



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

AKRİLİK ASİT FONKSİYONEL GRUPLARI
İÇEREN ÇAPRAZ BAĞLI KOPOLİMER
KULLANARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN Sr(II)
UZAKLAŞTIRILMASI

Kimyager Özden DORUKÖZ BİLGİÇ

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU

Kasım, 2013

İSTANBUL

Bu çalışma 04/12/2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Fiziksel Kimya programında, Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

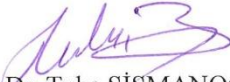
Tez Jürisi



Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU (*Danışman*)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gülten ATUN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Tuba ŞİŞMANOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Lütfullah M. SEVGİLİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yard. Doç. Dr. İ. Metin HASDEMİR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Çalışmam süresince bilgi birikimi ve tecrübesi ile beni yönlendiren, desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU'na en içten dilerimle teşekkür ederim.

Lisans dönemimin en güzel zamanlarımı birlikte geçirdiğim Hava Karip'e, Nurten Uzun'a ve Göker Zafer'e,

Çalışmam süresince destek olan Çekmece Nükleer Araştırma Merkezi Müdürlüğü'ne, bilgi ve birikimlerinin benimle paylaşmaktan çekinmeyen Radyoaktivite Ölçme ve Analiz Birimi, Analitik Ölçme ve Analiz Birimi, Radyoizotop Birimi'ne,

Tüm hayatım boyunca yanımda olan sevgili anneme, kardeşim Özge Hayel'e, aileme ve sevgili eşime *Onur'uma* çok teşekkür ederim.

Kasım, 2013

Özden DORUKÖZ BİLGİÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. STRONSIYUM VE ÖZELLİKLERİ.....	4
2.1.1. İzotopları	4
2.1.2. Toksikite ve Biyolojik Etkileri	4
2.1.3. Stronsiyum Uzaklaştırılmasında Kullanılan Teknolojiler.....	5
2.2. ADSORPSİYON	8
2.2.1. Adsorpsiyon Teorisi	8
2.2.2. Adsorpsiyon Türleri	9
2.2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	9
2.2.4. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi	10
2.2.5. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi	15

Adsorpsiyon Termodinamiği	18
2.3. POLİMERLER	19
2.3.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	19
2.3.2. Polimerlerin Sentez Yöntemleri	23
2.4. POLİESTERLER	24
2.4.1. Poliester Türleri	25
2.4.2. Doymamış poliesterleri sınıflandırılması	27
2.4.3. Kullanılan Monomerler	27
2.4.4. Poliesterlerin Genel Özellikleri	29
2.4.5. Çapraz Bağlı Poliester Sentezi	30
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	32
3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR	32
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR	32
3.3. AKRİLİK ASİT GRUPLARI İÇEREN ÇAPRAZ BAĞLI POLİESTER SENTEZİ	33
3.4. KARAKTERİZASYON	34
3.5. ADSORPSİYON DENEMELERİ	36
3.5.1. Kullanılan Adsorbent Miktarının Etkisi	37
3.5.2. Sıcaklık Etkisi	37
3.5.3. Konsantrasyon Etkisi	37
3.5.4. pH Etkisi	37
3.5.5. Çalkalama Süresinin Etkisi	37
4. BULGULAR.....	38
4.1. KULLANILAN ADSORBENT MİKTARININ ETKİSİ	38
4.2. SICAKLIK ETKİSİ	39

4.3. TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	42
4.4. KONSANTRASYON ETKİSİ.....	44
4.5. ADSORPSİYON İZOTERMLERİNİN OLUŞTURULMASI	46
4.5.1. Adsorpsiyon Verilerinin Freundlich İzotermine Uygulanması.....	46
4.5.2. Adsorpsiyon Verilerinin Langmuir İzotermine Uygulanması	47
4.5.3. Adsorpsiyon Verilerinin Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermin Uygulanması.....	50
4.6. PH ETKİSİ	52
4.7. TEMAS SÜRESİNİN ETKİSİ.....	53
4.8. ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN MODELLENMESİ.....	54
4.8.1. Modifiye Freundlich Kinetik Modeli (Fraksiyonel Güç Kinetik Modeli) ...	55
4.8.2. Elovich Kinetik Modeli.....	56
4.8.3. Yalancı-Birinci Dereceden Kinetik Model	58
4.8.4. Yalancı - İkinci Dereceden Kinetik Model	59
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	62
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ.....	73

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: bis-4,4'(5') [1-hidroksiheptil]-cycloheksanon-18-crown-6 yapısal gösterimi.	6
Şekil 2. 2: Etilen polimerizasyonu şeması.	19
Şekil 2.3: Polistiren sentezi.....	20
Şekil 2.4: Zincir yapılarına göre polimerler.....	22
Şekil 2.5: Basamaklı polimerizasyon genel gösterimi	24
Şekil 2.6: Polietilen tereftalat sentezi.....	25
Şekil 2.7: Alkid reçine sentezi	26
Şekil 2.8: Ortoftalik poliester	27
Şekil 2.9: Teraftalik asitli doymamış poliester reçinesi	27
Şekil 2.10: Gliptal (gliserofталik) reçinesi sentezi.....	30
Şekil 2.11: Akrilik asit grupları içeren çapraz bağlı poliester.....	31
Şekil 2.12: Çapraz bağlı poliester örneği.....	31
Şekil 3.1: Reaksiyonun şematik gösterimi.....	34
Şekil 3.2: Akrilik asit içeren poliesterin FT IR grafiği. (pikler 3550, 2950, 1740, 1460, 1397, 1393, 1190, 1160, 1070, 750 ve 704 cm ⁻¹)	35
Şekil 3.3: Akrilik asit grupları içeren çapraz bağlı poliester reçineye ait 250 kat büyütmeyle elde edilen SEM görüntüsü.....	36
Şekil 4.1: 10 ppm Sr ⁺² çözeltisinin polimer üzerine adsorpsiyonunun değişen adsorbent miktarı değerlerine göre grafiği	39
Şekil 4.2: Sr(II) adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi. (V:5 ml. adsorbent miktarı:0.05 g t: 1 saat).41	41
Şekil 4.3: Kopolimerin Sr(II) adsorpsiyonunda lnK _d ile 1/T arasındaki ilişki.....	43
Şekil 4.4: Başlangıç Sr ⁺² konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi.....	45
Şekil 4.5: Farklı sıcaklıklarda ve konsantrasyona bağlı olarak elde edilen verilerin Freundlich adsorpsiyon izotermi bağıntısına göre log C _e 'ye karşı log q _e grafiği.....	47
Şekil 4.6: Akrilik asit içeren kopolimer üzerine sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklarda Sr(II) adsorpsiyonunun Langmuir(I) Eşitliğinin uygulanması	48
Şekil 4.7: Akrilik asit içeren kopolimer üzerine sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklarda Sr(II) adsorpsiyonunun Langmuir(II) İzotermine uygulanması	49
Şekil 4.8 : Akrilik asit içeren kopolimer üzerine sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklarda Sr(II) adsorpsiyonunda D-R izotermi uygulaması.....	51
Şekil 4.9: 10 ppm lik Sr(NO ₃) ₂ çözeltisinde pH ın adsorpsiyona etkisinin incelenmesi	52
Şekil 4.10: Sr ⁺² iyonunun polimere bağlanma mekanizması	53
Şekil 4.11: Akrilik asit içeren kopolimer üzerine sulu çözeltilerden Sr(II) adsorpsiyonunda zamanın % adsorpsiyona etkisi.....	54
Şekil 4.12: Adsorpsiyon datalarının modifiye Freundlich adsorpsiyon modeline uygulanması. (Sr(II) konsantrasyonları 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm'dir.).....	55
Şekil 4.13: Adsorpsiyon datalarının Elovich kinetik modeline uygulanması. (Sr(II) konsantrasyonları 5,10,25,50,100 ppm'dir.).....	57
Şekil 4.14: Yalancı birinci dereceden kinetik modeli kullanılarak, ln(q _e -q _t)'nin zamana bağlılığının ifadesi	58
Şekil 4.15: Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli kullanılarak, t/q _t ifadesinin zamana bağlılığının ifadesi	60

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Langmuir İzoterm Denklemleri	12
Tablo 2.2: Doymamış poliestерler için monomerler	28
Tablo 2.3: Doymamış poliestер reçineleri için vinil monomerleri	28
Tablo 4.1: Sr adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi	38
Tablo 4.2: Kopolimerin konsantrasyonu 5ppm olan Sr(II) çözeltisindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	40
Tablo 4.3: Kopolimerin konsantrasyonu 10 ppm olan Sr(II) çözeltisindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	40
Tablo 4.4: Kopolimerin konsantrasyonu 25 ppm olan Sr(II) çözeltisindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	40
Tablo 4.5: Kopolimerin konsantrasyonu 50 ppm olan Sr(II) çözeltisindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	40
Tablo 4.6: Kopolimerin konsantrasyonu 100 ppm olan Sr(II) çözeltisindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	41
Tablo 4.7: Kopolimerin Sr(II) adsorpsiyonuna ait 1/T ve K_d değerleri	43
Tablo 4.8: Adsorbentin Sr(II) adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler	44
Tablo 4.9: Kopolimerin Sr(II) adsorpsiyonunda konsantrasyona bağlı Ads % ve C_o değerleri	45
Tablo 4.10: Sr(II) kopolimerle adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri. Başlangıç konsantrasyonları 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm' dir.....	46
Tablo 4.11: Sr(II) kopolimerle adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir(I) izoterm sabitleri. Başlangıç konsantrasyonları 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm' dir.....	49
Tablo 4.12: Sr(II) kopolimerle adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir(II) izoterm sabitleri. Başlangıç konsantrasyonları 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm dir	50
Tablo 4.13: Başlangıç konsantrasyonları 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm olan çözeltilerde kopolimerin Sr(II) adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon enerjileri	52
Tablo 4.14: Akrilik asit içeren kopolimer üzerinde sulu çözeltilerden Sr(II) adsorpsiyonun farklı çalkalama sürelerinde incelenmesi.....	53
Tablo 4.15: Kopolimerin Sr(II) adsorpsiyonunda elde edilen verilerin modifiye Freundlich adsorpsiyon modeline uygulanmasıyla hesaplanan a ve b sabitleri.....	56
Tablo 4.16: Kopolimerin Sr(II) adsorpsiyonunda elde edilen verilerin Elovich kinetik modeline uygulanmasıyla hesaplanan A ve B değerleri.....	57
Tablo 4.17: Kopolimerin Sr(II) adsorpsiyonunda elde edilen verilerin yalancı birinci dereceden kinetik modeline uygulanmasıyla hesaplanan k değerleri	59
Tablo 4.18: Kopolimerin Sr(II) adsorpsiyonunda elde edilen verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygulanmasıyla hesaplanan k ve h değerleri	60

SEMBOL LİSTESİ

HLW	: Yüksek seviyeli radyoaktif atık
TBP	: Tributyl fosfat
PILC	: Pillared clay
HED	: Hekza kloro endometilen tetrahidroftalik asit
HDEHP	: Di-(2-etilhekzil)fosforik asit
D-R	: Dubinin-Radushkevi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
b	: Langmuir adsorpsiyon sabiti
K_F	: Freundlich denge sabiti
k	: Birinci ve ikinci merteye adsorpsiyon hız sabiti
D-R	: Dubinin- Radushkevich
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
ICP-OES	: İndüktif Olarak Çiftleşmiş Plazma / Optik Emisyon Spektroskopisi

ÖZET

AKRİLİK ASİT FONKSİYONEL GRUPLARI İÇEREN ÇAPRAZ BAĞLI KOPOLİMER KULLANARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN Sr(II) UZAKLAŞTIRILMASI

Günümüzde radyoaktif atıkların gideriminde, dekontaminasyon işlemlerinde adsorbent sıklıkla kullanılmaktadır. İnorganik ya da polimerik adsorbentler kullanılarak sulu çözeltilerden ve atık çözeltilerden toksik ve radyoaktif metal iyonlarının uzaklaştırılması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Sr-90'nın fiziksel yarıömürü 28.8 yıldır. Sr-90 maruziyetinde, % 70-80'i vücuda geçer, kalan %20-30 kalsiyum gibi davranır ve kemiklerde, dişlerde kolaylıkla lokalize olur. Kemik, kemik iliğinde ve çevresinde yumuşak dokularda kansere yol açar. Bu nedenle sanayi atıklarındaki ve radyoaktif atıklardaki Sr-90'nın dekontaminasyonu gereklidir.

