ⁻⁶	3,48 x 10 ⁻⁶	11,48	0,9152	0,597	0,9316
25	19,82 x 10 ⁻⁶	8,51 x 10 ⁻⁶				
50	26,80 x 10 ⁻⁶	1,75 x 10 ⁻⁵				
100	64,13 x 10 ⁻⁶	3,44 x 10 ⁻⁵				
200	80,87 x 10 ⁻⁶	3,48 x 10 ⁻⁵				



Şekil 4.51. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için D-R izotermi

D-R izoterm grafiğinde lineer regresyon değerinin R² = 0,93 olarak bulunmuş olması sezyum adsorpsiyon prosesinin D-R izotermi ile uyumlu olduğunu göstermektedir. D-R izoterm modellemesi hesaplamalarına göre adsorpsiyon enerjisi E = 0,92 kJ/mol olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon enerjisi değerinin 8 kJ/mol'dan

düşük olması, prosesin fiziksel bir adsorpsiyon mekanizması üzerinden yürüdüğüne işaretler [133].

4.15. Kinetik Modellemeler

4.15.1. Yalancı 1. Dereceden Kinetik Model (Lagergen modeli)

Yalancı 1. Dereceden kinetik modele ilişkin sonuçlar Tablo 4.35. ve Şekil 4.52.'de verilmiştir.

Tablo 4.35. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için yalancı 1. dereceden kinetik modele ilişkin sonuçlar

Çalkalama süresi	C _e (mg/L)	q _t (mg/g)	q _e (mg/g)	(q _e - q _t)	k ₁	R ²
0,25 saat	11,1760	4,4412	4,3107	-0,1305	uyumsuz	0,06
0,5 saat	18,5424	4,0729		0,2378		
1 saat	13,7851	4,3107		0		
1,5 saat	15,9385	4,2031		0,1076		
2 saat	14,6310	4,2685		0,0422		

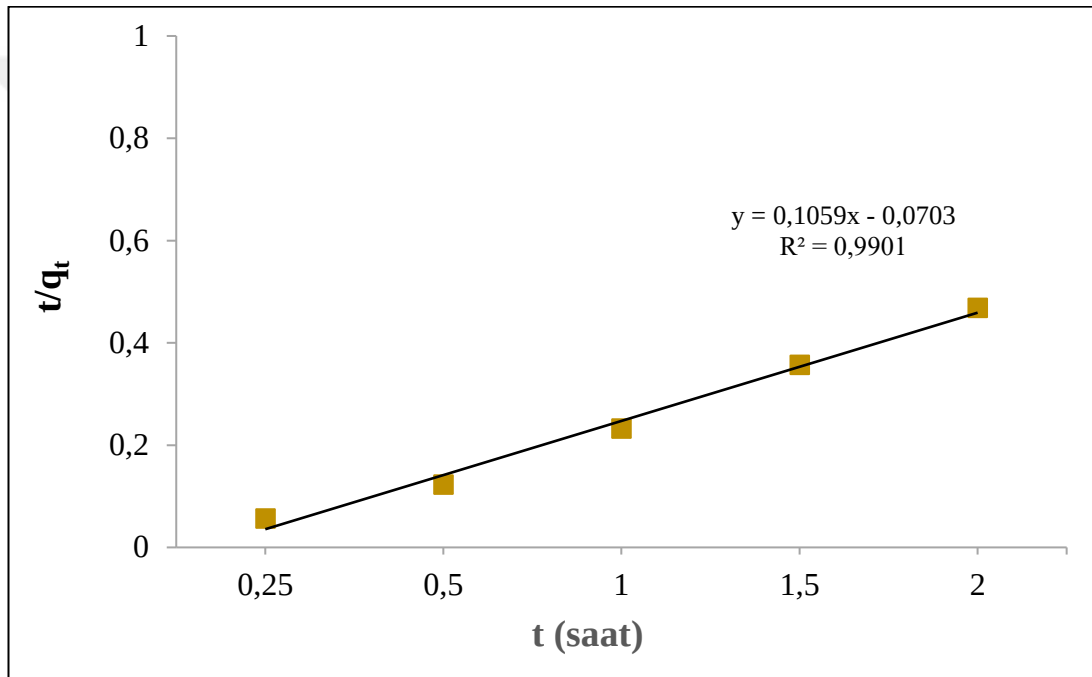
Kinetik model incelediğinde lineer regresyon değeri R²'nin 0,06 olarak bulunmuş olması Cs adsorpsiyon prosesinin Yalancı 1. Dereceden kinetik model ile uyumsuz olduğunu göstermektedir.

4.15.2. Yalancı 2. Dereceden Kinetik Model (Ho modeli)

Yalancı 2. Dereceden kinetik modele ilişkin sonuçlar Tablo 4.36. ve Şekil 4.52.'de verilmiştir.

Tablo 4.36. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için yalancı 2. dereceden kinetik modele ilişkin sonuçlar

Çalkalama süresi	C _e (mg/L)	q _t (mg/g)	q _e (mg/g)	t/q _t	k ₂ (g/mg.saat)	R ²
0,25 saat	11,1760	4,4412	4,3107	0,0563	0,3994	0,9901
0,5 saat	18,5424	4,0729		0,1228		
1 saat	13,7851	4,3107		0,2320		
1,5 saat	15,9385	4,2031		0,3569		
2 saat	14,6310	4,2685		0,4685		



Şekil 4.52. PB/Fe₃O₄/VER'e ait (çöktürme) yalancı 2. dereceden hız modeli

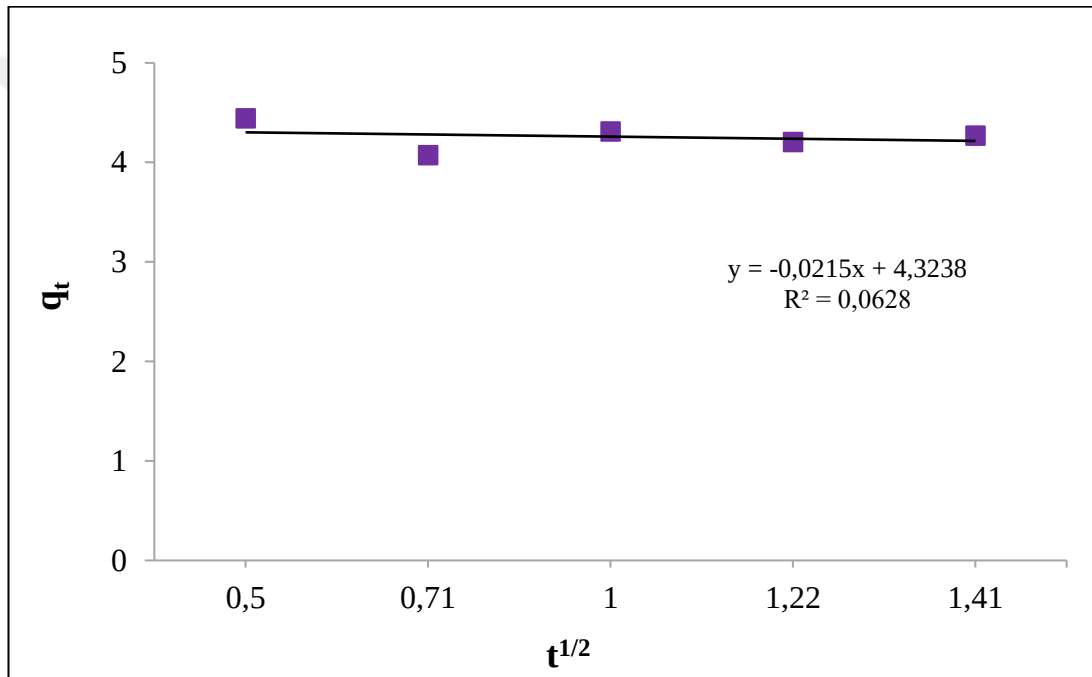
Sonuçlara incelediğinde lineer regresyon değeri R²'nin 0,99 olarak bulunmuş olması Cs adsorpsiyon prosesinin Yalancı 2. Dereceden kinetik model ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

4.15.3. Weber-Morris İntrapartiküler Difüzyon Modeli

Weber-Morris İntrapartiküler Difüzyon modeline ilişkin sonuç Tablo 4.37. ve Şekil 4.53.'de verilmiştir.

Tablo 4.37. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için partikül içi difüzyon kinetik modele ilişkin sonuçlar

Çalkalama süresi	C _e (mg/L)	q _t (mg/g)	q _e (mg/g)	t ^{1/2}	%Cs adsorpsiyon	k _{ipd}	R ²
0,25 saat	11,1760	4,4412	4,2685	0,50	88,82	uyumsuz	0,06
0,5 saat	18,5424	4,0729		0,71	81,46		
1 saat	13,7851	4,3107		1,00	86,21		
1,5 saat	15,9385	4,2031		1,22	84,06		
2 saat	14,6310	4,2685		1,41	85,37		



Şekil 4.53. PB/Fe₃O₄/VER'e ait (çöktürme) partikül içi difüzyon modeli

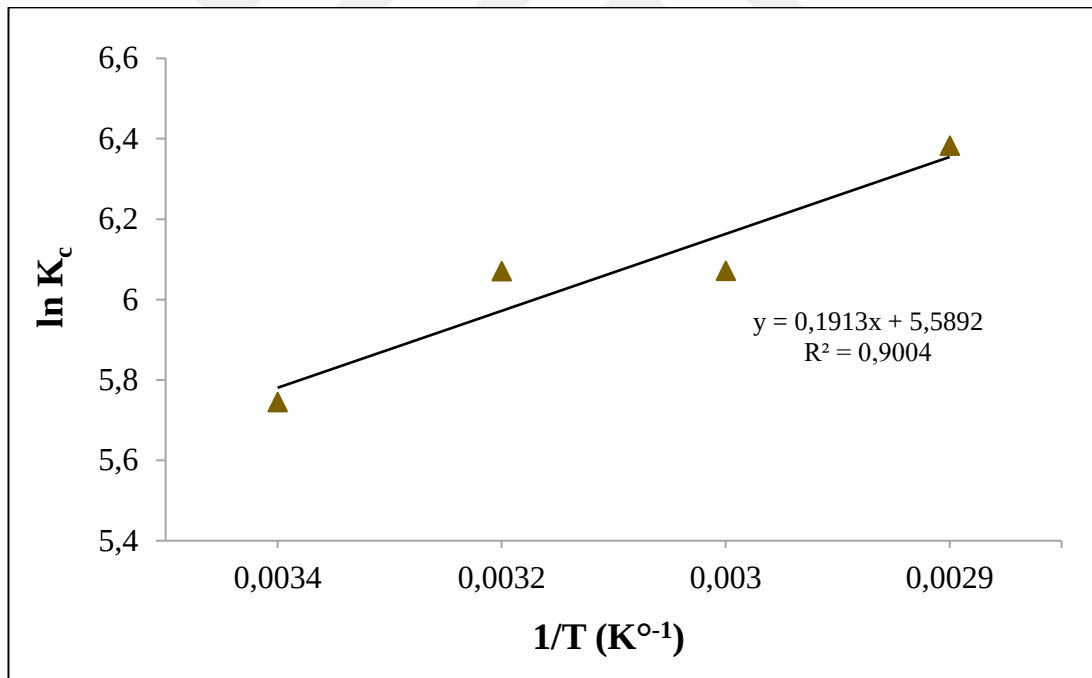
q_t 'ye karşı $t_{1/2}$ grafiği çizildiğinde oluşan doğrusal grafik orjinden geçerse, intrapartiküler difüzyon basamağı adsorpsiyonun hız belirleme basamağı olduğu kabul edilir. Film difüzyonu da burada etkili ise, bu durumda kesişim noktası olan C; pozitif değerler alır [223]. Bu bilgiye göre, Şekil 4.54.'deki grafik incelendiğinde, grafiğin kesim noktası olan C değerinin pozitif bir değer alması ve R^2 değerinin (0,06) şeklinde çok düşük bulunması (grafik doğrusal olmaması), Cs'un PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit ile adsorpsiyonunda film difüzyonunun etkisinin olduğunu göstermektedir (dış difüzyon).

4.16. Termodinamik Parametreler

Yeni nesil manyetik PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon prosesine ilişkin termodinamik niceliklerin belirlenerek adsorpsiyonun fizikokimyasal özelliklerinin ortaya çıkarılması için yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 4.38. ve Şekil 4.54.'de verilmiştir.

Tablo 4.38. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için Van't Hoff eşitliğine ilişkin sonuçlar

T (°K)	1/T (°K ⁻¹)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	K _c = q _e /C _e (mL/g)	ln K _c	R ²
298	0,0034	13,7851	4,3108	312,7	5,7452	0,9004
313	0,0032	10,352	4,4824	433,0	6,0707	
328	0,0030	10,345	4,4828	433,3	6,0714	
343	0,0029	7,7940	4,6103	591,5	6,3827	



Şekil 4.54. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için Van't Hoff grafiği

Cs adsorpsiyon prosesine ilişkin hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 4.39.'da verilmiştir.

Tablo 4.39. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için hesaplanan termodinamik veriler

T (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol. ⁰ K)
298	-13,86	-0,0016	0,0465
313	-14,56		
328	-15,25		
343	-15,95		

Termodinamik sonuçlar incelendiğinde, ΔG^0 değerlerinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden oluşma eğiliminin olduğunu (spontan bir adsorpsiyon olduğunu), ΔH^0 değerinin negatif çıkması adsorpsiyonun ekzotermik karakterde olduğunu, ΔS^0 değerinin pozitif çıkması ise Cs'un nanokompozit yüzeyinde adsorpsiyonu esnasında sıvı-kat faz arasındaki düzensizliğin arttığını göstermektedir.

ΔH^0 değerinin + yani endotermik (ısı alan) olması sıcaklık arttıkça nanokompozit yüzeyinde tutulan Cs⁺ iyonlarının miktarının arttığı, – yani ekzotermik (ısı veren) olması ise sıcaklık arttıkça yüzeyde tutulan Cs⁺ iyonlarının miktarının azaldığı anlamına gelmektedir.

ΔS^0 değerinin pozitif olması adsorpsiyon prosesi sırasında katı-sıvı faz arasında düzensizliğin arttığı, yani nanokompozit ile sıvı faz ara bölgesindeki Cs⁺ iyon derişiminin arttığı, dolayısıyla da nanokompozit yüzeyinde tutulan Cs⁺ iyonlarının derişiminin azaldığı, negatif olması ise adsorpsiyon prosesi sırasında katı-sıvı faz arasında düzensizliğin azaldığı yani nanokompozit ile sıvı faz ara bölgesindeki Cs⁺ iyon derişiminin azaldığı, dolayısıyla da nanokompozit yüzeyinde tutulan Cs⁺ iyonlarının derişiminin arttığı anlamına gelmektedir.

Eğer ΔH değeri;

- ❖ 8 ile 25 kJ/mol aralığında ise adsorpsiyon fizisorpsiyon,
- ❖ 83 ile 830 kJ/mol aralığında ise kemisorpsiyondur [140].

Buna göre Cs adsorpsiyonunda ΔH değerinin -0,0016 kJ/mol olarak bulunmuş olması fiziksel bir adsorpsiyon olayının varlığına işaret etmektedir. Fiziksel adsorpsiyon süreci için ΔG^0 değerinin -20 ile 0 kJ/mol arasında, kimyasal adsorpsiyon için ise -80 ile -400 kJ/mol arasında olması beklenmektedir [195]. ΔG^0 değerlerinin 0

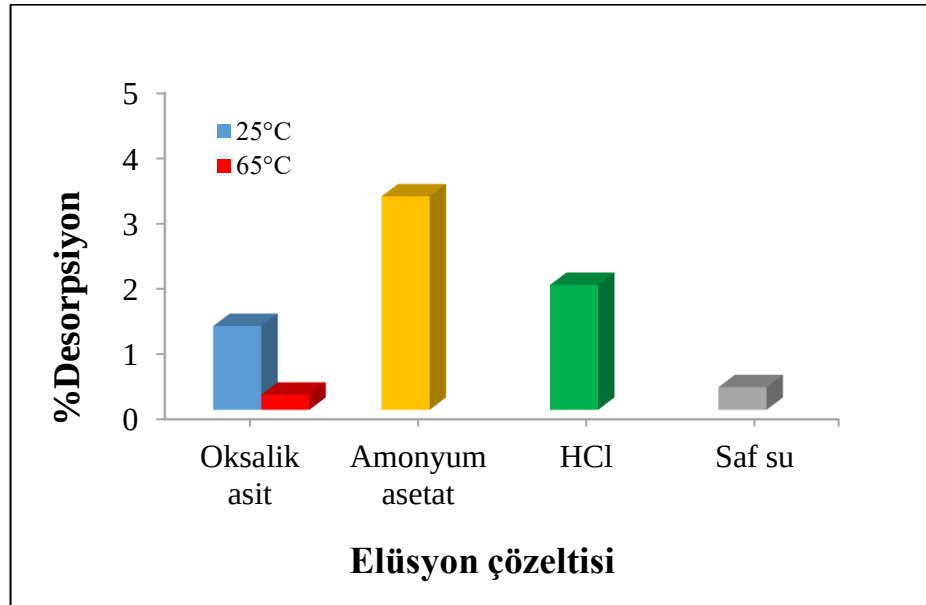
ile -16 kJ/mol aralığında olması Cs'un PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit üzerine tutulumunun fiziksel adsorpsiyon prosesine uyduğunu kanıtlamaktadır.

4.17. Desorpsiyon Çalışmaları

Farklı konsantrasyon ve türlerdeki elüsyon çözeltileri (H₂C₂O₄, NH₄CH₃COO, HCl, saf su) kullanılarak, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmalarına ilişkin sonuçlar Tablo 4.40. ve Şekil 4.55.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.40. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için desorpsiyon çalışmaları (Çözelti hacmi: 10 mL, çalkalama süresi: 1 saat)

Elüsyon çözeltisi	Banyo Sıcaklığı (°C)	(C _e , mg/L)	Desorplanan Cs (%)
1 M H ₂ C ₂ O ₄	25	1,9495	1,2825
1 M H ₂ C ₂ O ₄	65	0,4165	0,2300
1 M NH ₄ Ac	25	5,8925	3,2687
1 M HCl	25	3,0525	1,9112
Saf su	25	0,5948	0,3460



Şekil 4.55. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için desorpsiyon reaktifinin etkisi

Bu sonuçlara göre kullanılan tüm elüsyon çözeltileri için %Desorpsiyon verimlerinin oldukça düşük olduğu, nanokompozitin yüzeyinde adsorplanan Cs^+ iyonlarının desorpsiyon prosesi ile çözeltiye istenen verim ve etkinlikle geri kazandırılmadığı gözlenmiştir. Bununla beraber saf su kullanılarak gerçekleştirilen desorpsiyon prosesi sonucunda Cs^+ iyonlarının çözeltiye çok düşük bir oranda geri kazandırılabilmesi esasen istenen ve beklenen bir durumdur, çünkü nanokompozit tarafından tutularak adsorplanan radyoaktif sezyum çok güçlü bir radyoaktif karaktere sahip olduğundan ve doğal su ortamındaki ekosisteme ve canlılara zarar verebileceğinden geri kazandırılması istenmemektedir.

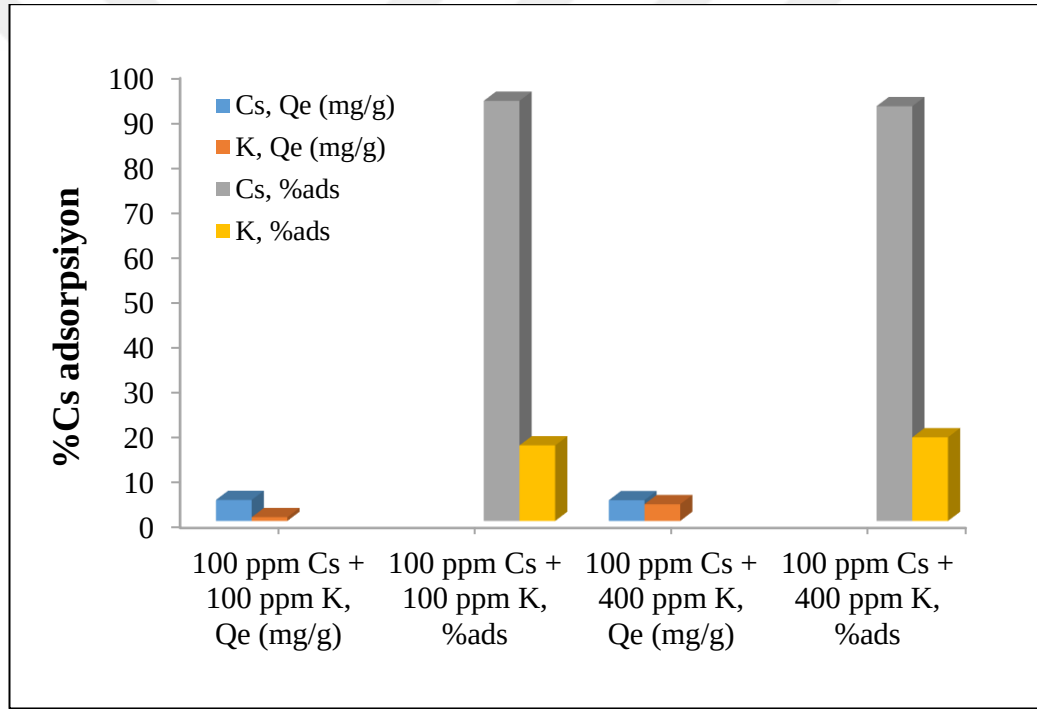
Cs^+ iyonlarının desorpsiyon mekanizması, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kullanıldığında sezyum okzalat tuzu oluşumu ile beraber Cs^+ iyonlarının çözeltiye geri kazandırılması, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ kullanıldığında iyon değişimi prosesine göre çözelti ortamındaki Cs^+ iyonları ile NH_4^+ iyonlarının yer değiştirerek Cs^+ iyonlarının çözeltiye geri kazandırılması, HCl kullanıldığında ise sezyum klorür tuzu oluşumu ile beraber Cs^+ iyonlarının çözeltiye geri kazandırılması şeklindedir.

4.18. Ortak İyon Çalışmaları

Cs adsorpsiyon prosesinde ortak iyon etkisinin araştırılabilmesi için ortak iyon olarak K^+ seçilmiştir, çünkü K , Cs ile çok yakın bir iyonik yarıçapa sahip olduğu için ($\text{RK}^+=1.33 \text{ \AA}$ [225], $\text{RCs}^+=1.70 \text{ \AA}$ [226]) ilgili nanokompozit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinde çözelti ortamındaki Cs^+ iyonlarına çok kuvvetli bir şekilde interferans göstermekte, dolayısıyla da ortamda K^+ iyonları olmayan duruma göre adsorbanın Cs^+ iyonlarını tutma etkinliğinde azalma meydana gelmektedir. Kuşkusuz ki bu azalma etkisi adsorbanın Cs^+ iyonlarını adsorplama etkinliği ve gücü ile doğrudan alakalıdır, çünkü adsorbanın Cs^+ iyonlarına karşı seçiciliği ne kadar yüksekse K^+ iyonlarının interferans etkisi o denli düşük olacaktır. Çalışmaya ilişkin sonuçlar Tablo 4.41. ve Şekil 4.56.'da verilmiştir.