Bu çalışmada metil etil keton peroksit(MEK_p) başlatıcı olarak, toluen içinde ağırlıkça % 1 Co içeren kobalt oktoat çözeltisi hızlandırıcı olarak kullanılmasıyla akrilik asit fonksiyonel grupları taşıyan çapraz bağlı poliester reçineleri sentezlendi. Akrilik asit fonksiyonel grupları taşıyan çapraz bağlı kopolimer, FT-IR ve SEM analizleri ile karakterize edildi. Çözeltinin başlangıç pH'ı, Sr konsantrasyonu, sıcaklık, çalkalama süresi, adsorbent dozu (v/m oranı) gibi stronsiyum adsorpsiyonuna etki parametreleri saptandı.

Deneysel adsorpsiyon verileri Elovich, franskiyonel güç, yalancı birinci mertebeden ve yalancı ikinci mertebeden kinetik modeller kullanılarak analiz edildi. Yalancı ikinci mertebeye kinetik model sulu çözeltilerden akrilik asit fonksiyonel grupları taşıyan çapraz bağlı kopolimer üzerine Sr(II) adsorpsiyonu için deneysel verilere yüksek korelasyon sağladığı gözlemlendi. Başlangıç Sr(II) konsantrasyonları 5 mg.L⁻¹ ve 100 mg.L⁻¹ olan çözeltiler için hesaplanan hız sabitleri(k) ve denge durumunda adsorplanan Sr(II) miktarları (q_e) sırasıyla 7.123 x 10⁵ g/mol.dak ve 1.31 x 10⁻⁶ mol/g ve 1.407 x 10⁵ g/mol.dak ve 6.66 x 10⁻⁶ mol/g'dür.

Elde edilen deneysel sonuçlar Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich(D-R) izotermi kullanılarak modellendi. Denge izotermi, 0.999 korelasyon katsayısıyla Freundlich eşitliği iyi tanımlandı. 283-313 K sıcaklık aralığında Dubinin-Radushkevich izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi 12.95 kJ/mol olarak bulundu

Sistemin termodinamik değerleri (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) sıcaklığa bağlı elde edilen adsorpsiyon verileri kullanılarak hesaplandı. Stronsiyum konsantrasyonu 5 mg.L⁻¹ den 100 mg.L⁻¹ e arttığında, hesaplanan ΔH° ve ΔS° değerleri sırasıyla 51.07'den 32.50 kJ/mol'e ve 20.42×10^{-2} 'den 12.28×10^{-2} kJ/mol K'e değişti. Sabit sıcaklıkta (313 K) başlangıç Sr(II) konsantrasyonlarının 5 mg.L⁻¹'den 100 mg.L⁻¹'ye artışı ile Gibbs Serbest Enerji ΔG° değerleri, 12.88 kJ/mol'den -5.95 kJ/mol'e değişti.

SUMMARY

REMOVAL OF Sr(II) FROM AQUEOUS SOLUTION BY USING CROSSLINKED COPOLYMER CONTAINING ACRYLIC ACID FUNCTIONAL GROUPS

Nowadays, adsorbent is often used for removing radioactive waste, decontamination operations. Using inorganic and organic polymers, there are many studies on removal of toxic and radioactive metal ions. Strontium-90 has a physical half-life of 28.8 years. When people take in Sr-90, about 70-80% of it passes through the body. Almost all of the remaining 20-30% that is absorbed is deposited in the bone. Accumulation of radioactive strontium around bone marrow and soft tissue leads to cancer.

In this study, polyester resins bearing acrylic acid functional groups were synthesized by using functional groups methyl ethyl ketone peroxide (MEKP) as initiator and cobalt octoate solution in toluene containing wt 1% Co as accelerator. Cross-linked copolymer bearing acrylic acid functional groups was characterized by FT-IR and SEM analysis. The adsorption behaviors of the adsorbent towards Sr ions was investigated by batch technique, the parameters which affect strontium adsorption such as the initial pH of the solution, Sr concentration, temperature, shaking time, adsorbent dose (V/m ratio) were determined.

Experimental adsorption data have been analyzed using sorption kinetic models such as the Elovich, fractional power pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. It has been observed that pseudo-second order kinetic model provided a high degree of correlation with experimental data for the adsorption of Sr(II) ions on the cross-linked copolymer bearing acrylic acid functional groups from aqueous solutions. The calculated rate constant (k) and the amounts of the adsorbed Sr(II) (q_e) at equilibrium are 7.123×10^5 g/mol.min and 1.31×10^{-6} mol/g and 1.407×10^5 g/mol.min and 6.66×10^{-6} mol/g, for 5 mg.L^{-1} and 100 mg.L^{-1} of initial Sr(II) concentrations respectively.

The experimental results obtained were modeled by using the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherms. Equilibrium isotherms were well described by the Freundlich equation at 303 K with correlation coefficient of 0.999. Average adsorption energy calculated from Dubinin-Radushkevich isotherm have been found as 12.95 kJ/mol at the temperature range (283-313 K).

The thermodynamic values (ΔG° , ΔH° , ΔS°) of the system were calculated by using obtained data depending on temperature. When strontium concentration increased from 5 mg.L⁻¹ to 100 mg.L⁻¹, the calculated ΔH° and ΔS° values were changed from 51.07 to 32.50 kJ/mol, and from 20.42×10^{-2} to 12.28×10^{-2} kJ/mol K, respectively. The Gibbs free energy values were changed from -12.88 kJ/mol to -5.95 kJ/mol with increasing initial Sr(II) concentration from 5 mg.L⁻¹ to 100 mg.L⁻¹ at the constant temperature (T= 313 K).

1. GİRİŞ

Ülkemizde nükleer güç reaktörlerinin projelendirme safhasında olduğu şu günlerde nükleer atıkların bertaraf edilmesi ile ilgili çalışmalar önem kazanmaktadır. Radyoaktif maddeler nükleer proseslerin her aşamasında oluşacağı gibi, bir kaza sonucu çevreye salınabilir. İyi bir atık yönetimi ve etkili bir acil müdahale planı için bu konuda gerekli bilgi ve tecrübe birikimine sahip olunmalıdır. Ortaya çıkan radyoaktif maddelerin yarı ömürleri, radyoaktif ışın yayma türleri, zırlama metotları gibi parametreler atık yöntemi konusunda temel bileşenlerdendir.

Nükleer kaza veya nükleer silah kullanımında, kısa ömürlü fisyon ürünlerinin ve aktivasyon ürünlerinin salınacağını düşünülmektedir. Fukuşima'da Mart 2011 yılında gerçekleşen kazadan sonra nükleer reaktörden çok sayıda fisyon reaksiyonu yan ürünü çevreye yayılmıştır.

Günümüzde radyoaktif atıkların gideriminde, dekontaminasyon işlemlerinde adsorbentler sıklıkla kullanılmaktadır. Şelatlaşma ajanları, ticari olarak üretilen reçineler hemen hemen bütün radyokimya laboratuvarlarında kaza anında radyasyon korunma sorumluları tarafından kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, sulu çözeltilerden metal iyonlarını uzaklaştırmak için tercih edilebilecek bir metottur. Bu yüzden hali hazırda pazara sürülen veya araştırma safhasında olan çok farklı spesifikasyonlara sahip adsorbentler bulunmaktadır. Adsorbent geliştirmede, kolay ve ucuz sentez yöntemleri, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon dengeye gelmesi süresinin kısa olması, hızlı adsorpsiyon kinetiği konuları öne çıkmaktadır. Radyoaktif maddelerin adsorpsiyonu söz konusu olduğunda, diğer metal adsorpsiyonundan farklı olarak, adsorbentlerin termal kararlılıkları ve iyonlaştırıcı radyasyona karşı direnç göstermesi önemlidir. Aksi takdirde, nihai depolama işlemlerinde kullanılan adsorbentler zaman içinde atıkların kontrolsüz salınımına yol açacak, ciddi çevre sorunları baş gösterecektir.

Stronsiyum II A grubunda yer alan, doğada non-reaktif olarak bulunan bir elementtir. En önemli izotopu ise, Sr-90'dır ve nükleer çalışmalarda fisyon ürünü olarak ortaya çıkar (1). Nükleer yakıtın kullanılması ile ortaya çıkan atıklar yaklaşık olarak 3000-

4000uCi /L Sr-90 içerebilir. Nükleer yakıtlar kütlece yaklaşık %3'ünde Stronsiyum-90 içermektedir. Sr-90 yüksek enerjisi (0,54MeV) ve uzun fiziksel yarı ömrü sebebiyle yüksek seviye radyoaktif sınıfta yer almaktadır. Bu elementin kız ürünü olan İtriyum-90'nın fiziksel yarı ömrü 64.1 saat iken, beta parçacığı yayma enerjisi 2.27 MeV'lere kadar çıkmaktadır (2)(3). Fiziksel yarı ömrü 28.5 yıl olan Beta yayıcı Sr-90 izotopunun, biyolojik yarı ömrü yaklaşık 12 yıldır. Ağız yoluyla maruz kalındığında, % 70-80'i vücuda geçer. Kalan %20-30 kemiklerde absorbe edilir. Kalsiyum ile benzer kimyasal yapısı sebebiyle özellikle dokularda birikimi artar ve kansere sebep olur. Suda çözünmeyen stronsiyum bileşikleri kimyasal reaksiyon sonucu suda çözünür hale geldiklerinde daha tehlikeli olmaktadır.

Stronsiyuma seçici organik ve inorganik iyon değiştiriciler ile ilgili çokça çalışma yapılmaktadır. Titanyum ve zirkonyum hidrat oksitleri, Ti-Si, Zr-Si, Ti-Zr, Ti-Zr-Si karışık oksitleri, Ti ve Zr fosfatlar radyokimyada sıklıkla kullanılmaktadır (4) (5). Radyonüklid dekontaminasyonunda III. ve IV.grup metallerin hidrat oksitleri ve fosfatları kullanılmaktadır (6). İnorganik adsorbentler genel olarak amorf yapıdaki jellerdir. Kolon uygulamalarında kullanımı zordur. Bununla beraber, farklı tipte fiberler (karbon fiber, poliester fiber, polietilen fiber, pamuk) yüzey modifikasyonu ile elde edilirler. Bir başka çalışmada sıvı nükleer atıklardan stronsiyum adsorpsiyonuna yönelik olarak poliakrilonitril fiber(PANF), sodyum ve potasyum hidroksit ile alkali hidrolizleme yöntemi kullanılarak ayrı ayrı hidrolizlenmiş, hidrolize poliakrilonitril fiberler (HPANF) elde edilmiştir (7) (8).