Tablo 4.41. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için ortak iyon çalışmasına ilişkin sonuçlar
(DeneySEL koşullar: 0,5 g, pH 6, 100 mg/L Cs, 4 saat, 25°C, 25 mL)

Numune	Cs, C _e (mg/L)	K, C _e (mg/L)	Cs, q _e (mg/g)	K, q _e (mg/g)	%Cs adsorpsiyon	%K adsorpsiyon
100 mg/L Cs + 100 mg/L K	0,33	4,16	4,67	0,84	93,4	16,8
100 mg/L Cs + 400 mg/L K	0,39	16,28	4,61	3,72	92,2	18,6



Şekil 4.56. PB/Fe₃O₄/VER (çöktürme) için ortak iyon çalışması

Bu sonuçlara göre 100 mg/L Cs + 100 mg/L K koşullarında, çözelti ortamında eşit konsantrasyonlarda Cs⁺ ve K⁺ iyonları mevcut iken ortamdaki Cs⁺ iyonlarının %93'ünün nanokompozit tarafından adsorplanmış olması umut vaad eden bir sonuç olarak yorumlanabilir. Öte yandan 100 mg/L Cs + 400 mg/L K koşullarında, çözelti ortamında Cs⁺ iyonlarının 4 katı fazla konsantrasyonda K⁺ iyonları mevcut iken ortamdaki Cs⁺ iyonlarının %92'sinin nanokompozit tarafından adsorplanmış olması da oldukça başarılı bir sonuç olarak düşünülebilir.

100 mg/L Cs + 100 mg/L K ve 100 mg/L Cs + 400 mg/L K iyon koşullarında seçicilik faktörleri sırası ile $\alpha_{1Cs/K} = 70,80$ ve $\alpha_{2Cs/K} = 51,84$ olarak hesaplanmıştır. Çözelti ortamında K^+ iyonlarının Cs^+ iyonlarına karşı gösterdiği ortak iyon etkisinin gücü düşünüldüğünde, Cs'un çözeltide K'a karşı yüksek seçiciliğe sahip olduğu söylenebilir.

4.19. Ortalama Verim ve Standart Sapma Hesaplamaları

Cs adsorpsiyonu için optimum koşullar altında, bire bir aynı şartlarda uygulanan 3 adet deneme sonucunda elde edilen verilerden ortalama %Cs adsorpsiyon ve standart sapma değerleri hesaplandı. Buna göre yeni nesil manyetik PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit kullanılarak gerçekleştirilen Cs adsorpsiyon prosesi sonucunda standart sapma değerini içeren %Cs adsorpsiyon verimi $91,41 \pm 1,61$ olarak bulunmuştur. Çalışmaya ilişkin sonuçlar Tablo 4.42.'de verilmiştir.

Tablo 4.42. Optimum koşullar altında uygulanan Cs adsorpsiyon denemelerinin sonuçları (Deneysel koşullar: 0,5 g + pH 6 + 100 mg/L Cs + 1 saat + 40°C + 25 mL)

Numune	q_e (mg/g)	%Cs adsorpsiyon	Ortalama %Cs adsorpsiyon	Standart sapma	St. Sapmalı ortalama %Cs adsorpsiyon
1. Deneme	4,4824	89,6480	91,4124	1,6098	$91,41 \pm 1,61$
2. Deneme	4,5524	91,0486			
3. Deneme	4,6770	93,5405			

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Sivas-Yıldızeli Bölgesi Karakoç Madeninden çıkarılan vermikülit mineralinin yapı karakterizasyonu FT-IR, XRD ve XRF karakterizasyon yöntemleri sonuçları;

Vermikülitin FT-IR analizinde 466 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} ve 1631 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla Si-O-M, Si-O ve OH gruplarına aittir ve minerale ait kimyasal yapıyı doğrulamıştır. XRD analizinde $3,34\text{ A}^\circ$, $4,95\text{ A}^\circ$, $9,93\text{ A}^\circ$, $10,16\text{ A}^\circ$, $11,79\text{ A}^\circ$ 'da elde edilen pikler minerale ait karakteristik piklerdir ve bu pikler literatürdeki diğer çalışmalarla uyumludur. XRF analizi sonucunda mineralin kimyasal yapısında %36,3 oranında SiO_2 , %14,6 oranında MgO , %14,8 oranında Al_2O_3 , %12,4 Fe_2O_3 , %4,8 oranında K_2O ve diğer geri kalan bileşenler bulunmuştur.

2. Yeni nesil manyetik PB/ Fe_3O_4 /VER nanokompozit hem tek pota hidrotermal sentez hem de çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş, her iki nanokompozitin de başarılı bir şekilde sentezlendiği FT-IR, XRD, VSM ve SEM-EDX karakterizasyon yöntemleri ile kanıtlanmıştır. Hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen nanokompozitin FT-IR analizinde 457 cm^{-1} , 1001 cm^{-1} ve 2083 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla $\text{Fe}^{+2}\text{-C}\equiv\text{N-Fe}^{+3}$, Si-O-R ve $\text{-C}\equiv\text{N-}$ bağları titreşimlerine aittir ve elde edilen bu pikler nanokompozitin kimyasal yapısını doğrulamıştır. XRD analizinde $7,42\text{ A}^\circ$, 18 A° , $25,58\text{ A}^\circ$, $35,62\text{ A}^\circ$ ve $39,32\text{ A}^\circ$ 'da elde edilen pikler sırasıyla nanokompozitin yapısındaki silikat moleküllerinin, Fe_3O_4 (manyetit) nanopartiküllerin ve Prusya mavisi kristallarının varlığını kanıtlamaktadır. VSM analizinde nanokompozitin düşük doygunluk manyetizasyon değerine sahip olması ($0,15\text{ emu/g}$), sentez aşamasında ortama ilave edilen Fe_3O_4 miktarının ($0,1005\text{ g}$) düşük olmasına bağlanmıştır.

3. Çöktürme sentez yöntemi ile elde edilen nanokompozitin FT-IR analizinde 423 cm^{-1} , 495 cm^{-1} , 591 cm^{-1} , 639 cm^{-1} , 1002 cm^{-1} ve 2082 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla $\text{Fe}^{+2}\text{-C}\equiv\text{N-Fe}^{+3}$, Fe-O, Si-O-R ve $\text{-C}\equiv\text{N-}$ gruplarına aittir ve bunlar nanokompozitin kimyasal yapısını doğrulamıştır. XRD analizinde $17,48\text{ A}^\circ$, $26,16\text{ A}^\circ$, $35,61\text{ A}^\circ$, $39,91\text{ A}^\circ$, $44,71\text{ A}^\circ$ ve $62,88\text{ A}^\circ$ 'da elde edilen pikler ile sırasıyla yapıdaki silikat moleküllerinin, Fe_3O_4 (manyetit) nanopartiküllerin ve Prusya mavisi kristallarının varlığı anlaşılmıştır. VSM

analizi sonucunda elde edilen doygunluk manyetizasyon değeri 21,05 emu/g'dir, bu değer nanokompozitin kuvvetli bir manyetik karaktere sahip olduğunu kanıtlamaktadır. SEM-EDX analizinde 20000 ve 25000x büyütme oranlarında, silikat yüzeylerinde açık ve koyu renkli yığın kümeler halinde nanopartikül formasyonlarının varlığına rastlanmıştır. Dolayısıyla bu durum, Fe₃O₄ ile modifiye edilmiş Prusya mavisi nanopartiküllerin vermikülit minerali ile başarılı bir şekilde nanokompozit hale geldiğini göstermektedir.

4. Cs adsorpsiyon prosesinde optimum adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, sırasıyla ham vermikülit için optimum adsorban miktarı, optimum çözelti pH'ı, Cs başlangıç konsantrasyonu, optimum çalkalama süresi ve optimum banyo sıcaklığı değerleri 0,2 g, pH 8, 200 mg/L, 5 saat ve 25°C, hidrotermal yöntem ile sentezlenen sentezlenen PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit için optimum çözelti pH'ı ve optimum Cs başlangıç konsantrasyonu değerleri pH 5 ve 200 mg/L, çöktürme yöntemi ile sentezlenen PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit için optimum adsorban miktarı, optimum çözelti pH'ı, Cs başlangıç konsantrasyonu, optimum çalkalama süresi ve optimum banyo sıcaklığı değerleri 0,5 g, pH 6, 100 mg/L, 1 saat ve 40°C olarak bulunmuştur.
5. Cs adsorpsiyonunda bire bir aynı koşullarda uygulanan denemeler ve hesaplamalar sonucunda sırasıyla ham vermikülit için optimum koşullarda (0,2 g + pH 8 + 200 mg/L Cs + 5 saat + 20°C + 25 mL), mineralin ortamdaki Cs⁺ iyonlarının %87,03'ünü, hidrotermal yöntem ile sentezlenen PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin optimum koşullarda (0,2 g + pH 5 + 200 mg/L Cs + 5 saat + 25°C + 25 mL) %83,15'ini, çöktürme yöntemi ile sentezlenen PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin optimum koşullarda (0,5 g + pH 6 + 100 mg/L Cs + 1 saat + 40°C + 25 mL) %91,41±1,61'ini tutabildiği tespit edilmiştir.
6. Cs adsorpsiyon prosesinin fizikokimyasal karakterinin belirlenebilmesi için yapılan çalışmalar sonunda elde edilen verilerle adsorpsiyon izotermi oluşturulmuş, buna göre;
 - Ham vermikülit için adsorpsiyonun Langmuir ($R^2 = 0,9840$), Freundlich ($R^2 = 0,9904$) ve D-R izoterm modelleri ($R^2 = 0,9887$) ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre adsorpsiyon prosesinin hem homojen hem de heterojen bir yüzeyde gerçekleştiği, D-R izotermi sonucunda elde edilen adsorpsiyon enerjisi E'nin 16,23 kJ/mol

(8 kJ/mol'dan büyük olması) olarak bulunmuş olması kimyasal adsorpsiyonun proseste daha baskın olduğunu göstermektedir.

- Hidrotermal sentezle elde edilen nanokompozit ile yapılan çalışmalarda Cs adsorpsiyon prosesinin Langmuir ($R^2 = 0,9772$), Freundlich ($R^2 = 0,9308$) ve D-R izotermi ($R^2 = 0,9441$) ile uyumlu olduğu, dolayısıyla proseste hem fiziksel hem de kimyasal bir adsorpsiyonun var olduğu gözlenmiştir. D-R izotermi sonucunda elde edilen adsorpsiyon enerjisinin 10 kJ/mol olarak bulunmuş olması adsorpsiyon prosesinde kimyasal adsorpsiyonun varlığını desteklemektedir.
- Çöktürme sentezi ile elde edilen PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit için adsorpsiyonun Freundlich ($R^2 = 0,9312$) ve D-R izoterm modelleri ($R^2 = 0,9316$) ile uyumlu olduğu, Langmuir izotermine uymadığı gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre adsorpsiyon prosesinin heterojen bir yüzeyde gerçekleştiği ve fiziksel bir adsorpsiyonun prosese hakim olduğu söylenebilmekle beraber, D-R izotermi sonucunda elde edilen adsorpsiyon enerjisi E'nin 0,92 kJ/mol (8 kJ/mol'dan küçük olması) olarak bulunmuş olması bu durumu desteklemiştir.

7. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda ham vermikülitin Yalancı 2. Dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu ($R^2 = 0,9987$), Yalancı 1. Dereceden kinetik model, Elovich modeli ve Weber-Morris partikül içi difüzyon modellerine uyum sağlamadığı görülmüştür. Çöktürme yöntemi ile elde edilen PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin Yalancı 2. Dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu ($R^2 = 0,9901$), Yalancı 1. Dereceden kinetik model ve Weber-Morris partikül içi difüzyon modellerine uymadığı gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre hem vermikülit hem de çöktürme yöntemi ile elde edilen nanokompozit için adsorpsiyon esnasında dış difüzyon (film difüzyonu) mekanizmasının daha baskın olduğu söylenebilir.
8. Cs adsorpsiyon prosesinin termodinamik karakterinin ve termodinamik parametrelerin belirlenebilmesi için yapılan çalışmalar sonunda ham vermikülit için ΔG^0 değerlerinin negatif çıkması (298°K için -16,67 kJ/mol) adsorpsiyonun kendiliğinden oluşma eğiliminin olduğunu, ΔH^0 değerinin (-9,83 kJ/mol) negatif çıkması adsorpsiyonun ekzotermik karakterde olduğunu, ΔS^0 değerinin (22,61 J/mol.°K) pozitif çıkması ise Cs'un vermikülit yüzeyinde adsorpsiyonu esnasında sıvı-kat faz arasındaki düzensizliğin arttığını

göstermektedir. Ayrıca ΔH değerinin -9,83 kJ/mol olarak bulunmuş olması adsorpsiyon prosesindeki fiziksel adsorpsiyonun varlığını kanıtlamaktadır. Çöktürme yöntemi ile elde edilen PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit için ΔG^0 değerlerinin negatif çıkması (298°K için -13,86 kJ/mol) adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini, ΔH^0 değerinin (-0,0016 kJ/mol) negatif çıkması adsorpsiyonun ekzotermik karakterde olduğunu, ΔS^0 değerinin (0,0465 J/mol.°K) pozitif çıkması adsorpsiyon sırasında sıvı-kat faz arasındaki düzensizliğin arttığını göstermiştir.

9. Kullanılan adsorbanların Cs⁺ iyonlarını çözeltiye geri kazandırabilme etkinliği ve gücünün belirlenebilmesi için farklı elüsyon çözeltileri kullanılarak yapılan çalışmalarda ham vermikülit için oksalik asidin %100'e yakın bir desorpsiyon verimi sağladığı, amonyum asetat ve hidroklorik asidin ise sırasıyla %54 ve %58 düzeyinde verimlerle Cs⁺ iyonlarını çözeltiye geri kazandırabildikleri gözlenmiştir. PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit için tüm elüsyon çözeltileri için desorpsiyon verimlerinin oldukça düşük olduğu (oksalik asit için %1,28, amonyum asetat için %3,27, hidroklorik asit için %1,91, saf su için %0,34), dolayısıyla çalışma koşullarının nanokompozit ile Cs⁺ iyonları arasındaki bağların kırılarak metal iyonlarının çözeltiye geri kazandırabilmesi için yeterli olmadığı gözlenmiştir.
10. Ham vermikülit için gerçekleştirilen iyon interferans çalışmaları sonucunda çözeltideki Cs⁺ iyon konsantrasyonu (200 mg/L), K⁺ iyon konsantrasyonundan (100 mg/L) 2 kat daha büyükken, Cs adsorpsiyon verimi %65, K⁺ iyon konsantrasyonu (400 mg/L), Cs⁺ iyon konsantrasyonundan (200 mg/L) 2 kat daha büyükken %41 olarak bulunmuştur. Normal tuzluluğa sahip doğal su konsantrasyonları göz önünde bulundurulduğunda K⁺ ortak iyonları varlığında elde edilen bu değerler kabul edilebilir değerlerdir.
11. Çözelti ortamında Cs⁺ iyonlarına interferans etki gösteren K⁺ iyonları varlığında gerçekleştirilen ortak iyon çalışmaları sonucunda, ortamda yüksek konsantrasyonlarda K⁺ iyonları bulunduğu koşullarda dahi PB/Fe₃O₄/VER nanokompozitin Cs'u yüksek verimlerle adsorplayabildiği görülmüştür. Buna göre çözelti ortamında 100 mg/L Cs⁺ + 100 mg/L K⁺ iyon varlığında nanokompozit, Cs⁺ iyonlarının %93'ünü, ortamda Cs⁺ iyonlarının 4 katı konsantrasyonda K⁺ iyonları mevcut iken, 100 mg/L Cs⁺ + 400 mg/L K⁺ iyon varlığında da %92'sini adsorplayabilmiştir. Bu durum mevcut nanomateryalin

çözelti ortamında Cs'a çok kuvvetli interferans etki gösteren K^+ iyonları varlığında dahi Cs'u çok yüksek bir etkinlikle adsorplayabilme gücüne sahip olduğunu, bu bağlamda mevcut nanokompozitin radyoaktif olarak kontamine olmuş doğal sulardan Cs'un ayırımında umut vaad eden bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

12. Çöktürme sentez yöntemi ile elde edilen PB/Fe₃O₄/VER nanokompozit hem ham vermikülit mineralinden ve hidrotermal sentezle elde edilen nanokompozitten manyetik olarak daha güçlü bir karaktere sahip, hem de çözelti ortamındaki Cs⁺ iyonlarını adsorplama etkinliği diğer iki adsorbana göre daha yüksektir. Sahip olduğu bu özellikler sayesinde dünya literatüründe ilk defa sentezlenen bu yeni nesil nanokompozit, Cs'un çözelti ortamından uzaklaştırılmasında kuvvetli bir adsorban materyal olma özelliğine sahiptir. Ayrıca nanokompozit kuvvetli bir manyetik karaktere de sahip olduğundan, bulunduğu ortamdan bir dış manyetik alan yardımı ile kolaylıkla ayrılabilmekte, dolayısıyla bu durumun ¹³⁷Cs'nin radyoaktif ortamlardan ayırımında büyük bir avantaj teşkil edileceği düşünülmektedir.
13. Tüm bu hususlar göz önünde bulundurulduğunda, zengin doğal yer altı kaynaklarına sahip ülkemizin Sivas-Karakoç madeninden yerel madencilik prosedürleri ile çıkarılan vermikülit minerali ile modifiye ederek elde ettiğimiz manyetik özellikteki bu yeni nesil nanokompozit, dünyanın her hangi bir bölgesinde meydana gelebilecek bir nükleer reaktör kazasında oluşabilecek bir nükleer sızıntıda ¹³⁷Cs'nin radyoaktif olarak kontamine olmuş doğal sulardan uzaklaştırılmasında kullanılabilecek, böylelikle mevcut doktora tezinden elde edilen bu yepyeni nanomateryal, bilime, insanlığa ve ülkemizin nükleer teknolojideki uluslararası prestijine katkı sağlamak için değerlendirilebilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] McLaughlin, P. D., Jones, B., Maher, M. M. (2012). An update on radioactive release and exposures after the Fukushima Dai-ichi nuclear disaster. *The British journal of radiology*, 85(1017), 1222-1225.
- [2] Buesseler, K. O., Jayne, S. R., Fisher, N. S., Rypina, I. I., Baumann, H., Baumann, Z., Yoshida, S. (2012). Fukushima-derived radionuclides in the ocean and biota off Japan. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(16), 5984-5988.
- [3] Chen, S., Hu, J., Han, S., Deng, T., & Belzile, N. (2020). A review on emerging composite materials for cesium adsorption and environmental remediation on the latest decade. *Separation and Purification Technology*, 251, 117340.
- [4] Arai, T. (2014). Radioactive cesium accumulation in freshwater fishes after the Fukushima nuclear accident. *SpringerPlus*, 3(1), 1-13.
- [5] Kamaraj, R., Vasudevan, S. (2015). Evaluation of electrocoagulation process for the removal of strontium and cesium from aqueous solution. *Chemical engineering research and design*, 93, 522-530.
- [6] Rogers, H., Bowers, J., Gates-Anderson, D. (2012). An isotope dilution–precipitation process for removing radioactive cesium from wastewater. *Journal of hazardous materials*, 243, 124-129.
- [7] Li, Z., Pranolo, Y., Zhu, Z., & Cheng, C. Y. (2017b). Solvent extraction of cesium and rubidium from brine solutions using 4- tert -butyl-2-(α -methylbenzyl)-phenol. *Hydrometallurgy*, 171, 1–7.
- [8] Yarusova, S. B., Gordienko, P. S., Panasenکو, A. E., Barinov, N. N., Zemnukhova, L. A. (2019). Sorption properties of sodium and potassium aluminosilicates from alkaline hydrolyzates of rice straw. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 93, 333-337.
- [9] El-Aryan, Y. F., El-Kenany, W. M., Amin, M., Hussin, L. M. S. (2021). Sorption of Some Radionuclides onto Polyacrylonitrile–Ti (IV) Tungstophosphate Composite. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 95(Suppl 1), S171-S178.
- [10] Seema, H., Khan, N., Muhammad, A. (2023). Fabrication of self-assembled Prussian blue graphene hydrogel for highly selective removal of radioactive cesium in water: Adsorption study. *Materials Chemistry and Physics*, 306, 128003.

- [11] Tan, X., Fang, M., Tan, L., Liu, H., Ye, X., Hayat, T., Wang, X. (2018). Core-shell hierarchical $C@Na_2Ti_3O_7 \cdot 9H_2O$ nanostructures for the efficient removal of radionuclides. *Environmental Science: Nano*, 5(5), 1140-1149.
- [12] Ritchie, J. C., McHenry, J. R. (1990). Application of radioactive fallout cesium-137 for measuring soil erosion and sediment accumulation rates and patterns: A review. *Journal of environmental quality*, 19(2), 215-233.
- [13] Durrant, C. B., Begg, J. D., Kersting, A. B., Zavarin, M. (2018). Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite. *Science of the Total Environment*, 610–611, 511–520.
- [14] Osacky, M., Geramian, M., Ivey, D. G., Liu, Q., Etsell, T. H. (2015). Influence of nonswelling clay minerals (illite, kaolinite, and chlorite) on nonaqueous solvent extraction of bitumen. *Energy Fuels*, 29(7), 4150-4159.
- [15] Tambach, T. J., Hensen, E. J., Smit, B. (2004). Molecular simulations of swelling clay minerals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(23), 7586-7596.
- [16] Park, S.-M., Alessi, D. S., Baek, K. (2019). Selective adsorption and irreversible fixation behavior of cesium onto 2:1 layered clay mineral: A mini review. *Journal of Hazardous Materials*, 369, 569–576.
- [17] Yang, H. M., Park, C. W., Bae, P. K., Ahn, T., Seo, B. K., Chung, B. H., Kim, J. D. (2013). Folate-conjugated cross-linked magnetic nanoparticles as potential magnetic resonance probes for in vivo cancer imaging. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(24), 3035-3043.
- [18] Ambashta, R. D., Sillanpää, M. (2010). Water purification using magnetic assistance: a review. *Journal of hazardous materials*, 180(1-3), 38-49.
- [19] Busquets, M. A., Estelrich, J. (2020). Prussian blue nanoparticles: synthesis, surface modification, and biomedical applications. *Drug Discovery Today*, 25(8), 1431-1443.
- [20] Busquets, M. A., Novella-Xicoy, A., Guzmán, V., Estelrich, J. (2019). Facile Synthesis of Novel Prussian Blue-Lipid Nanocomplexes. *Molecules*, 24(22), 4137.
- [21] Ishizaki, M., Akiba, S., Ohtani, A., Hoshi, Y., Ono, K., Matsuba, M., Kurihara, M. (2013). Proton-exchange mechanism of specific Cs^+ adsorption via lattice defect sites of Prussian blue filled with coordination and crystallization water molecules. *Dalton Transactions*, 42(45), 16049-16055.

- [22] Jang, J., Lee, D. S. (2016). Magnetic Prussian blue nanocomposites for effective cesium removal from aqueous solution. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 55(13), 3852-3860.
- [23] Yang, H. M., Jang, S. C., Hong, S. B., Lee, K. W., Roh, C., Huh, Y. S., Seo, B. K. (2016). Prussian blue-functionalized magnetic nanoclusters for the removal of radioactive cesium from water. *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 387-393.
- [24] Qian, J., Xu, J., Kuang, L., Hua, D. (2017). Cesium Removal from Human Blood by Poly (ethylene glycol)-Decorated Prussian Blue Magnetic Nanoparticles. *ChemPlusChem*, 82(6), 888-895.
- [25] Türkiye Bilimler Akademisi. Tüba-Nükleer Enerji Raporu. Ed: İbrahim Dinçer, Türkiye Bilimler Akademisi Yayınları, TÜBA Raporları No: 29, Ankara, 2019, 72 s.
- [26] OECD/NEA, Nuclear Energy Today (Second Edition), Nuclear Development, OECD Publishing, Paris, 2013, 123 s.
- [27] U.S. Energy Information Administration. Nuclear explained. https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=nuclear_home. Son erişim tarihi: 30 Kasım 2018.
- [28] OECD/NEA, Nuclear Energy Today, Nuclear Development, OECD Publishing, Paris, 2003, 112 s.
- [29] World Nuclear Association. (2022). World Nuclear Performance Report. <https://www.world-nuclear.org/world-nuclear-performance-report.aspx>.
- [30] OECD/NEA (2022), Nuclear Energy Data 2021, OECD Publishing, Paris, 76 s.
- [31] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı – Nükleer Enerji. <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Nukleer-Enerji>. Son erişim tarihi: 30 Kasım 2018.
- [32] Türkiye Makine Mühendisleri Odası. Türkiye'nin Enerji Görünümü 2022, TMMOB oda raporu, Ankara, 2022, 380 s.
- [33] Kaynaklarına Göre Kurulu Güç Kapasitemiz Ve Üretim Miktarı, Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, <https://enerji.dsi.gov.tr/Duyuru/Detay/928>. Son erişim tarihi: 31 Mayıs 2023.
- [34] Türkiye Elektrik İletim A.Ş. Türkiye Elektrik Üretim-İletim 2021 Yılı İstatistikleri, 2021 Kurulu Gücünün Birincil Enerji Kaynaklarına Göre Dağılımı, <https://www.teias.gov.tr/turkiye-elektrik-uretim-iletim-istatistikleri>, 2023.

- [35] OECD/NEA (2011), *Trends towards Sustainability in the Nuclear Fuel Cycle*, Nuclear Development, OECD Publishing, Paris, 184 s.
- [36] Uğur, FA. Kıl Minerallerinin Radyoaktif Maddeleri Tutma Özelliklerinin Kılın Yapısına ve İşlem Koşullarına Bağlılığının İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilimdalı, Adana, 2005, 182. (Doktora Tezi).
- [37] Seckler, D. W., Amarasinghe, U., David, M., de Silva, R., Barker, R. World water demand and supply 1990 to 2025: Scenarios and issues. Research report 19, International water management institute: Colombo, 1998.
- [38] Shiklomanov, I. A. World water resources, A New Appraisal and Assessment for the 21st Century. UNESCO: Paris, 1998, 37 s.
- [39] Camacho, A. G., Montaña, M., Vallés, I., Devesa, R., Céspedes-Sánchez, R., Serrano, I., Blázquez, S., Barjola, V. (2012). Behavior of natural radionuclides in wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Radioactivity*, 109, 76–83.
- [40] Olatunji, M. A., Khandaker, M. U., Mahmud, H. E., Amin, Y. M. (2015). Influence of adsorption parameters on cesium uptake from aqueous solutions-a brief review. *RSC advances*, 5(88), 71658-71683.
- [41] World-Nuclear.org; World Nuclear Association. Chernobyl Accident <https://www.world-nuclear.org/information-library/safety-and-security/safety-of-plants/chernobyl-accident.aspx>. Son erişim tarihi: Mayıs 2021.
- [42] Türkiye Atom Enerjisi Kurumu. Çernobil Nükleer Santralinin Özellikleri ve Kazanın Oluşumu, 2. Basım.; Milenyum Form Ofset Basımevi: Ankara, 2007, 24 s.
- [43] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation UNSCEAR 2000 Report Vol. II, Annex J: Exposures and effects of the Chernobyl accident, UNSCEAR: Vienna, 2000.
- [44] Chernobyl Assessment of Radiological and Health Impacts 2002 Update of Chernobyl: Ten Years On, OECD/NEA: Paris, 2002.
- [45] Türkiye Atom Enerjisi Kurumu. Çernobil Kazasının Ülkeler Üzerindeki Etkileri, Çernobil Serisi No:5, 2. Basım.; Ankara, 2007, 60 s.
- [46] National Research Council. Lessons Learned from the Fukushima Nuclear Accident for Improving Safety of U.S. Nuclear Plants. The National Academies Press: Washington DC, 2014.

- [47] Moris-Suzuki, T., Boilley, D., McNeill, D., Gundersen, A. Lessons from Fukushima. Ed.: Dawe, A., Erwood, S. GreenPeace International, Amsterdam, 2012.
- [48] Center for Marine and Environmental Radiation. Current results-Updates. Woods Hole Oceanographic Institution; <https://ourradioactiveocean.org/current-results/>, Son erişim tarihi: 3 Aralık 2015, 2014.
- [49] Smith, J. N., Brown, R. M., Williams, W. J., Robert, M, Nelson, R, Moran, S. Arrival of the Fukushima radioactivity plume in North American continental waters. Ed.: Karl, D. M. Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS), 112(5):2014.
- [50] MacMullin, S., Giovanetti, G. K., Green, M. P., Henning, R., Holmes, R., Vorren, K., Wilkerson, J. F. (2012). Measurement of airborne fission products in Chapel Hill, NC, USA from the Fukushima Dai-ichi reactor accident. *Journal of environmental radioactivity*, 112, 165-170.
- [51] Norman, E. B., Angell, C. T., Chodash, P. A. (2011). Observations of fallout from the Fukushima reactor accident in San Francisco Bay area rainwater. *PloS one*, 6(9), e24330.
- [52] Lochbaum, D., Lyman, E., Stranahan, S. Q. Union of Concerned Scientists. Fukushima:The Story of a Nuclear Disaster. New Press: New York, 2014.
- [53] Fecht, S. 1 Year Later: a Fukushima nuclear disaster timeline. Scientific American. <http://www.scientificamerican.com/article/one-year-later-fukushima-nuclear-disaster>, Son erişim tarihi: 8 Mart 2012.
- [54] World Nuclear Association. Fukushima: Radiation Exposure. United Kingdom: World Nuclear Association. <http://www.world-nuclear.org/info/Safety-and-Security/Safety-of-Plants/Appendices/Fukushima--Radiation-Exposure/>, Son erişim tarihi: Şubat 2021.
- [55] Institut de Radioprotection et de Surete Nucleaire (IRSN). Assessment on the 66th day of projected external doses for populations living in the North-West fallout zone of the Fukushima nuclear accident: Outcome of population evacuation measures. IRSN, 2011 Contract No.: DRPH/2011-10.
- [56] Institut de Radioprotection et de Surete Nucleaire (IRSN). Fukushima, one year later: Initial analyses of the accident and its consequences. IRSN, 2012 March 12. Report No.: Contract No.: IRSN/DG/2012-003.

- [57] Reuters: Fukushima operator finds new source of radiation leak into sea. Channel News Asia; <http://www.reuters.com/article/us-japan-nuclear-idUSKBN0LS1ZN20150224>, Son erişim tarihi: 24 Şubat 2015, 2014.
- [58] Justice, A. Fukushima: Contaminated water leakage still a challenging issue. International Business Times; <http://www.ibtimes.co.uk/fukushima-contaminated-water-leakage-still-challengingissue-1487203>, Son erişim tarihi: 9 Şubat 2015.
- [59] World Health Organization: Health risk assessment from the nuclear accident after the 2011 Great East Japan earthquake and tsunami, based on a preliminary dose estimation, WHO Press:Geneva, Switzerland: 2013.
- [60] Biello, D. What You Should and Shouldn't Worry about after the Fukushima Nuclear Meltdowns. Scientific American. <http://www.scientificamerican.com/article/what-to-worry-about-after-fukushima-nuclear-disaster>, Son erişim tarihi: 9 Ocak 2014.
- [61] Buesseler, K. FAQ: Radiation from Fukushima. Woods Hole Oceanographic Institution. <https://www.whoi.edu/press-room/news-tip/faq-radiation-from-fukushima/>, Son erişim tarihi: 2014.
- [62] RT. Radiation level in tuna off Oregon coast tripled after Fukushima disaster. <http://rt.com/usa/155692-oregon-tuna-radiationtripled-fukushima/>, Son erişim tarihi: 29 Nisan 2014, 2014.
- [63] Ministry of Agriculture Forestry and Fisheries. Response to radionuclide contamination in foods after the nuclear power plant accident. Japan: MAFF; https://www.maff.go.jp/e/policies/food_safety/response.html, Son erişim tarihi: Eylül 2022.
- [64] PBS Newshour: Newshour productions. Contaminated Waters: Fishing for data in the radioactive waters off Fukushima. NewsHour Productions LLC; <http://www.pbs.org/newshour/bb/safety-fishing-fukushima/>, Son erişim tarihi: 5 Mart 2014.
- [65] Madigan, D. J., Baumann, Z., Fisher, N. S. (2012). Pacific bluefin tuna transport Fukushima-derived radionuclides from Japan to California. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(24), 9483-9486.
- [66] Kaner, R. Cesium. American Chemical Society Publications, Chemical and Engineering News, <https://pubsapp.acs.org/cen/80th/print/cesium.html#Anchor-Richard-12923>, 2003.

- [67] Hoch, C. Cesium isotope. Institut Für Seltene Erden Und Metalle AG, <https://en.institut-seltene-erden.de/seltene-erden-und-metalle/strategische-sonder-metalle/caesium/caesium-133-cs133-isotop>.
- [68] Lu, J., Dreisinger, D., McElroy, R., Oloman, C. W., Downing, B. T., Trueman, D. (2022). Cesium extraction from the Taron deposit. *Hydrometallurgy*, 210, 105823.
- [69] Gault, W. A. (1966). Cesium from Pollucite by Aluminum Reduction. *Proceedings of Iowa Academy of Science*, 73(1), 81-96.
- [70] Ferguson, W., Gorrie, D. Cesium and Cesium Compounds, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley:New York, 2011; 1–17 s.
- [71] Buttermann, W. C., Brooks, W. E., Reese Jr, G. R. Mineral Commodity Profile: Cesium. United States Geological Survey, <http://pubs.usgs.gov/of/2004/1432/>, Son erişim tarihi: 12 Ocak 2013, 2005.
- [72] Kaner, R. It's Elemental: The Periodic Table–Cesium. American Chemical Society: Chemical and Engineering News; <http://pubs.acs.org/cen/80th/cesium.html>, Son erişim tarihi: Ekim 2014, 2003.
- [73] Holleman, A. F., Wiberg, E., Wiberg, N. Vergleichende. Übersicht über die Gruppe der Alkalimetalle, Lehrbuch der Anorganischen Chemie (in German), Walter de Gruyter: Berlin, 1985, 953–955 s.
- [74] The ACS Style Guide: Effective Communication of Scientific Information, Ed.: A. Coghill and R. L. Garson, American Chemical Society: Washington, D.C., 2006, 127 s.
- [75] Lin, Y., Fryxell, G. E., Wu, H., Engelhard, M. (2001). Selective sorption of cesium using self-assembled monolayers on mesoporous supports. *Environmental science technology*, 35(19), 3962-3966.
- [76] Nilchi, A., Saberi, R., Moradi, M., Azizpour, H., Zarghami, R. (2011). Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate–PAN composite ion exchanger from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 572-580.
- [77] Rengaraj, S., Yeon, K. H., Kang, S. Y., Lee, J. U., Kim, K. W., Moon, S. H. (2002). Studies on adsorptive removal of Co (II), Cr (III) and Ni (II) by IRN77 cation-exchange resin. *Journal of hazardous materials*, 92(2), 185-198.
- [78] Sangvanich, T., Sukwarotwat, V., Wiacek, R. J., Grudzien, R. M., Fryxell, G. E., Addleman, R. S., Yantasee, W. (2010). Selective capture of cesium and thallium