Fonksiyonel grup içeren suda çözünen polimerler veya çözünmeyen farklı yapıda çapraz bağlı kopolimerler yapısındaki adsorbent yardımıyla sulu çözeltilerden katyon ve anyonların ayrılması yapılmaktadır (9) (10). İçerdiği fonksiyonel grubun miktarına ve cinsine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal adsorplama kapasiteleri kontrol edilebilen bu tip polimerler, inorganik adsorbentler kıyasla hem geniş pH aralığında kullanılması açısından hem de içerdiği fonksiyonel grupların miktarına ve türüne bağlı olarak seçicilik göstermesi açısından avantajlar sağlamaktadır (9) (11).

Çeşitli radyonüklitler içeren sulu çözeltilerde Sr-90 miktarını tespit etmek için Sr-90'ı adsorbe edecek kimyasallar ve reçineler kullanılır. Nükleer kazalar sonrası yayılan radyonüklidlerin bir kısmı, özellikle lantanit ve aktinitler, HDEHP ile kompleks

oluşturmaktadır (12). Bunun dışında ticari olarak üretilen ‘Sr resin’ ve ‘TRU resin’ sulu çözeltilerden stronsiyum adsorpsiyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak çok pahalı reçineler olduğu için sadece belli bir miktar örnekte, Sr-90 tayini yapmada kullanılırlır (13).

Metal iyonlarının sulu çözeltilerde adsorpsiyonu genel olarak yüzeydeki fonksiyonel gruplar vasıtasıyla gerçekleşir. Karboksil, tetrazin, amidoksim-hidroksam, amino ve fosforik gruplarla modifiye edilen fiberlere metal adsorpsiyonu çalışmalarında sıklıkla başvurulur (7) (14).

Akrilik asit, serbest radikaller ve elektrofilik veya nükleofilik ajanlarla rahatlıkla reaksiyona girerler. Asit (sülfirik asit, klorosülfonik asit), alkali(amonyum hidroksit), aminler (etilendiamin, 2-aminoetanol), demir tuzlar, yüksek sıcaklık, ışık ve peroksitler varlığında polimerize olabilirler. İnhibitör olmadığında, oksijen akrilik asit içine nüfuz ederek, peroksit oluşturulur.

Bu çalışmada metil etil keton peroksit(MEKp)-kobalt oktoat sistemi kullanılarak akrilik asit fonksiyonel grupları taşıyan doymamış polyester reçineleri sentezlendi. Akrilik asit ile fonksiyonlandırılmış çapraz bağlı poliester reçinenin seçilmesinde, kompleks oluşturabilme kapasitesi, bu yolla katyon komplekslerinin stabilitesine göre katyon bağlaması, uranyum gibi radyoaktif maddeleri, alkali ve toprak alkali metalleri izole edebilmesi, asidifikasyonla kompleks oluşturmuş metallerin geri kazanılabilmesi ve sentezlerinin ucuz ve kolay olması etkili olmuştur (15) (16). Akrilik asit fonksiyonel grupları taşıyan doymamış poliester reçinesi sulu çözeltilerden stronsiyum iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılacaktır. Akrilik asit grupları taşıyan doymamış poliester reçineleri üzerine sulu çözeltilerden stronsiyum adsorpsiyonunda başlangıç Sr(II) konsantrasyonu, pH, kullanılan adsorbent miktarı, çalkalama sıcaklığı ve süresinin etkisi incelenerek, adsorpsiyon kinetiğinin uygun modellerle değerlendirilerek kinetik parametrelerin hesaplanması, adsorpsiyon izoterm verilerinin elde edilmesi ve termodinamik parametrelerin hesaplanması amaçlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1.STRONSIYUM VE ÖZELLİKLERİ

Stronsiyum II A grubunda yer alan, doğada non-reaktif olarak bulunan bir elementtir. Atom ağırlığı 87.62 g/mol'dür. 1740 yılında Crawford ve Cruikshank tarafından strontianit minerali içinde tespit edilmiştir. Doğada stronsiyanist (SrCO_3) ve selestit (SrSO_4) biçiminde bulunur. Metalik stronsiyum ise ilk olarak 1808 yılında Sir Humphry Davy tarafından izole edilebilmiştir (17).

2.1.1. İzotopları

Doğada bilinen 16 adet izotopu vardır. IUPAC verilerine göre doğal olarak oluşan dört tane izotopu Sr-84 (% 0.55-0.58), Sr-86 (% 9.75-9.99), Sr-87 (% 6.94-7.14) ve Sr-88 (%82.29-85.75) kararlıdır (18). Diğer kalan on iki izotopu radyoaktiftir. Bunlardan Sr-85 tıbbi ve endüstriyel uygulamalarda, Sr-89 ise reaktörlerde kullanılır ve yarı ömrü 50.3 gündür. En önemli izotopu ise, Sr-90'dır ve nükleer çalışmalarda fisyon ürünü olarak ortaya çıkar (19). Fiziksel yarı ömrü 28.5 yıl olan Beta yayıcı Sr-90 izotopunun, biyolojik yarı ömrü yaklaşık 12 yıldır. Maksimum enerjisi 0.546 MeV, spesifik aktivitesi 140 Ci/g'dır (20).

2.1.2. Toksikite ve Biyolojik Etkileri

Ağız yoluyla maruz kalındığında, % 70-80'i vücuda geçer. Kalan % 20-30 kemiklerde absorbe edilir. Kalsiyum ile benzer kimyasal yapısı sebebiyle özellikle dokularda birikimi artar ve Leukemias'ın gelişmesine yol açar (21). Kemiğe nüfuz etmesiyle birlikte diğer karsinojenik etkiler de gözükür. Suda çözünmeyen stronsiyum bileşikleri kimyasal reaksiyon sonucu suda çözünür hale geldiklerinde daha tehlikeli olmaktadır (18). Çok düşük konsantrasyonlarda da olsa solunum yoluyla stronsiyuma maruz kalınabilir. İnsan vücudu için en tehlikeli olan bileşiği stronsiyum kromattır. Akciğer kanserine yola açar. Ayrıca Sr-90, beta yanıklarına yol açar. Büyük maruziyetlerde, ilk 48 saat içinde eritemle beraber yanma, kaşıntı rapor edilmiştir. Yüksek dozlarda solunduğunda, oskültasyonda ciddi nefes darlığı saptanabilir.

Stronsiyum maruziyetinin tespiti de biyoassay yöntemleri kullanılır. En sık kullanılan ürün analizidir (17) (22).

2.1.3. Stronsiyum Uzaklaştırılmasında Kullanılan Teknolojiler

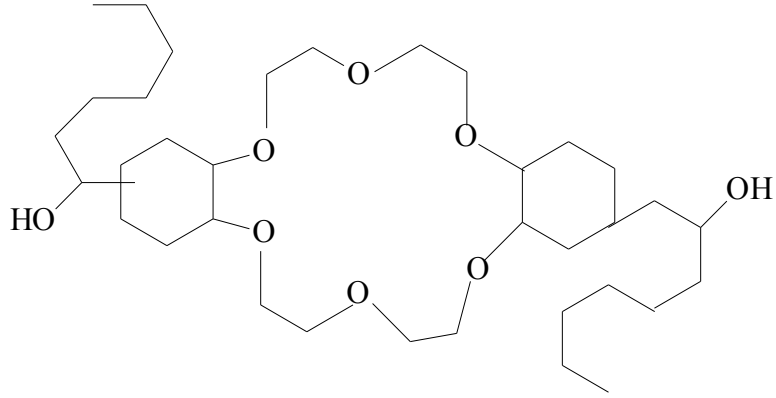
Stronsiyumun nükleer atık çözeltilerden giderilmesinde kullanılan metotlar üç temel alt başlıkta incelenebilir.

Çökeltme Metodu: 1961 yılında yüksek seviyeli atık çözeltilerinden mega-curiler mertebesinde olan ^{90}Sr , kurşun sülfat taşıyıcılar yardımıyla, pH 1-2 aralığında çöktürülmüştür. Ayrıca çamurda çözülmüş ^{90}Sr 'da yine kurşun sülfat taşıyıcılar yardımıyla giderilmiştir (23).

İyon Değişim Metodu: Antimonik asit, stronsiyum sorpsiyonunda kullanılan seçici bir iyon değiştiricidir. HLW ve yüksek asidik çözeltilerden ^{90}Sr alımında araştırmacılar tarafından çokça başvurulmuştur (24). Diğer bir iyon değiştirici ise monosodyum titanattır ve alkali atıklardan, aktinitler ile birlikte Sr-II adsorpsiyonu için kullanılmıştır (23).

Solvent Ekstraksiyon Metodu: Sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu nükleer atıklardan radyostronsiyum gideriminde uzun zamandır kullanılmaktadır. Etkili bir sistem olan di-(2-etilhekzil) fosforik asite (D_2EHPA), yaygın bir şekilde başvurulmaktadır. Crown ether bileşikleri, asidik çözeltilerden stronsiyum ekstraksiyonu için kullanılır. Sr^{+2} 'nin iyonik yükü 1.13'tür ve 18-crown-6 molekülünün kafes büyüklüğüne uygundur (25). Metal iyonunun sulu çözeltilerden organik faza geçebilmesi için, metal iyonunun dehidratasyonu, metal iyonunun crown eter ile kompleks oluşturması ve kompleksinde caunter iyonu ile organik faza geçmesiyle mümkündür.

Purex yöntemi fisyon ürünlerinin ayrılmasını sağlamak amacıyla, organik çözücü olarak tributil fosfatın kullanıldığı arıtma yöntemidir. %5'lik nonil-naftalen sülfonik (NNS) + %27 TBP + %68 kerosen içerisindeki 0.02 M bis-4,4'(5') [1-hidroksiheptil]-cycloheksanon-18-crown-6, Sr^{+2} adsorpsiyonunda kullanılmaktadır (23).



Şekil 2.1: bis-4,4'(5') [1-hidroksiheptil]-cycloheksanon-18-crown-6 yapısal gösterimi.

Sr(II) adsorpsiyon uygulamalarıyla ilgili literatür incelemesi yapıldığında, bu konuda fazla sayıda çalışma yapıldığı görülecektir. Yapılan çalışmalardan bir kısmına değinilecek olursa, poliakrilonitriller (PAN) de incelenebilir. İnorganik maddelerin bağlanmasında iyi peletleme özelliği, inorganik malzemelerle güçlü adhensif kuvveti, organik solventlerde iyi çözünme ve kimyasal stabilitesinden dolayı kullanılır. S. Yuhan et al. (26) çalışmasında, silika ve alümina tetrahedranın doğal bir düzenlenmesi olan klinoptilolit zeoliti aktif bileşen olarak kullanılmış ve PAN ise bağlanma polimeri olarak görev almıştır. Sentezlenen PAN/zeolit kompoziti, adsorbent olarak Sr(II) adsorpsiyonunda kullanılmıştır.

Sulu çözeltilerde metal adsorpsiyonu için yüzeydeki fonksiyonel gruplar üzerinde de çalışılır. Karboksil, tetrazin, amidoksim-hidroksam, amino ve fosforik gruplarla modifiye edilen fiberler bu tip çalışmalarda görev alırlar (7) (14).

Son yıllarda polimerik adsorbentlerin kullanımı, adsorpsiyon kapasitelerinin kontrol edilebilmesinden dolayı oldukça gelişmiştir. Buradan hareketle yapılan çalışmalarda, metakrilik asit içeren çapraz bağlı kopolimerler kullanılmıştır. Bu kopolimerin sentezinde, başlatıcı olarak kullanılan benzoil peoksit-N,N-dimetil anilin ile birlikte, metakrilik asit ve etilen glikol dimetilat kopolimerizasyona tabi tutulmuştur ve metakrilik asit ile fonksiyonlandırılarak stronsiyum adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Ticari olarak üretilen 'Sr resin' ve 'TRU resin' sulu çözeltilerden stronsiyum adsorpsiyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Sr resin, Eichrom firması tarafından üretilen,

stronsiyum seçici bir reçinedir. İnert polimerik destek maddesi üzerine bis-t-butil cis-disikloheksano-18-kron-6'nın hareketsiz faz olarak immobilize edilmesiyle oluşturulmuştur. Nitratlı ortamda stronsiyumu kolondan geçişi sırasında adsorbe eder. TRU reçine ise, uranyum sonrası elementlere özgü bir reçinedir. Tri-n-butil fosfat (TBP) içerisinde oktil fenil-N,N-diisobutylcarbamoymethylphosphine oksit (CMPO)'ten oluşan bir reçinedir. Gözenekli polimerik destek maddesi kullanılmıştır. Ancak her iki reçine de oldukça pahalı reçineler olduğu için sadece belli bir miktar örnekte, Sr-90 tayini yapmakta kullanılır (13).

2012 yılında Japonya'da yapılan çalışmada fosfonik asit grubu içeren hidrofilik gözenekli polimer boncukları PGMA-EGDMA-TTA (poly(glycidyl methacrylate)-ethylene glycol dimethylacrylate- triethylenetetramine) sentezlenmiştir. Sentezinde eşit hacimlerde GMA ve EGDMA kullanılmış ve başlatıcı olarak 2,2'-azo-bis-isobutirilnitril AIBN (%1) monomer karışımında kullanılmıştır. 50°C'de 0.5 saat, 75°C'de yarım saat ve son olarak 95°C'de 1.5 saat karıştırılarak radikal süspansiyon kopolimerizasyon işlemi tamamlanmış ve PGMA-EGDMA sentezlenmiştir. Sonrasında TTA eklenerek 80°C su banyosunda dört saat karıştırılmıştır. Fosforik asitle kombine edebilmek için %30'luk formalin, 3,6 M HCl, fosforik asit polimere eklenmiş, üç saat 90°C'de tutulmuştur. Son ürün olarak PGMA-EGDMA-TTA sentezi tamamlanmıştır. Özellikle 2011 yılında gerçekleşen nükleer kazalar gibi acil durumlarda, nükleer yakıtların yaklaşık %3'ünü oluşturan Sr-90'nın elemine edilmesi, önem arz etmektedir. PGMA-EGDMA-TTA Sr-90 ile kompleks yaparak, radyasyona maruz kalmış bireylerde acil müdahalede kullanılabileceği belirtilmiştir (3).

Hexadeksilpridinyum (HDPy⁺)'ın klorür tuzu ile muamele edilen vermikilitin de Sr⁺², Cs⁺ ve I iyonlarını adsorbe ettiği belirtilmiştir (27).

Poli (2-hidroksi etil) metakrilat (PHEMA), karboksimetillenerak yüzey kalsifikasyonunu indükleyen polimerlerden biridir. 2013 yılında yapılan bir çalışma, PHEMA peletleri üzerinde gelişen hidroksiapatit kristallerinin, Sr⁺² 'yi hızlı bir şekilde adsorpe ettiği, belirli bir süre sonra kolayca serbest bıraktığı tespit edilmiştir. PHEMA'nın, kontant lensler, yumuşak doku implantlarında, vasküler protezlerde sıklıkla kullanılan bir biomateryal olduğu düşünülürse, stronsiyum adsorbsiyonunun insan sağlığı açısından ne kadar önemli olduğu da görülmüş olur (28).

N,N,N',N'-tetraoktil-3-oxapentan-1,5-diamin (TODGA)'nın gözenekli SiO₂-P destek maddesine emdirilmesi ile oluşturulan TODGA/SiO₂-P adsorbenti de Y(III)'e yüksek ilgi, Sr(II)'ye düşük ilgi göstererek ⁹⁰Sr-⁹⁰Y karışımlarından, ⁹⁰Y ayrılmasında kullanılabilir (29).

Ticari aktif karbonların adsorpsiyon endüstrisinde sıklıkla kullanıldığı bilinmektedir. Ceviz kabukları üzerine fosforik asit solüsyonu emdirilmesiyle üretilen yeni bir aktif karbon materyali (PS276a) sodyum hidroksit yardımı ile aktive edilmiş, bakır ve stronsiyum adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmıştır (30).

Payeli killerin (PILCs), özellikle montmorilonitlerin, sezyum ve stronsiyum adsorpsiyonunda etkili oldukları bilinmektedir. Organik asit grupları taşıyan alüminyum-payeli montmorilonit (PILC) ile yapılan çalışmalarda, grupların dissosiyasyonu ile artan negatif bölgeler, çözeltideki katyon tutulumunu arttırmıştır (31).

2.2.ADSORPSİYON

2.2.1. Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonun artması veya moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetine bağlı olarak o yüzeyle etkileşmesidir (32). Adsorpsiyon, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı fazlar arasında gerçekleşebilir.

Adsorpsiyon işlemi, tutunmanın olduğu yüzeye adsorbent, yüzeye tutunan maddeye ise adsorban denir. Ara yüzeyde bulunan moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olması, ara yüzeyde birikime yol açar ve konsantrasyon artar. Bu durumda pozitif adsorpsiyon gözlenir. Ters durumda, yani konsantrasyonun azalması durumunda ise negatif adsorpsiyon oluşur (33). Adsorpsiyonda yüzeyde yer alan aktif merkezler etkilidir. Adsorpsiyon yüzeyde bulunan aktif merkezler adsorban ile doymuş hale geldiğinde dengeye ulaşır (34).

Adsorpsiyon prosesine etki eden faktörler, adsorpsiyon türüne ve mekanizmasına göre farklılık gösterse de, genel olarak adsorplanan madde ile yüzey arasındaki konsantrasyon farkı, sıcaklık, temas süresi, pH, elektrostatik yük farkı gibi faktörlerdir.

2.2.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon prosesi genel olarak ekzotermik bir süreçtir, yani ΔH negatiftir. Bu işlemi, adsorbent ile adsorban arasındaki kuvveti göz önüne alarak iki temel sınıfa ayırılabilir: Van der Waals kuvvetlerinin aktif olduğu fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon.

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbe olan moleküller yüzeyin her tarafına bağlanabilir. Adsorbe olan madde ile adsorbent arasında mono-moleküler yüzey veya multi-moleküler yüzey oluşabilir. Adsorbentın kaynama noktasının altında, düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Adsorpsiyon entalpisi (ΔH) 20-40 kJ/mol civarındadır. Genel olarak Van Der Waals kuvvetleri etkili olsa da Debye kuvvetleri, London kuvvetleri ve Pauli kuvvetleri de fiziksel adsorpsiyonda etkindir.

Kimyasal Adsorpsiyonda ise, adsorbent ile adsorban arasında kimyasal bağlar oluşur. Gazların kimyasal adsorpsiyonu 200°C'nin üzerinde gerçekleşir, yavaş ve tersinmez bir süreçtir. Adsorpsiyon entalpisi yüksektir (ΔH adsorpsiyon= 200-400 kJ/mol). Her sıcaklıkta gerçekleşir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon önce artar, ardından azalır.

2.2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Çözeltinin Başlangıç Konsantrasyonu: Reaksiyon ortamında, adsorbe olacak iyon sayısı arttıkça, adsorbent tarafından tutulma hızı artar. Ancak adsorpsiyon düşük derişimlerde daha kısa sürede dengeye gelirken, yüksek başlangıç derişimine sahip çözeltilerin adsorpsiyonu daha uzun sürede dengeye ulaşır (34).

pH Etkisi: Çözeltinin pH'ı adsorpsiyon prosesi için önemlidir, çünkü adsorbentın yüzeydeki yükünü, iyonizasyonun derecesini ve adsorbe olan maddenin spesifikasyonunu etkiler. Metal adsorpsiyonunun pH'a bağıllığı, adsorbentta bulunan fonksiyonel grupların iyonik hali ve çözeltideki metalin kimyası ile yakından ilgilidir (35). Genel olarak metal iyonlarının adsorpsiyonunda ideal pH aralığı nötral veya zayıf bazik pH bölgeleridir ve bu aralıkta polimerle şelat oluştururlar (15). Çok yüksek pH değerlerinde ise metal çökmesi gözlenir (35). Ayrıca, düşük pH'da proton konsantrasyonu yüksek olduğundan, metal katyonu ile protonlar adsorbent tozuna bağlanabilmek için mücadele ederler ve sonuçta daha düşük stronsiyum iyonu tutulumu gözlenir. pH arttıkça çözeltide oluşan proton konsantrasyonu azalacak, adsorbentın aktif

bölgelerine bağlanabilmek için stronsiyum iyonu şansı daha da artarak, stronsiyum iyonunun adsorpsiyonu artmış olacak (36).

Sıcaklık Etkisi: Sıcaklıktaki artış, adsorbentin karboksilat fonksiyonel grupları içermesi durumunda metal iyonlarının adsorpsiyonunu arttırmaktadır. Bunun sebebinin çözültideki iyonların hareketinin kolaylaşması ve yavaş basamakların yüksek sıcaklıkta ivmelenmesi olduğu söylenebilir (15). Düşük sıcaklıklarda ağırlıklı olarak fiziksel adsorpsiyon gözlenir. Adsorbent ile adsorbe olan madde arasındaki bağ, sıcaklık arttıkça kuvvetlenir ve kimyasal adsorpsiyon artar (37). Adsorpsiyon işleminin ısıveren bir tepkime olması durumunda ise, azalan sıcaklık ile adsorpsiyon artar (16).

Temas Süresinin Etkisi: Adsorpsiyon işlemine göre adsorpsiyonun maksimumuna ulaştığı süre değişmektedir. Örneğin Cd(II) adsorpsiyonu incelendiğinde, ilk 10 dakikada adsorpsiyonun %95'i gerçekleşirken, adsorpsiyonun bir saat içinde dengeye geldiği görülmektedir (38). Kopolimer üzerine Sr(II) adsorpsiyonu incelendiğinde ise, 30 dakika sonunda dengenin oluştuğu gözlenmektedir (9). Stronsiyum (II) iyonunun kopolimer üzerine adsorpsiyonunda üç faz vardır. Hızlı gerçekleşen bir faz, geçiş fazı (ikinci faz) ve düz-sabit faz. Faz I'de, bulk difüzyon görülür ve adsorplama bölgeleri işgal edilmiştir. İkinci fazda, adsorbe olan maddeler, adsorbent üzerindeki makroporlara bağlanır. Faz III ise denge durumunu simgeler (9).

Adsorbent miktarının etkisi: Genel olarak adsorbent miktarının artması, adsorbe olan metal iyonu yüzdesini artırır, ancak belli bir seviyeden sonra adsorbent dozajının değişmesi, metal tutulum yüzdesini değiştirmez. Çözültideki adsorbent miktarı arttıkça, stronsiyum iyonlarının aktif bölgelerle etkileşimine daha çok izin verilmiş olacak (35).