- from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica. *Journal of hazardous materials*, 182(1-3), 225-231.
- [79] Ofomaja, A. E., Pholosi, A., Naidoo, E. B. (2014). Kinetics and competitive modeling of cesium biosorption onto iron (III) hexacyanoferrate modified pine cone powder. *International Biodeterioration Biodegradation*, 92, 71-78.
- [80] Sheha, R. R. (2012). Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate (II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions. *Journal of colloid and interface science*, 388(1), 21-30.
- [81] Dahiya, S., Tripathi, R. M., Hegde, A. G. (2008). Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 150(2), 376-386.
- [82] Zeolite Ion Exchange in Radioactive Municipal Wastewater Treatment in Natural Zeolites, Occurrence, Properties Use, Ed.: B. W. Mercer, L. L. Ln Ames Jr, L. B. Sand and F. A. Mumplon, Pergamon Press: Oxford, 1978, 451–459 s.
- [83] Song, K. C., Lee, H. K., Moon, H., Lee, K. J. (1997). Simultaneous removal of the radiotoxic nuclides ^{137}Cs ^{129}I from aqueous solution. *Sep. Purif. Technol*, 12, 215–217.
- [84] ICRP, Individual Monitoring for Internal Exposure of Worker: Replacement of ICRP Publication, Pergamon Press, 1998, 78 s.
- [85] Bick M. Cesium Chemicals from the World's Leading Producer, Chemetall:Frankfurt, Germany, 1989.
- [86] Doğan, E. Metakrilik asitli kopolimer üzerine sulu çözeltilerden Cs(I) iyonlarının adsorpsiyonu, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, İstanbul, 2010, 67. (Yüksek lisans tezi)
- [87] Sidgwick, N. V. The Chemical Elements and Their Compounds, Vol. 1, Oxford University Press:London, 1950, 59–102 s.
- [88] National Council on Radiation Protection and Measurements. Cesium-137 from the Environment to Man: Metabolism and Dose: recommendations of the National Council on Radiation Protection and Measurements, NCRP Report 52: Washington, D.C., 1977.
- [89] Wikipedia. Isotopes of Caesium, Wikipedia Free Encyclopedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Isotopes_of_caesium, Son erişim tarihi: 9 Ocak 2016.

- [90] Cesium (revised), Chemical Elements: From Carbon to Krypton, *Encyclopedia.com.*, <http://www.encyclopedia.com/topic/cesium.aspx>, Son erişim tarihi: 21 Mayıs 2018, 2006.
- [91] Mellah, A., Chegrouche, S., Barkat, M. (2007). The precipitation of ammonium uranyl carbonate (AUC): thermodynamic and kinetic investigations. *Hydrometallurgy*, 85(2-4), 163-171.
- [92] Singh, T. S., Pant, K. K. (2004). Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As (III) on activated alumina. *Separation and purification technology*, 36(2), 139-147.
- [93] Jennewein, S., Park, H., DeJong, J. M., Long, R. M., Bollon, A. P., Croteau, R. B. (2005). Coexpression in yeast of *Taxus* cytochrome P450 reductase with cytochrome P450 oxygenases involved in Taxol biosynthesis. *Biotechnol. Bioeng.*, 89, 588–598.
- [94] Chellam, S., Clifford, D. A. (2002). Physical–Chemical Treatment of Groundwater Contaminated by Leachate from Surface Disposal of Uranium Tailings. *Journal of Environmental Engineering*, 128(10), 942–952.
- [95] Phillips, D. H., Gu, B., Watson, D. B., Parmele, C. S. (2008). Uranium removal from contaminated groundwater by synthetic resins. *Water Research*, 42(1-2), 260–268.
- [96] Morel, A., Zuo, K., Xia, X., Wei, J., Luo, X., Liang, P., Huang, X. (2012). Microbial desalination cells packed with ion-exchange resin to enhance water desalination rate. *Bioresource Technology*, 118, 43–48.
- [97] Wang, H., Zhang, P., Ma, X., Jiang, S., Huang, Y., Zhai, L.-F. (2014). Preparation, characterization of electrospun meso-hydroxylapatite nanofibers and their sorptions on Co(II). *Journal of Hazardous Materials*, 265, 158–165.
- [98] Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361–377.
- [99] Barakat, M. A., Schmidt, E. (2010). Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater. *Desalination*, 256(1-3), 90–93.
- [100] Hepel, M., Xingmin, Z., Stephenson, R., Perkins, S. M. (1997). Use of Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Technique to Track Electrochemically Assisted Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Cation-Exchange Composite Polypyrrole-Modified Electrodes. *Microchemical Journal*, 56(1), 79–92.

- [101] Rana, D., Matsuura, T., Kassim, M. J., Ismail, A. F. (2013). Radioactive decontamination of water by membrane processes - a review. *Desalination*, 321, 77–92.
- [102] Khedr, M. G. (2013). Radioactive contamination of groundwater, special aspects and advantages of removal by reverse osmosis and nanofiltration. *Desalination*, 321, 47–54.
- [103] Raut, D. R., Mohapatra, P. K., Choudhary, M. I., Nayak, S. K. (2013). Evaluation of two calix-crown-6 ligands for the recovery of radio cesium from nuclear waste solutions: Solvent extraction and liquid membrane studies. *Journal of Membrane Science*, 429, 197–205.
- [104] Humelnicu, D., Dinu, M. V., Dragan, E. S. (2011). Adsorption characteristics of UO_2^{2+} and Th^{4+} ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 447–455.
- [105] Huang, Y., Wang, W., Feng, Q., Dong, F. (2017). Preparation of magnetic clinoptilolite/ CoFe_2O_4 composites for removal of Sr^{2+} from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(1), 58–66.
- [106] Tavengwa, N. T., Cukrowska, E., Chimuka, L. (2014). Preparation, characterization and application of NaHCO_3 leached bulk U(VI) imprinted polymers endowed with γ -MPS coated magnetite in contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, 267, 221–228.
- [107] Apak, R., Atun, G., Güçlü, K., Tütem, E. (1996). Sorptive Removal of Cesium-137 and Strontium-90 from Water by Unconventional Sorbents. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 33(5), 396–402.
- [108] Liu, C., Huang, Y., Naismith, N., Economy, J., Talbott, J. L. (2003). Novel Polymeric Chelating Fibers for Selective Removal of Mercury and Cesium from Water. *Environmental Science Technology*, 37(18), 4261–4268.
- [109] Marmier, N., Delisée, A., Fromage, F. (1999). Surface Complexation Modeling of Yb(III) and Cs(I) Sorption on Silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212(2), 228–233.
- [110] Wu, J., Xu, Q., Bai, T. (2007). Adsorption behavior of some radionuclides on the Chinese weathered coal. *Applied Radiation and Isotopes*, 65(8), 901–909.

- [111] Alaqrbeh, M. (2021). Adsorption phenomena: Definition, mechanisms, and adsorption types: Short review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, 13, 43-51.
- [112] Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224.
- [113] Bajpai, A. K., Rajpoot, M. (1999). Adsorption techniques-a review. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 8, 844-860
- [114] Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 755-765.
- [115] Jadoun, S., Fuentes, J. P., Urbano, B. F., Yáñez, J. (2022). A review on adsorption of heavy metals from wastewater using conducting polymer-based materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 109226.
- [116] Zvinowanda, C. M., Okonkwo, J. O., Shabalala, P. N., Agyei, N. M. (2009). A novel adsorbent for heavy metal remediation in aqueous environments. *International Journal of Environmental Science Technology*, 6, 425-434.
- [117] Ananpattarachai, J., Kajitvichyanukul, P. (2016). Enhancement of chromium removal efficiency on adsorption and photocatalytic reduction using a biocatalyst, titania-impregnated chitosan/xylan hybrid film. *Journal of Cleaner Production*, 130, 126-136.
- [118] Jaman, H., Chakraborty, D., Saha, P. (2009). A study of the thermodynamics and kinetics of copper adsorption using chemically modified rice husk. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 37(9), 704-711.
- [119] Mahmoud, A. M., Ibrahim, F. A., Shaban, S. A., Youssef, N. A. (2015). Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution by nickel oxide nano catalyst prepared by different methods. *Egyptian Journal of Petroleum*, 24(1), 27-35.
- [120] Abdullah, N. H., Shameli, K., Abdullah, E. C., Abdullah, L. C. (2019). Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites: synthesis, properties, and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes. *Composites Part B: Engineering*, 162, 538-568.
- [121] Lin, W. H., Kuo, J., Lo, S. L. (2021). Effect of light irradiation on heavy metal adsorption onto microplastics. *Chemosphere*, 285, 131457.

- [122] Krishnani, K. K., Srinives, S., Mohapatra, B. C., Boddu, V. M., Hao, J., Meng, X., Mulchandani, A. (2013). Hexavalent chromium removal mechanism using conducting polymers. *Journal of hazardous materials*, 252, 99-106.
- [123] Arora, R. (2019). Adsorption of heavy metals—a review. *Materials Today: Proceedings*, 18, 4745-4750.
- [124] Jamnongkan, T., Wattanakornsiri, A., Wachirawongsakorn, P., Kaewpirom, S. (2014). Effects of crosslinking degree of poly (vinyl alcohol) hydrogel in aqueous solution: kinetics and mechanism of copper (II) adsorption. *Polymer bulletin*, 71, 1081-1100.
- [125] Firdaus, M. L., Krisnanto, N., Alwi, W., Muhammad, R., Serunting, M. A. (2017). Adsorption of textile dye by activated carbon made from rice straw and palm oil midrib. *Aceh International Journal of Science and Technology*, 6(1), 1-7.
- [126] Sahmoune, M. N. (2019). Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 17(2), 697-704.
- [127] Joshi, N. C., Malik, N., Singh, A. (2020). Synthesis and characterizations of polythiophene–Al₂O₃ based nanosorbent and its applications in the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30, 1438-1447.
- [128] Aksu, Z., Kutsal, T. (1991). A bioseparation process for removing lead (II) ions from waste water by using *C. vulgaris*. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 52(1), 109-118.
- [129] Bolis, V. Fundamentals in Adsorption at the Solid-Gas Interface. Concepts and Thermodynamics. In: Auroux, A. (eds) *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*. Springer Series in Materials Science, vol 154. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [130] Covelo, E. F., Vega, F. A., Andrade, M. L. (2007). Heavy metal sorption and desorption capacity of soils containing endogenous contaminants. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 419-430.
- [131] Mckay, G. B. H. S., Blair, H. S., Gardner, J. R. (1982). Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. *Journal of applied polymer science*, 27(8), 3043-3057.