2.2.4. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Sıvı fazdaki konsantrasyon ile adsorbent üzerindeki konsantrasyonun, sabit sıcaklık ve pH'daki denge ilişkileri, adsorpsiyon izotermi ile anlaşılabilir (15). Bugüne kadar denge izotermi (Langmuir, Freundlich, Brunauer–Emmett–Teller, Redlich–Peterson, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Toth, Koble–Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory–Huggins and Radke–Prausnitz İzotermi) üç temel yaklaşım tarafından formüle edilmiştir (39) (40) (41).

İki parametrelili izotermli

1. Langmuir izoterm modeli
2. Freundlich izoterm modeli
3. Dubinin–Radushkevich izoterm modeli
4. Flory–Huggins izoterm modeli
5. Hill izoterm modeli

Üç parametrelili izotermli

- 1- Redlich-Peterson izoterm modeli
- 2- Sips izoterm modeli
- 3- Toth izoterm modeli
- 4- Koble-Corrigan izoterm modeli
- 5- Khan izoterm modeli
- 6- Radke-Prausnitz izoterm modeli

Çok katmanlı Fiziksel Adsorpsiyon İzotermli

- 1- Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm modeli
- 2- Frenkel-Halsey-Hill (FHH) izoterm modeli

Sabit sıcaklıkta, serbest ve adsorplanmış gaz molekülleri denge halindedir. Yüzeyin kaplanan kesri, yüzeydeki gaz basıncına bağlıdır. Sabit sıcaklıkta basınçla veya konsantrasyonla kaplanma kesrinin(Θ) değişimi adsorpsiyon izotermli bir başka tanıımıdır (42).

$$\Theta = \frac{\text{işgal edilen adsorpsiyon yeri sayısı}}{\text{Toplam adsorpsiyon yeri sayısı}}$$

Langmuir izotermli: Kimyasal adsorpsiyon için 1916 yılında Langmuir tarafından izoterm denklemleri türetilmiştir. Bu denklem gaz-katı adsorpsiyonunda her basınç aralığında kullanılmaktadır (34).

Üç varsayıma dayanır.

1. Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamanın ötesine geçemez.

2. Bütün adsorpsiyon yöreleri eşdeğerdir.
3. Belirli bir bölgede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu bölgelerin dolu ya da boş olmasından etkilenmez (42) (43).

Bu izotermde adsorpsiyon verimi adsorbanın başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Adsorpsiyon hızı adsorban konsantrasyonu ve aktif yerler ile doğru orantılıdır.

Langmuir modelinde, bir molekülü adsorplayacak adsorbent yüzeyinde bir aktif nokta vardır. Langmuir ile ilgili bağıntılar Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1: Langmuir İzoterm Denklemleri.

İzoterm	Genel Form	Lineer Form	Grafik
Langmuir Tip 1		$C_e/q_e = (1/q_m)C_e + 1/Kq_m$	C_e/q_e 'ye karşı C_e
	$q_e = (q_m K_a C_e) / (1 + K_a C_e)$		
Langmuir Tip 2		$1/q_e = (1/K_a q_m) 1/C_e + 1/q_m$	$1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$
Langmuir Tip 3		$q_e = q_m - (1/K_a)(q_e/C_e)$	q_e 'ye karşı (q_e/C_e)
Langmuir Tip 4		$q_e/C_e = K_a q_m - K_a(q_e)$	q_e/C_e 'ye karşı q_e

Langmuir (I) Eşitliği:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.1)$$

Yukarıdaki Langmuir(I) yardımıyla C_e/q_e 'ye karşı çizilen C_e grafiği yüksek korelasyonlu bir doğru vermesi adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluğunu gösterir.

Langmuir (II) Eşitliği:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m C_e} \quad (2.2)$$

Yukarıdaki Langmuir(II) yardımıyla $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ grafiği yüksek korelasyonlu bir doğru vermesi adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluğunu gösterir.

Bu izotermde adsorpsiyon verimi adsorbanın başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Adsorpsiyon hızı adsorban konsantrasyonu ve aktif yerler ile doğru orantılıdır.

Freunlich izotermi: Freundlich izotermi, ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyon arasındaki ilişkiyi ilk tanımlayan (44). Belli miktar adsorbent tarafından adsorplanan adsorban miktarı, konsantrasyon ile hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorban molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artış gösterir.

Bu ampirik model çok katmanlı adsorpsiyona uygulanabilir. Heterojen yüzeylerde adsorpsiyonu ifade eder. Bu izotermi tarihsel olarak incelediğimizde mangal kömürü üzerindeki adsorpsiyonun incelenmesi esnasında, farklı konsantrasyonda kullanılan çözeltilerin, adsorbent üzerindeki tutunma miktarlarında farklı olduğu görülmüştür (45). Günümüzde özellikle organik bileşiklerin olduğu sistemlerde, bu izoterme sıklıkla başvurulur. 0 ile 1 arasındaki eğim aralığı, adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenitesinin bir ölçüsüdür (46).

$$q_e = K_F C_e^{n_F} \quad (2.3)$$

q_e = adsorplanan Sr(II) miktarı (mol.g^{-1})

K_F = Freundlich adsorpsiyon sabiti

C_e = Denge konsantrasyonu (mol/L)

n_F = Freundlich adsorpsiyon sabiti

Eşitlik 2.3'deki denklemin her iki tarafının da logaritması alınarak lineer hale getirilir.

$$\log q_e = \log K_F + n_F \log C_e \quad (2.4)$$

Bu bağıntı yardımıyla $\log q_e$ 'ye karşı çizilen $\log C_e$ grafiğinin eğim ve kesim değerlerinden n_F ve K_F hesaplanır. n_F , yüzeyin heterojenliği hakkında bilgi verir ve 0 ile 1 aralığında bir değer alır. K_F değeri yükseldikçe, adsorplama kapasitesi artar (47).

Freundlich izotermi, vanishing konsantrasyonlarda, Henry yasasına başvurmamasındaki termodinamik temeldeki eksikliklerinden dolayı eleştirilmektedir (48).

Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi:

Başlangıçta kritik buharların mikropor katılarda adsorpsiyonu için tasarlanan deneysel bir modeldir (49). Bu izoterm karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbentın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemlerde kullanılır (50). D-R izoterm modeli düşük konsantrasyon aralığında kullanılabilir ve hem homojen hem heterojen yüzeyleri tarif etmek için başvurulabilir (9). Adsorpsiyon mekanizmasının Gaussian enerjisinin heterojen yüzeyde dağılımı ile incelenmesinde D-R izotermi elverişlidir (51).

D-R izotermi 1 mol iyonun çözülden adsorbent tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkar enerji olarak tanımlanır. İlk defa Polanyi tarafından ileri sürülmüştür (16). Daha sonra Dubinin-Radushkevich tarafından adsorpsiyon potansiyeli A ile uyumlu hale getirilmiştir.

D-R izoterminde aşağıdaki bağıntılar kullanılmıştır.

$$q_e = q_m \exp(-K \varepsilon^2) \quad (2.4)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.4 lineerize edilirse;

$$\ln q_e = \ln q_m - K \varepsilon^2 \quad (2.6)$$

ε = Polany Potansiyeli

q_e = Adsorbentın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)

q_m = Adsorpsiyon kapasitesi ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)

K = Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)

R = Gaz sabiti ($8,314 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

q_m ve K değerlerini farklı adsorpsiyon sıcaklığındaki değerleri bulabilmek için $\ln q_e$ te karşı ε^2 grafiği çizilir.

Ortalama adsorblama enerjisi (E , kJ/mol), bir mol iyonun çözülden katı yüzeye transferi için gerekli enerji değişimidir (9) (15) (52) (53).

$$E = (-2K)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

Adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun tipi hakkında da bilgi verir. Adsorpsiyon enerjisi 8-16 kJ.mol⁻¹ aralığında ise, iyon değişim mekanizması, adsorpsiyon olayında etkindir denilebilir (9) (15) (52) (53).

D-R izotermi her ne kadar yüksek derişimlerde başarılı olsa da, tatmin edici asimptotik özelliklere sahip değildir. Düşük basınçta, Henry Kanununu tahmin edememektedir (39) (54).

2.2.5. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Adsorpsiyon kinetiğinin modellenmesi, adsorpsiyon mekanizmasının araştırılması, potansiyel hız kontrol basamağının tespit edilerek adsorpsiyon prosesi tasarımları için gereklidir.

Adsorpsiyon verilerini tanımlayan matematiksel modellemeler genel olarak, iki şekilde sınıflandırılır: Adsorpsiyon difüzyon modeli ve adsorpsiyon reaksiyon modeli (16) (55). Adsorpsiyon difüzyonu birbirini izleyen üç adımda temellendirilir: (56)

- a) Film difüzyonu, dış difüzyonu içeren adsorbent parçacıklarının sıvı film şeklinde sarılmasıyla gerçekleşen difüzyon.
- b) Gözeneklerde veya por duvarları boyunca gerçekleşen sıvı difüzyonu. İç difüzyon veya iç parçacık difüzyonu olarak da adlandırılır.
- c) Adsorbe olan madde ile aktif bölgeler arasındaki adsorpsiyon veya desorpsiyondur. Örneğin kütle transferi gibi.

Adsorpsiyon difüzyon modelleri: (16)

- 1- Sıvı film difüzyon modeli
- 2- İç parçacık difüzyon modeli

3- Çift üstel model (Double-exponential model (DEM))

Adsorpsiyonun kinetik prosesini tanımlamada adsorpsiyon reaksiyon modeli fazlasıyla kullanılır (37) (55) (57) (58). Ama bir takım problemler vardır. Kimyasal adsorpsiyona dayalı yalancı ikinci dereceden hız eşitlikleri, organik kirleticilerin polar olmayan polimerik adsorbent ile adsorpsiyonunda stabil değildir (55).

Adsorpsiyon reaksiyon modelleri: (16) (55)

- 1- Yalancı birinci dereceden hız eşitlikleri
- 2- Yalancı ikinci dereceden hız eşitlikleri
- 3- Elovich eşitliği
- 4- İkinci dereceden hız eşitliği (Modifiye Freundlich Kinetik Eşitliği- Fraksiyonel Güç Hız Eşitliği)

Yalancı Birinci Dereceden Hız Eşitlikleri: 1898 yılında Lagergren tarafından yazılan birinci derece hız eşitliği, oksalik ve malonik asidin mangal kömüründe katı-sıvı faz adsorpsiyonunun kinetik prosesini tarif etmiştir. Bu model adsorpsiyon kapasitesine dayanan ilk adsorpsiyon hızı modeli olarak bilinir (55).

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8 lineerize edilirse

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - kt$$

q_t : t zamanında kopolimer tarafından adsorbe edilen miktar

q_e : denge zamanında kopolimer tarafından adsorbe edilen miktar

Yalancı İkinci Dereceden Hız Eşitlikleri: Daha önceden katı maddelerin adsorpsiyonunu açıklamada kullanılsa da bugün farklı uygulamaları da mevcuttur. Bu eşitlik, kimyasal reaksiyon tarafından oluşturulan hız kontrol mekanizmasına dayanır (15) (52). Eşitliklere bakılacak olursa,

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (2.9)$$

k = yalancı-ikinci dereceden kinetik eşitlik için hız denklemi (L/mol s)

Eşitliğin integrali alınırsa ($t=0, q_t=0$)

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.14 tekrar düzenlenirse

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.11)$$

Elovich Eşitliği: Kemisorpsiyonun kinetik eşitliği 1934 yılında Zeldowitsch tarafından yayınlanmıştır. Karbon monoksitin mangan dioksit üzerindeki adsorpsiyonu incelemiş ve gaz adsorpsiyonu arttıkça adsorpsiyon hızının üstel olarak azaldığını tarif etmiştir. (15) (16) (55) (59) (60). Bu modeli tanımlayan eşitlik Elovich eşitliğidir.

$$\frac{dq_t}{dt} = A \exp(-B q_t) \quad (2.12)$$

Eşitlik 2.12 lineerize edilirse,

$$q_t = B \ln(AB) + B \ln t \quad (2.13)$$

q_t : t zamanında kopolimer tarafından adsorbe edilen miktar

A : Başlangıç adsorpsiyon hızı

B : Adsorpsiyon sabiti (g/mol)

Modifiye Freundlich Kinetik Modeli: Bu modeli tanımlayan eşitlik, Freundlich denkleminin modifiye eşitliğidir.

$$q_t = a t^b \quad (2.14)$$

q_t : t zamanında kopolimer tarafından adsorbe edilen miktar

a : modifiye Freundlich kinetik eşitlik sabiti

b : modifiye Freundlich kinetik eşitlik sabiti

Adsorpsiyon Termodinamiği

Desorpsiyon doğasının anlaşılması için serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişim (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değişimi termodinamik parametrelerin hesaplanması gerekmektedir. Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri incelenerek, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceği belirlenebilir. Belli deneysel koşullar altında denge sabitlerinin belirlenebilmesi için aşağıdaki eşitliklerden yararlanılır.

Hesaplamalarda aşağıdaki eşitliklerden yararlanılır.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.15)$$

$$\Delta G^0 = -R T \ln K^0 \quad (2.16)$$

R= Gaz sabiti (kJ.mol⁻¹.K⁻¹)

K_d= Dağılım katsayısı (cm³/g)

Eşitliklerden de anlaşılacağı üzere, Gibbs serbest enerjisini bulmak için K_d değerini bilinmelidir (61).

$$K_d = \frac{\text{Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı} \left(\frac{mg}{g}\right)}{\text{Çözeltide kalan madde konsantrasyonu} \left(\frac{mg}{L}\right)}$$

In K_d değerinin 1/T değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi $\Delta H^0/R$ ve kesişim noktası da $\Delta S^0/R$ 'yi verecektir (61) (62).

$$\ln K_d = - \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2.17)$$

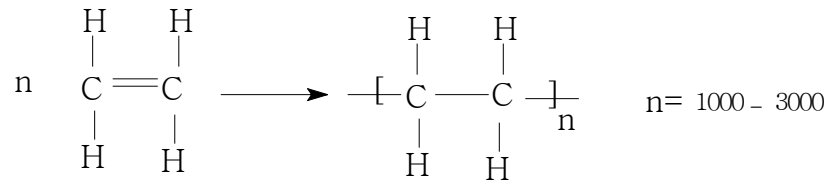
Standart entalpi değişimi pozitif ise, prosesin doğası endotermik; negatif ise, ekzotermiktir. Ekzotermik proseslerde, dışarıya verilen ısı metal iyonun adsorbent yüzeyine bağlanması sırasında açığa çıkan enerjidir. Yüzde adsorpsiyon ile sıcaklık arasındaki ilişki, işlemin endotermik veya ekzotermik olduğunu gösterir (63). Entropi değerinin pozitif olması adsorbentın, adsorbe olacak maddeye ilgisini ifade eder (15).

Diğer bir ifade ile adsorpsiyonun gerçekleşmesi için $\Delta G_a < 0$ olmalıdır (64).

2.3.POLİMERLER

Polimerlere dair genel bir tanım yapılacak olursa, polimerler aynı veya farklı atomik grupların, kimyasal bağlarla oluşturduğu, bir zincirinde çok sayıda monomer içerebilen, uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı birleşiklerdir (65). Binlerce monomerin kimyasal bağlarla bir araya gelmesi sonucu (molar kütlesi 1000 ‘den 10^6 g/mol’a kadar çıkabilmekte) oluşan oldukça büyük moleküllerdir. Daha ayrıntılı incelenecek olursa, polimerler monomer denilen tekrar eden alt ünitelere sahip, makro moleküllerdir. Monomerler zayıf moleküller arası kuvvetlerden dolayı gaz, sıvı veya yapısal olarak zayıf moleküler katılar olabilirler. Günümüzde hayatın birçok alanında polimer teknolojilerine rastlamak mümkündür. Ucuz sentez yöntemlerinin olması, mekanik ve termal özellikleri gelişmiş polimerlerin bulunması ve multidisipliner bir alan haline gelmesi, polimeri daha da cazip kılmaktadır.

Monomer birimlerinden başlanarak, polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir (16). Bir polimerin molekül ağırlığı maddenin mekanik yapısını etkiler. Molekül ağırlığı arttıkça moleküller arası çekim kuvvetleri artar ve termal özellikleri, kimyasal özellikleri farklılaşır (66). Yine moleküller arası kuvvetler arttıkça, karışım viskozlaşır. Polimer kimyasal olarak, polimerizasyon derecesi, kopolimer dağılımı, fonksiyonel grup içeriği, çapraz bağlılık, kristallik, camsı geçiş sıcaklığı gibi tanımlamalarla ifade edilirler. Polimerizasyon reaksiyonuna örnek olarak polietilenin oluşumu verilebilir. Oda sıcaklığında gaz olan etilen, CH_2CH_2 , oldukça sert olabilen olan polietilene dönüşür.



Şekil 2. 2: Etilen polimerizasyonu şeması.

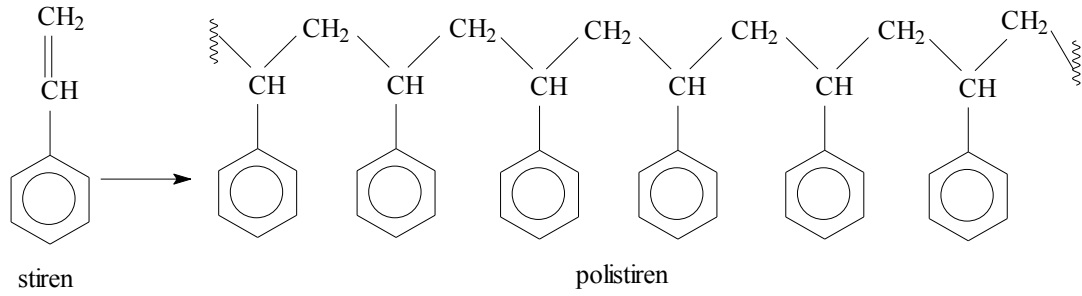
2.3.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin sınıflandırılmasında birçok farklı yöntem vardır.

- 1) Kimyasal yapılarına göre polimerler
- 2) Isıya veya çözücüye gösterdikleri davranışa göre polimerler
- 3) Zincir yapılarına göre polimerler
- 4) Ana zinciri oluşturan atomların türlerine göre, organik ve anorganik polimerler
- 5) Sentez yöntemlerine göre polimerler

Kimyasal yapılarına göre polimerler:

Homopolimer ve kopolimer olmak üzere iki alt üniteye incelenebilirler. Homopolimerler, tek bir tür monomerden elde edilirler. Polimer zinciri boyunca tekrar eden birim (mer) aynıdır. Zincir “XXXXX” şeklinde bir yapı gösterir (X=mer). Örnek verilecek olursa, polistiren, polietilen birer homopolimerdir.



Şekil 2.3: Polistiren sentezi.

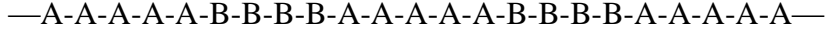
Kopolimerler: Polimer zinciri boyunca tekrarlanan birden fazla türde merden oluşur. Kopolimer zincirlerinde kimyasal yapıları farklı üç monomer bulunursa termopolimer adını alır. Basamaklı polimerizasyon veya katılma polimerizasyonu yöntemleriyle kopolimer sentezlenir ancak, ağırlıklı olarak katılma polimerizasyonu ticari olarak anlamlı bir yöntemdir (67).

Kopolimer içerisinde monomerlerin, polimer zincirindeki diziliş şekline göre kopolimerler birkaç farklı şekilde sınıflandırılır.

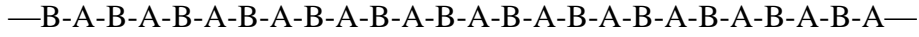
i) Rastgele kopolimer: Farklı türdeki monomer birimler, zincir boyunca gelişigüzel dizilir ve zincirin yapısı aşağıda gösterildiği gibidir. Rastgele oluşan kopolimerlerin özellikleri, kendilerini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır (68).



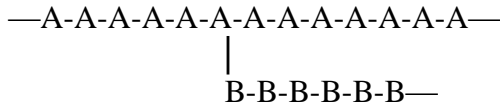
ii) Blok kopolimer: Polimer zincirinde, her bir monomerin belirli boyutlardaki polimerleri bloklar halinde birbirine bağlanır. Blok kopolimerlerin çoğu fiziksel özellikleri, kendini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasındadır. Polimer zincirinin yapısı aşağıda gösterildiği gibidir.



iii) Ardışık Kopolimer: Bu kopolimerde farklı türdeki monomer birimlerinin, zincir boyunca dizilişinde belirli bir düzen vardır: Bu kopolimerlerin özellikleri, kendini oluşturan homopolimerin özelliğinden farklıdır. Zincirin yapısı aşağıda gösterildiği gibidir.



iv) Aşı kopolimer: Kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında başka bölgelerden birbirine bağlanmıştır. Aşı noktalarının sayısı az ya da çok olabilir (67). Başka bir deyişle, daha kısa olan polimer zinciri, yan zincir olarak, diğer polimere bağlanır.



Isıya veya çözücüye gösterdikleri davranışa göre polimerler: Termoplastik: Düşük sıcaklıklarda sert halde bulunan bu tip malzemeler, ısıtıldıklarında yumuşarlar. Belirli sıcaklıklarda şekil verilen termoplastikler, ısıtılarak yeniden şekillendirilebilir. Termoplastik kopolimerler, yüksek sertlik ve mekanik dayanıklılığa sahiptirler. Termoplastik malzemeler, kompozitlerde malzemenin çekme ve eğilme kapasitelerinin geliştirilmesinde kullanılırlar.

Termoset: Isıl işleme tabi tutulduktan sonra tekrar ısıl işleme şekil verilemeyen polimerlerdir. Curing prosesi esnasında çapraz bağlı tersinmez kimyasal bağla oluşur. Bu çapraz bağlanma prosesi, malzemeyi yüksek sıcaklıklarda bozulma, erime gibi risklere karşı korur. Termoset malzemelerin kimyasal işlemlere direnci, ısıl işlemlere direnci artmıştır. Ancak geri dönüşümü olmaması bu malzemenin dezavantajlarından biridir.

Zincir yapılarına göre polimerler: Üç alt grupta incelenebilir. Lineer Polimerler: Polimer molekülleri uzun zincir şeklindedir. Termoplastik malzemeler, lineer polimere örnek verilebilir.

i) Dallanmış Polimerler: Yan zincirlere sahip polimerlerdir. Bu zincirler uzun ya da kısa olabilirler.

ii) Çapraz Bağlı Polimerler: Polimer zincirleri arasında kovalent bağlar vardır. Ağ şeklinde yapıya sahiptirler. Termoset malzemeler çapraz bağlı polimerlerdir.