- [132] Manohar, D. M., Noeline, B. F., Anirudhan, T. S. (2006). Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase. *Applied Clay Science*, 31(3-4), 194-206.
- [133] Thilagan, J., Gopalakrishnan, S., Kannadasan, T. (2013). A comparative study on adsorption of copper (ii) ions in aqueous solution by;(a) chitosan blended with cellulose and cross linked by formaldehyde,(b) chitosan immobilised on red soil,(c) chitosan reinforced by banana stem fibre. *Int. J. Appl. Eng. Technol*, 3(1), 35-60.
- [134] Wibowo, E., Rokhmat, M., Abdullah, M. (2017). Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics. *Desalination*, 409, 146-156.
- [135] Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- [136] Ho, Y. S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- [137] Akalın, H. A., Hiçsönmez, Ü., Yılmaz, H. (2018). Removal of cesium from aqueous solution by adsorption onto Sivas-Yıldızeli (Türkiye) vermiculite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 5(1), 85-116.
- [138] Weber Jr, W. J., Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.
- [139] Abdel-Ghani, N. T., Rawash, E. S. A., El-Chaghaby, G. A. (2016). Equilibrium and kinetic study for the adsorption of p-nitrophenol from wastewater using olive cake based activated carbon. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 2(1), 11-18.
- [140] Vijayakumar, G., Tamilarasan, R., Dharmendirakumar, M. (2012). Adsorption, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. *J. Mater. Environ. Sci*, 3(1), 157-170.
- [141] Yasunari, T. J., Stohl, A., Hayano, R. S., Burkhart, J. F., Eckhardt, S. G., Yasunari, T. (2011). Cesium-137 deposition and contamination of Japanese soils due to the Fukushima nuclear accident. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(49), 19530–19534.

- [142] Fesenko, S., Alexakhin, R., Balonov, M., Bogdevitch, I., Howard, B. J., Kashparov, V., Sanzharova, N. I., Panov, A., Voigt, G., Zhuchenka, Y. (2007). An extended critical review of twenty years of countermeasures used in agriculture after the Chernobyl accident. *Science of the Total Environment*, 383(1–3), 1.
- [143] Beresford, N. A., Howard, B. J. (2011). An overview of the transfer of radionuclides to farm animals and potential countermeasures of relevance to Fukushima releases. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 7(3), 382–384.
- [144] Thammawong, C., Opaprakasit, P., Tangboriboonrat, P., Sreearunothai, P. (2013). Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(6).
- [145] DeMuth, S. (1999). A Cost Comparison of Organic versus Inorganic Ion Exchange Resin for Remediation of High-Level Waste. *Remediation Journal*, 10(1), 107–117.
- [146] Borai, E. H., Risto Harjula, Malinen, L., Airi Paajanen. (2009). Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals. *Journal of Hazardous Materials*, 172(1), 416–422.
- [147] Cuc, D., Bouguet-Bonnet, S., Morel-Desrosiers, N., Morel, J.-P., Mutzenhardt, P., Canet, D. (2009). Behavior of Cesium and Thallium Cations inside a Calixarene Cavity As Probed by Nuclear Spin Relaxation. Evidence of Cation– π Interactions in Water. *Journal of Physical Chemistry B*, 113(31), 10800–10807.
- [148] Faustino, P. J., Yang, Y., Progar, J. J., Brownell, C. E., Nakissa Sadrieh, May, J. C., Leutzinger, E., Place, D. E., Duffy, E. P., Houn, F., Loewke, S. A., Mecozzi, V. J., Ellison, C. J., Khan, M. A., Hussain, A. S., Lyon, R. C. (2008). Quantitative determination of cesium binding to ferric hexacyanoferrate: Prussian blue. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 47(1), 114–125.
- [149] Hu, M., Furukawa, S., Ryo Ohtani, Hiroaki Sukegawa, Nemoto, Y., Reboul, J., Kitagawa, S., Yamauchi, Y. (2012). Synthesis of Prussian Blue Nanoparticles with a Hollow Interior by Controlled Chemical Etching. *Angewandte Chemie*, 51(4), 984–988.
- [150] Shylesh, S., Schünemann, V., Thiel, Werner R. (2010). Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(20), 3428–3459.

- [151] Kosaka, K., Asami, M., Kobashigawa, N., Ohkubo, K., Terada, H., Kishida, N., Akiba, M. (2012). Removal of radioactive iodine and cesium in water purification processes after an explosion at a nuclear power plant due to the Great East Japan Earthquake. *Water Research*, 46(14), 4397–4404.
- [152] Yan, F., Sun, L., Li, F., Zhuang, J., Wang, H., Yang, W. (2011). Mesoporous silica-coated superparamagnetic particles prepared by pseudomorphic transformation and their application in purification of plasmid DNA. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(12), 6613–6620.
- [153] Thammawong, C., Sreearunothai, P., Petchsuk, A., Tangboriboonrat, P., Pimpha, N., Opaprakasit, P. (2012). Preparation and characterizations of naproxen-loaded magnetic nanoparticles coated with PLA-g-chitosan copolymer. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(8).
- [154] Dickinson, M., Scott, T. B. (2010). The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 171–179.
- [155] Kaminski, M., Landsberger, S., Núñez L, Vandegrift, G. F. (1997). Sorption capacity of ferromagnetic microparticles coated with CMPO. *Separation Science and Technology*, 32(1-4), 115–126.
- [156] Crane, R. A., Dickinson, M., Popescu, I. C., Scott, T. B. (2011). Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water. *Water Research*, 45(9), 2931–2942.
- [157] Ebner, A. D., Ritter, J. A., Navratil, J. D. (2001). Adsorption of cesium, strontium, and cobalt ions on magnetite and a magnetite–silica composite. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 40(7), 1615–1623.
- [158] Pearce, J. (1994). Studies of any toxicological effects of Prussian blue compounds in mammals-A review. *Food and Chemical Toxicology*, 32(6), 577–582.
- [159] Lian, H., Hu, M., Liu, C., Yamauchi, Y., Wu, K. C. (2012). Highly biocompatible, hollow coordination polymer nanoparticles as cisplatin carriers for efficient intracellular drug delivery. *Chemical Communications*, 48(42), 5151.
- [160] Hu, M., Belik, A. A., Imura, M., Mibu, K., Tsujimoto, Y., Yamauchi, Y. (2012). Synthesis of Superparamagnetic Nanoporous Iron Oxide Particles with Hollow Interiors by Using Prussian Blue Coordination Polymers. *Chemistry of Materials*, 24(14), 2698–2707.

- [161] Chiang, Y., Hu, M., Yuichiro Kamachi, Ishihara, S., Takai, K., Tsujimoto, Y., Katsuhiko Ariga, Kevin C.-W. Wu, Yamauchi, Y. (2013). Rational Design and Synthesis of Cyano-Bridged Coordination Polymers with Precise Control of Particle Size from 20 to 500 nm. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013(18), 3141–3145.
- [162] Hu, M., Ishihara, S., Ariga, K., Imura, M., Yamauchi, Y. (2013). Kinetically Controlled Crystallization for Synthesis of Monodispersed Coordination Polymer Nanocubes and Their Self-Assembly to Periodic Arrangements. *Chemistry: A European Journal*, 19(6), 1882–1885.
- [163] Hu, M., Belik, A. A., Imura, M., Yamauchi, Y. (2013). Tailored Design of Multiple Nanoarchitectures in Metal-Cyanide Hybrid Coordination Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 135(1), 384–391.
- [164] Hu, M., Yamauchi, Y. (2011). Synthesis of a Titanium-Containing Prussian-Blue Analogue with a Well-Defined Cube Structure and Its Thermal Conversion into a Nanoporous Titanium-Iron-Based Oxide. *Chemistry-an Asian Journal*, 6(9), 2282–2286.
- [165] Thompson, D. F., Church, C. O. (2001). Prussian Blue for Treatment of Radiocesium Poisoning. *Pharmacotherapy*, 21(11), 1364–1367.
- [166] Barton, G. B., Hepworth, J., McClanahan, E., Moore, R., Van Tuyl, H. (1958). Chemical Processing Wastes. Recovering Fission Products. *Industrial Engineering Chemistry*, 50(2), 212–216.
- [167] Namiki, Y., Namiki, T., Ishii, Y., Koido, S., Nagase, Y., Tsubota, A., Tada, N., Kitamoto, Y. (2012). Inorganic-Organic Magnetic Nanocomposites for use in Preventive Medicine: A Rapid and Reliable Elimination System for Cesium. *Pharmaceutical Research*, 29(5), 1404–1418.
- [168] Delchet, C., Tokarev, A., Dumail, X., Toquer, G., Barré, Y., Guari, Y., Guerin, C., Larionova, J., Grandjean, A. (2012). Extraction of radioactive cesium using innovative functionalized porous materials. *RSC Advances*, 2(13), 5707.
- [169] Parab, H., Sudersanan, M. (2010). Engineering a lignocellulosic biosorbent – Coir pith for removal of cesium from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 44(3), 854–860.
- [170] Chang, C., Chau, L., Hu, W., Wang, C., Liao, J. (2008). Nickel hexacyanoferrate multilayers on functionalized mesoporous silica supports for

- selective sorption and sensing of cesium. *Microporous and Mesoporous Materials*, 109(1–3), 505–512.
- [171] Rassat, S. D., Sukamto, J. H., Orth, R., Lilga, M. A., Hallen, R. T. (1999). Development of an electrically switched ion exchange process for selective ion separations. *Separation and Purification Technology*, 15(3), 207–222.
- [172] Lilga, M. A., Orth, R., Sukamto, J. H., Rassat, S. D., Genders, J. D., Gopal, R. (2001). Cesium separation using electrically switched ion exchange. *Separation and Purification Technology*, 24(3), 451–466.
- [173] Chen, W., Xia, X. (2007). Highly Stable Nickel Hexacyanoferrate Nanotubes for Electrically Switched Ion Exchange. *Advanced Functional Materials*, 17(15), 2943–2948.
- [174] Lilga, M. A., Orth, R. J., Sukamto, J., Haight, S. M., Schwartz, D. T. (1997). Metal ion separations using electrically switched ion exchange. *Separation and Purification Technology*, 11(3), 147–158.
- [175] Chen, R., Tanaka, H., Kawamoto, T., Asai, M., Fukushima, C., Kurihara, M., Watanabe, M., Arisaka, M., Nankawa, T. (2012). Preparation of a film of copper hexacyanoferrate nanoparticles for electrochemical removal of cesium from radioactive wastewater. *Electrochemistry Communications*, 25, 23–25
- [176] Prout, W., Russell, E. R., Groh, H. (1965). Ion exchange absorption of cesium by potassium hexacyanocobalt (II) ferrate (II). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 27(2), 473–479.
- [177] Chen, H., Kaminski, M. A., Rosengart, A. J. (2008). 2D modeling and preliminary in vitro investigation of a prototype high gradient magnetic separator for biomedical applications. *Medical Engineering Physics*, 30(1), 1–8.
- [178] Falkenhagen, D., Brandl, M., Hartmann, J., Kellner, K., Posniecek, T., Weber, V. (2006). Fluidized Bed Adsorbent Systems for Extracorporeal Liver Support. *Therapeutic Apheresis and Dialysis*, 10:154–159.
- [179] Brandl, M., Mayer, M., Hartmann, J., Posniecek, T., Fabian, C., Falkenhagen, D. (2010). Theoretical analysis of ferromagnetic microparticles in streaming liquid under the influence of external magnetic forces. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322:2454–2464.
- [180] Berry, C. C., Curtis, A. S. G. (2003). Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D*, 36(13), R198–R206.