Lineer Polimer



Dallanmış Polimer



Çapraz Bağlı Polimer

Şekil 2.4: Zincir yapılarına göre polimerler.

iii) Çapraz bağlanma polimer zincirinin tek başına hareket etmesini engelliyor ve üç boyutlu ağa kavuşturur. Çapraz bağlanmanın derecesi ve tipine göre, farklı özellikler elde edilebilir. Düşük çapraz bağa sahip maddeler-elastomer gibi- daha elastik ve şekillendirilebilir olurlar. Bakelite gibi düşük çaprazlanmaya sahip maddeler daha sert ve kırılırlar. Geçici olarak çapraz bağlı malzemeler viskoz, sıvı benzeri jeller gibi davranır.

Ana zinciri oluşturan atomların türlerine göre organik ve anorganik polimerler:

i) Organik Polimerler: Karbon atomu başta olmak üzere hidrojen, azot ve oksijen atomları içerirler. Birçok organik polimerde ana zincir karbon homozincirlerinden oluşur. C-C bağ enerjisi 83 kcal/mol olup yeterli kararlılık sağlanmaktadır. Organik polimerler, alifatik veya aromatik olarak alt gruplara ayrılabilirler. Polieter, poliester ve poliamit organik polimerlere örnektir (68).

ii) İnorganik Polimerler: Ana zincirde karbon atomu yerine periyodik tablodaki IV, V, VI grup elementler yer alır. Si, Ge, B, P ve diğerleri homo veya heterozincir yapıları

oluştururlar. Bu polimerler daha yüksek ısı ve mekanik dayanıklılık gösterirler. Silikon kauçuklar inorganik polimerlere örnektir (68).

Sentez yöntemlerine göre polimerler: Katılma ve basamaklı polimerizasyon olmak üzere iki alt başlıkta incelenebilir.

2.3.2. Polimerlerin Sentez Yöntemleri

Katılma Polimerizasyonu

Genellikle çift bağ içeren, tek tip monomerden oluşurlar. Polietilen en bilinen katılma polimerizasyonu ürünüdür. Bu tip reaksiyonda, herhangi bir atom yada molekül kaybedilmeksizin, bağların tekrardan düzenlenmesiyle polimerler oluşur. Katılma polimerizasyonu daha büyük makromoleküller yaratır. Monomerler aktif merkeze birer birer katılarak polimer zincirini büyütürler. Bir monomerdeki çift bağ, diğer monomerle etkileşir ve bir dimer oluşturur. Bir üçüncünün eklenmesiyle trimer oluşur ve bu şekilde devam eder. En sık rastlanılan katılma polimerizasyonu tipi radikal katılma polimerizasyonudur. Çiftleşmemiş elektrona sahip serbest radikaller kullanılır. Serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere bağlanır. Böylece çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir (69). Çok sayıda monomer molekülü bu büyüyen zincire katılır. En sonunda iki radikal birbiriyle reaksiyona girerek polimer molekülünü oluştururlar.

Flory, serbest radikal katılma polimerizasyonunun başlama, büyüme ve sonlanma olarak üç basamaktan oluştuğunu belirtmiştir.

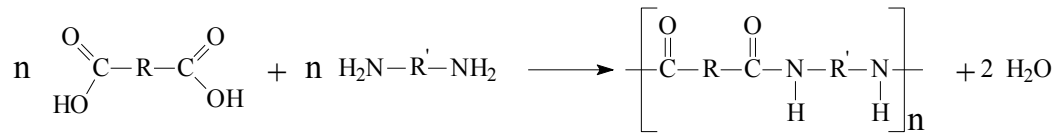
Başlama Basamağı: Polimerizasyon reaksiyonu farklı kimyasal formülasyona sahip başlatıcılarla gerçekleşir. Başlatıcılar ortamda bir radikal ya da iyon oluşturarak monomerlerin bu radikal ya da iyonlarla etkileşmesini sağlar. Başlatıcıların karakteristik özellikleri farklı dış etkenlerle (ısı artışı ya da UV ışını göndermek gibi) sisteme verilen enerji sonucu parçalanmalarıdır. Başlatıcı molekülünde eşleşmiş halde bulunan elektronlar, molekülün iki parçaya ayrışmasından sonra (homolitik ayrışma) her bir parçada ortaklaşmamış tek elektron olarak dururlar. Eşleşmemiş elektronlar okteti bozduğu ve atomun elektronik yapısını kararsızlaştırdığı için, etraflarındaki koparabilecekleri elektronlarla reaksiyona girip yeniden eşlenmeyi tercih ederler. Bu sebeple serbest radikaller, vinil monomerlerindeki karbon-karbon çift bağında

bulunan *Pi* elektronlarına, birbirlerinden koparılmaları kolay olduğu için, saldırabilirler. Karbon-karbon çift bağından koparılan elektronla birleşen serbest radikal bu karbon molekülüne bağlanır ve vinil monomerindeki karbon-karbon bağından arta kalan diğer tek elektron yeni bir serbest radikal oluşturur. Peroksit gibi moleküller başlatıcı olarak sıklıkla kullanılan kimyasallardır (70).

Çoğalma aşaması: radikal haline gelen monomere diğer monomerlerin katılma aşamasıdır. Bu reaksiyonlardaki hız sabitinin değeri, pek çok kimyasal reaksiyon hız sabitine göre oldukça fazladır (71).

Sonlanma (Termination): Radikallerin ortadan kalkma aşaması ise; sonlanma aşaması olarak adlandırılır ve sonlanma için iki olasılık vardır: i) birleşme ile sonlanma (combination): Bu sonlanmada iki zincir birleşerek sonlanma gerçekleşir. ii) Orantısız Sonlanma (disproportionation): Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir. Sonlanma nasıl olursa olsun, sonuçta ölü polimerler meydana gelir (70).

Basamaklı Polimerizasyon: Kondenzasyon polimerleri, genellikle küçük bir molekülün çıkması ile benzer veya farklı yapıdaki monomerlerin reaksiyona girmesi sonucu elde edilir. Bu tür polimerleşme reaksiyonuna kondenzasyon polimerizasyonu (basamaklı polimerizasyonda) denir. Ortamda bulunan iki tür monomer reaksiyona girer. Bu reaksiyon neticesinde OH, NH₃ gibi küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar (69). Örneğin dikarboksilli asitlerle glikollerden poliesterlerin, dikarboksilli asitlerle diaminlerden poliamidlerin oluşmasında yan ürün olarak su açığa çıkar. Polimerin molekül ağırlığı reaksiyon boyunca artar. Reaksiyon zamanının arttırılması ile daha yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilir. Herhangi bir adımda tüm moleküler türler dağılımı hesaplanabilir (71).



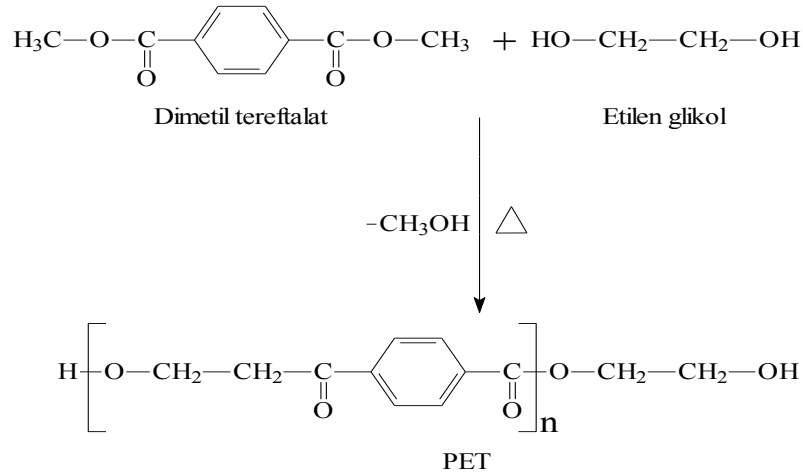
Şekil 2.5: Basamaklı polimerizasyon genel gösterimi.

2.4. POLİESTERLER

Poliester en sık başvurulan sentetik kopolimerlerdendir. Dünya çapında bir yılda 30 trilyon poundu aşan üretim hacmi vardır (72). Ticari olarak, elyaf, lif, plastik, kompozit

ve kaplamalarda çok kullanılmaktadır (73) (74). Ana zincirinde karboksilat ester gruplarına sahip heterozincir makromoleküllerdir (75). Poliester üretiminde kullanılan kondenzasyon reaksiyonu ele alınacak olursa, başlangıç olarak dioldeki bir hidroksil (OH) ile ftalik anhidritin reaksiyonu sonucu oluşan molekül; alkol grubu, ester grubu ve karboksilik asit grubu içerir. Oluşan molekülün karboksilik asit ucu, diğer bir etilen glikole atak ederek, diester ve su oluşturur.

Doymamış poliesterler Carleton Ellis tarafından 1930'larda bulunmuştur, ticari kullanımı ise 1941 de başlamıştır (76)(77). Carothers, basamaklı polimerizasyon çalışmalarını ilk başlatan bilim insanlarından. Hidroksi asitlerle, belirli laktonların polimerizasyonu ve A-A lineer diollerin B-B terminal alifatik dikarboksi asitlerle esterifikasyonunu içermektedir (78). Sonuçta elde edilen kopolimerler, düşük moleküler ağırlıklı (8000-10000 g / mol), sert, kristal ve katıdır. Carothers, organik sıvılarda çözünebilen, düşük erime noktalı ve hidrolize dirençsiz alifatik düz zincirli poliesterle çalışmıştır. J.R.Whinfield ve J.T.Dickson tereftalik asit ve etilenglikolün kondenzasyonu sonucu polietilen tereftalatı üretmişlerdir (1939 -1941). Erime sıcaklığını 250 C°nin üzerine çıkarabilmek için kısmen aromatik organik gerekmektedir (79).

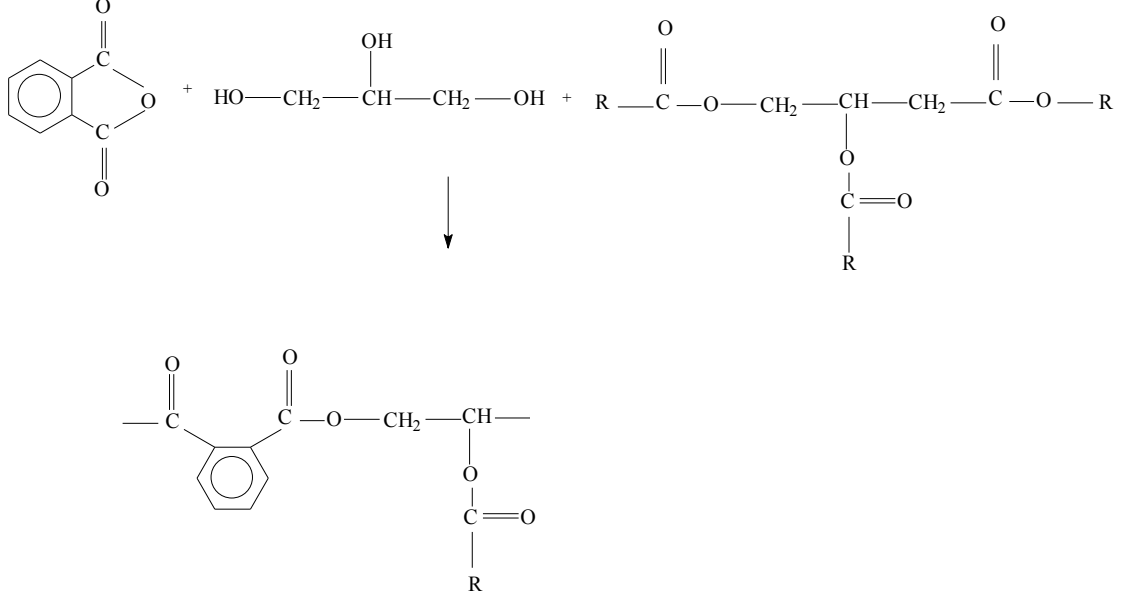


Şekil 2.6: Polietilen tereftalat sentezi.