- [181] Iacob, G., Rotariu, O., Strachan, N. J. C., Häfeli, U. O. (2004). Magnetizable needles and wires--modeling an efficient way to target magnetic microspheres in vivo. *Biorheology*, 41(5), 599–612.
- [182] Ritter, J. A., Ebner, A. D., Daniel, K., Stewart, K. L. (2004). Application of high gradient magnetic separation principles to magnetic drug targeting. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 280(2–3), 184–201.
- [183] Avilés, M. O., Ebner, A. D., Chen, H., Rosengart, A. J., Kaminski, M. A., Ritter, J. A. (2005). Theoretical analysis of a transdermal ferromagnetic implant for retention of magnetic drug carrier particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293(1), 605–615.
- [184] Chen, H., Ebner, A. D., Kaminski, M. A., Rosengart, A. J., Ritter, J. A. (2005). Analysis of magnetic drug carrier particle capture by a magnetizable intravascular stent—2: Parametric study with multi-wire two-dimensional model. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293(1), 616–632.
- [185] Tang, S. C., Lo, I. M. (2013). Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Research*, 47(8), 2613–2632.
- [186] Arun, T., Prakash, K. M., Joseyphus, R. S. (2013). Synthesis and magnetic properties of prussian blue modified Fe nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 345, 100–105.
- [187] Arun, T., Prakash, K. M., Kuppasamy, R., Joseyphus, R. S. (2013). Magnetic properties of prussian blue modified Fe₃O₄ nanocubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(12), 1761–1768.
- [188] Harben, P.W. Vermiculite. *The Industrial Minerals Handybook*. 2nd Edition, 1995, pp. 193-195.
- [189] Mathieson, A.L., Walker, G.F. Crystal Structure of Magnesium Vermiculite. *American Mineralogist*. 1954, Vol. 39, pp. 231- 255.
- [190] Strand, P.R., Steward, O.F. Vermiculite. *Industrial Minerals and Rocks*. 1983, Vol.2, pp. 1375–1381.
- [191] Industrial Minerals, Vermiculite and Perlite for Animal Feedstuff Crop Farming. 1989, pp. 43–49.
- [192] Aras, A. Malatya-Darende-Kuluncak-Darın vermikülit zuhuru jeoloji raporu, MTA Rap. No. 1725, 1984.

- [193] Devlet planlama teşkilatı, VIII Beş Yıllık Kalkınma Planı ve Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Yapı Malzemeleri III, Ankara, 2001.
- [194] Üçgül, E. Sivas-Yıldızeli-Karakoç Flogopit Cevherinin Isısal ve Kimyasal Genleşme Özellikleri. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 1997, 83 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [195] Camtakan, Z. Atık Saklama Alanlarında Sezyumun Geçirgen Reaktif Bariyer (Grb) Sistemi İle Arıtımının İncelenmesi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir, 2021, 225 s. (Doktora Tezi).
- [196] Karabayır, E. Melamin ve Stiren Bazlı Ağyapı Kullanılarak Sıvı Nükleer Atıklardan Sezyum ve Stronsiyumun Gideriminin İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya, 2019, 136 s. (Doktora Tezi).
- [197] Kubat, K. Radyoaktif Sezyum ve Stronsiyumun Polimerik Maddeler Üzerinde Adsorpsiyonu. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 2018, 146 s. (Doktora Tezi).
- [198] Güneş, Ş. Fonksiyonel Polimerlerle Sezyum İyonu Adsorpsiyonunun İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2018, 65 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [199] Işık, B. Polimer – Metal Oksit Kompozitleri Kullanarak Radyoaktif İyon Uzaklaştırılması. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 2017, 110 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [200] Çetin, B. Nanokompozit Malzeme Kullanarak Sulu Çözeltilerden Cs(I) Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015, 53 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [201] Özsoy, Ö. Surface Interactions of Cs⁺ And Co²⁺ With Bentonite And Perlite. Boğaziçi Üniversitesi, Çevre Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, İstanbul, 2014, 112 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [202] Kılınçarslan Kaygun, A. Sezyum ve Stronsiyum Adsorpsiyonunda Ham ve Organik Modifiye Edilmiş Atapulgitin Kullanılması. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir, 2013, 124 s. (Doktora Tezi).

- [203] Kim, J., Levitskaia, T. G., Um, W. (2022). Simultaneous removal of cesium and iodate using prussian blue functionalized CoCr layered double hydroxide (PB-LDH). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107477.
- [204] Nia, N. D., Lee, S., Bae, S., Kim, T. Y., Hwang, Y. (2022). Surface modification of polypropylene non-woven filter by O₂ plasma/acrylic acid enhancing Prussian blue immobilization for aqueous cesium adsorption. *Applied Surface Science*, 590, 153101.
- [205] Li, Z., Zhang, Z., Cheng, J., Li, Q., Xie, B., Li, Y., Yang, S. (2022). Stabilization of Prussian blue analogues using clay minerals for selective removal of cesium. *Journal of Molecular Liquids*, 345, 117823.
- [206] Tang, X., Wang, S., Zhang, Z., Li, Z., Wang, L., Feng, C., Wang, B., Sun, J., Zheng, L., Wang, H., Chai, Z. (2022). Graphene oxide/chitosan/potassium copper hexacyanoferrate(II) composite aerogel for efficient removal of cesium. *Chemical Engineering Journal*, 444, 136397.
- [207] Kim, S., Jo, S., Huh, T., Kwark, Y., Lee, T. S. (2021). Cesium ion adsorption and desorption on electrospun mesoporous silica nanofibers immobilized with Prussian blue. *Chemosphere*, 290, 133318.
- [208] Zhu, L., Zhu, D., Tsao, H. K., Xu, J., Harbottle, D., Zhang, H. (2022). Polydopamine-coated magnetic montmorillonite immobilized with potassium copper hexacyanoferrate for selective removal of Cs⁺ and its facile recovery. *Applied Clay Science*, 216, 106367.
- [209] Eun, S., Ryu, J., Kim, H., Hong, H., Kim, S. (2021). Simultaneous removal of radioactive cesium and strontium from seawater using a highly efficient Prussian blue-embedded alginate aerogel. *Journal of Environmental Management*, 297, 113389.
- [210] Yoon, S., Choi, M., Hwang, Y., Bae, S. (2021). Upcycling of steel slag for manufacture of Prussian-blue-encapsulated pectin beads and its use for efficient removal of aqueous cesium. *Journal of Cleaner Production*, 319, 128786.
- [211] Park, B. J., Ghoreishian, S. M., Kim, Y., Park, B. J., Kang, S. K., Yu, J. S. (2021). Dual-functional micro-adsorbents: Application for simultaneous adsorption of cesium and strontium. *Chemosphere*, 263, 128266.
- [212] Nguyen, M. T. T., Yaqub, M., Kim, S., Lee, W. (2021). Optimization of cesium adsorption by Prussian blue using experiments and gene expression modeling. *Journal of Water Process Engineering*, 41, 102084.

- [213] Chen, S., Yang, X., Wang, Z., Hu, J., Han, S., Deng, T. (2021). Prussian blue analogs-based layered double hydroxides for highly efficient Cs^+ removal from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 410, 124608.
- [214] Huo, J., Yu, G., Wang, J. (2021). Selective adsorption of cesium (I) from water by Prussian blue analogues anchored on 3D reduced graphene oxide aerogel. *Science of the Total Environment*, 761, 143286.
- [215] Jung, Y., Choi, U. S., Ko, Y. G. (2021). Securely anchored Prussian blue nanocrystals on the surface of porous PAAm sphere for high and selective cesium removal. *Journal of Hazardous Materials*, 420, 126654.
- [216] Chen, S., Hu, J., Deng, T., Belzile, N. (2020). Enhanced kinetics and super selectivity toward Cs^+ in multicomponent aqueous solutions: A robust Prussian blue analogue/polyvinyl chloride composite membrane. *Environmental Research*, 189, 109952.
- [217] Darder, M., González-Alfaro, Y., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. (2014). Silicate-based multifunctional nanostructured materials with magnetite and Prussian blue: application to cesium uptake. *RSC Advances*, 4(67), 35415.
- [218] Staunton, S., Dumat, C., Zsolnay, A. (2002). Possible role of organic matter in radiocaesium adsorption in soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, 58(2–3), 163–173
- [219] Ehsani, İ. Bir Vermikülitin Fiziksel, Kimyasal Ve Isıl Özellikleri Üzerine Sülfürik Asit Liçinin Etkileri. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2015, 74 sayfa. (Yüksek Lisans Tezi).
- [220] Yalçın, H., Bozkaya, Ö., Yeşildağ, H. (2016). Sivas-Yıldızeli Yöresi Ultramafik Plütonik Kayaçlarla İlişkili Flogopit Oluşumlarının Kökeni. *Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Bülteni*, 37(1), 27-49.
- [221] Faithfull, N. T. Methods in Agricultural Chemical Analysis: a Practical Handbook (First Edition). Aberystwyth: CABI, 2002, 304 s.
- [222] Dias, N. C., Steiner, P. A., Braga, M. C. B. (2015). Characterization and Modification of a Clay Mineral Used in Adsorption Tests. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 03(04), 277–288.
- [223] Nethaji, S., Sivasamy, A., Mandal, A. (2013). Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous

- particles prepared from *Juglans regia* shell biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(2), 231–242.
- [224] Talling, J. F. (2010). Potassium - A Non-Limiting Nutrient in Fresh Waters? *Freshwater Reviews*, 3(2), 97–104
- [225] Yang, J., Luo, X., Yan, T., Lin, X. (2018). Recovery of cesium from saline lake brine with potassium cobalt hexacyanoferrate-modified chrome-tanned leather scrap adsorbent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 537, 268–280.
- [226] Onodera, M., Kirishima, A., Nagao, S., Takamiya, K., Ohtsuki, T., Akiyama, D., Sato, N. (2017). Desorption of radioactive cesium by seawater from the suspended particles in river water. *Chemosphere*, 185, 806–815.
- [227] Işık, B., Kurtoğlu, A., Gürdağ, G., Keçeli, G. (2021). Radioactive cesium ion removal from wastewater using polymer metal oxide composites, *Journal of Hazardous Materials*, 403.
- [228] Çetin, B., Özcan, M., Karakelle, B. (2022). Synthesis of modified nanocomposite material and its use on removal of cesium from aqueous media, *Turkish Journal of Chemistry*, 46:1, 4.
- [229] Manzoor, K., Ahmad, M., Ahmad, S., Ikram, S. (2019). Synthesis, characterization, kinetics, and thermodynamics of EDTA-modified chitosan-carboxymethyl cellulose as Cu (II) ion adsorbent. *ACS omega*, 4(17), 17425-17437.
- [230] Kadam, A. A., Jang, J., Lee, D. S. (2016). Facile synthesis of pectin-stabilized magnetic graphene oxide Prussian blue nanocomposites for selective cesium removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 216, 391–398.
- [231] Wi, H., Kim, H., Oh, D., Bae, S., Hwang, Y. (2019). Surface modification of poly(vinyl alcohol) sponge by acrylic acid to immobilize Prussian blue for selective adsorption of aqueous cesium. *Chemosphere*, 226, 173–182.
- [232] Rethinasabapathy, M., Kang, S. K., Lee, I., Lee, G., Lee, S., Roh, C., Yu, J. S. (2019). Highly stable Prussian blue nanoparticles containing graphene oxide–chitosan matrix for selective radioactive cesium removal. *Materials Letters*, 241, 194–197.
- [233] Kang, S. K., Rethinasabapathy, M., Hwang, S. Y., Lee, G., Jang, S., Kwak, C., Choe, S. J., Yu, J. S. (2018). Microfluidic generation of Prussian blue-laden

- magnetic micro-adsorbents for cesium removal. *Chemical Engineering Journal*, 341, 218–226.
- [234] Kim, Y., Kim, I., Lee, T. S., Lee, E., Herschorn, S. (2017). Porous hydrogel containing Prussian blue nanoparticles for effective cesium ion adsorption in aqueous media. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 60, 465–474.
- [235] Chen, F., Jin, G., Peng, S., Liu, X., Tian, J. (2016). Recovery of cesium from residual salt lake brine in Qarham playa of Qaidam Basin with prussian blue functionalized graphene/carbon fibers composite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 359–366.
- [236] Vipin, A. K., Hu, B., Fugetsu, B. (2013). Prussian blue caged in alginate/calcium beads as adsorbents for removal of cesium ions from contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, 258–259, 93–101.
- [237] Kim, H., Kim, E. K., Lee, W. I., Kim, S. J. (2018). Rapid removal of radioactive cesium by polyacrylonitrile nanofibers containing Prussian blue. *Journal of Hazardous Materials*, 347, 106–113.