2.4.1. Poliester Türleri

Doymuş Poliesterler: Diasit veya diasit klorürlerin diollerle reaksiyonu sonucu üretilirler. Ağırlıklı olarak tekstil endüstrisinde kullanılırlar. Polietilen tereftalat(PET) en bilinen örneğidir (80).

Alkid Reçineler: Polihidrik alkollerle, yağ asitlerinin ve diasitlerin reaksiyon sonucu oluşan ürünlerdir. Boya ve matbaa endüstrisinde kullanılmaktadır (81).

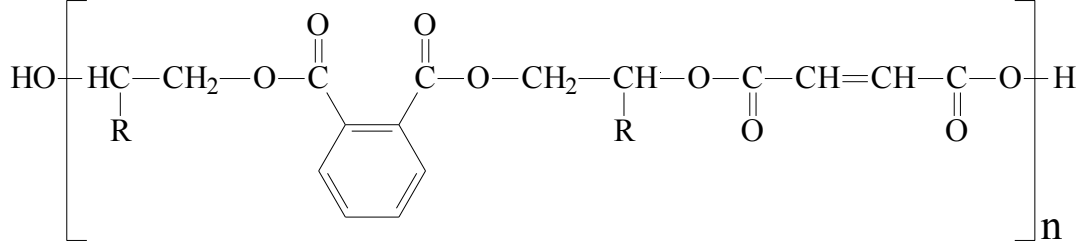


Şekil 2.7: Alkid reçine sentezi.

Vinil Ester Reçineleri: Vinil ester malzemeleri, otomotiv parçaları, sert köpükler ve elyaf takviyeli kompozit yapı, metal folyo laminat, baskılı devre kartları, kaplama gibi yeni endüstriyel uygulamalarda giderek daha önemli hale gelmektedir. Konvansiyonel bir vinil ester reçine, doymamış monokarboksilik asit ve çeşitli epoksi reçineleri ile hazırlanabilir. Doymamış polyesterler ile epoksi reçinelerinin özelliklerinin bir araya gelmesi ile mükemmel mekanik, kimyasal ve solvent direnci özelliklere sahip reçineler elde edilmiştir. Özellikle korozyon direnci açısından, kür edilen vinil ester reçineler, geleneksel polyester reçinelere oranla oldukça ileridir. Vinil ester reçineleri 1950'lerin sonu ve 1960'ların başında geliştirilmiştir. Reçineler glisidil akrilat ve bisfenol-A glisidil metakrilatın reaksiyona sokulması ile hazırlanmıştır. Bu reçineler çok reaktif ve çok kısa ömürlüydü. Akrilik asit ile epoksi reçinenin reaksiyona sokulması ile elde edilen vinil ester genel yapısı aşağıda gösterilmektedir (72) (82) (83).

2.4.2. Doymamış poliestерleri sınıflandırılması

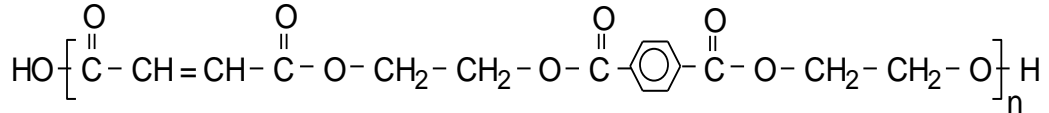
Ortoftalik poliestерler: Ortoftalik anhidritten yapılan reçinelerdir. Diğer iki sınıfa göre daha ucuzdurlar. Ortalama yapısal özellik uygulamaları için uygundur.



Şekil 2.8: Ortoftalik poliestер.

Izo-ftalik poliestерler: Izo-ftalik asitten üretilirler. Yapısal etkinliği bir üst gruba göre daha fazladır. Yüksek korozyon direnci gösterirler.

Tere-ftalik Poliestерler: Tere-ftalik asitten üretilir. Bu reçineler küçük hacimlerde yapılır ve özel bir reçine olarak kabul edilir. Çok daha iyi ısıl ve kimyasal dirence sahip olsa da üretimi oldukça zahmetlidir (84). Tereftalik reçinelerin kullanımını sınırlandıran temel etken, propilen glikol (PG) ve tereftalik asitten üretilmesidir.



Şekil 2.9: Teraftalik asitli doymamış poliestер reçinesi.

2.4.3. Kullanılan Monomerler

Doymamış poliestерler için genelde alkol, asit ve anhidrit birleşikleri kullanılır. Doymamış polyesterler dikarboksilik asit bileşeni olarak maleik anhidrit veya fumarik asit gibi doymamış bir madde içerirler. Ürün olarak alınan polimer, şebeke yapısı oluşturabilmek ve düşük viskozitede bir sıvı elde edebilmek amacıyla Stiren gibi reaktif bir monomer içinde çözülür. Polyester reçineler beraber monomerlerin kullanımının iki fonksiyonu vardır. Reçinenin viskozitesini düşürecek şekilde bir çözücü görevi görmesi sebebiyle ve polyester zincirlerinin çapraz bağlarla bağlanmasını sağlaması sebebiyle kullanılabilir. Bu amaçla düşük viskozitesi, düşük fiyatı ve kolay bulunabilirliği nedeniyle en çok kullanılan monomer, stirendir. Bir diğer monomer,

daha berrak ve ultraviyole stabilitesi aranan reçinelerde kullanılan metil metakrilat ve n-bütül metakrilat'dır (85).

Tablo 2.2: Doymamış poliestерler için monomerler.

Doymuş alkoller	Özellikleri
1,2-Propilen glikol	En sık kullanılan glikol
Etilen glikol	Propilen alkole göre stiren ile daha az uyumlu
Dietilen glikol	İyi kuruma özelliği
Neopentil glikol	İyi hidroliz direnci
Gliserol	Dallanmış poliestерler için üç fonksiyonlu alkol. Kondenzasyon reaksiyonunda çapraz bağlanma tehlikesi
Tetrabromobisphenol A(TBBPA)	Alev geciktirici
Trimetil propan mono allil ether(TMPAE)	Kaplamalar için su direnci
Undecanol	Zincir sonlandırıcı olarak kullanılır
Doymuş asit ve anhidritler	Özellikleri
Ftalik anhidrit	En sık kullanılan anhidrit
Izoftalik asit	İyi hidroliz direnci
Tereftalik asit	Süper hidroliz direnci
HED asit	Alev geçiktirici
Tetrabromoftalik anhidrit	Alev geciktirici
Adipik asit	Kaplamalar için su direnci
Sebacic asit	Yumuşak reçine
o-Karboksi ftalik asit	Yumuşak reçine
Doymamış asit ve anhidritler	Özellikleri
Maleik anhidrit	En sık kullanılan anhidrit
Fumarik asit	Kopolimerizasyonda stiren ile maleik asite göre daha uyumlu

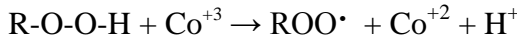
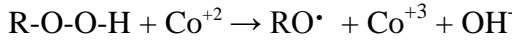
Tablo 2.3: Doymamış poliestер reçineleri için vinil monomerleri.

Monomer	Özellik
Stiren	En sık kullanılan-kanserojen madde
p-viniltoluen	
α -metilstiren	Düşük kütleme özelliği
Metil metakrilat	İyi optik özellik

Vinil monomerleri poliestерler için solvent görevi görürler ve poliestерin vizikositesini azaltırlar. Ek olarak, kür işlemi sırasında kopolimerleşme ajanı olarak da görev yapar (76) (86).

Vinil monomerler içinde doymamış poliesterler için en sık kullanılanı stirendir. Ancak stirenin kanserojenik yapısı, diğer vinil monomerlerin de araştırılmasına sebep olmuştur. Stiren miktarı arttıkça, maddenin rijitliği artar. A-metilstren daha düşük reaktivitede radikal üretir bu yüzden curing hızı düşüktür.

Kobalt sabunları sikloheksanon peroksit gibi keton (hidro) peroksitlerin dekompozisyonunu hızlandırır. Bu tür sistemler diaçil peroksit / tersiyer aromatik amin kombinasyonlarından daha az reaktiftir. Bu yüzden uygulama sıcaklığının 15°C'nin üstünde olan poliester reçinelerinin kürleşmesinde kullanılır. Kobalt iyonlarının katalitik etkisi, organik peroksitlerin redoksu sonucu oluşan radikallere bağlıdır (87). Kobalt kullanılarak organik peroksitlerden radikal elde edilmesi aşağıdaki gibi gerçekleşir.



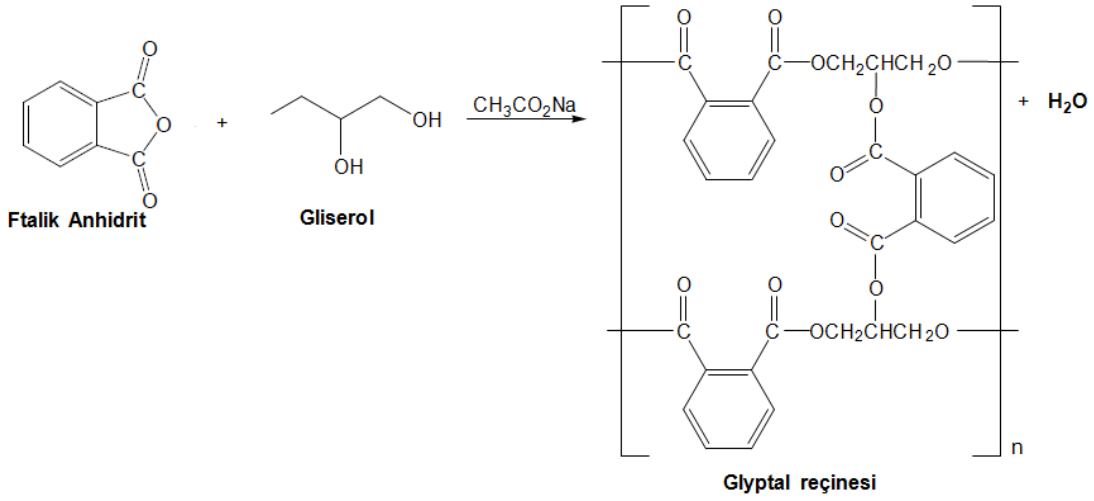
2.4.4. Poliesterlerin Genel Özellikleri

Akrilat ile modifiye edilmiş doymamış reçineler, düşük viskoziteli reçineler ve uçucu monomerin düşük emisyonuna sahip reçineler için kullanılır. Ticari olarak, temin edilebilen doymamış polyester reçine uygulamalarında, stiren ya da diğer vinil monomerler % 50'ye kadar kullanılabilir. Kür sırasında organik monomerin atmosfere karışması bazı iş güvenliği tehlikelerine ve çevresel soruna neden olur. Dallanmış yapıların sentezi ve ek vinil doymamışlıklar için poliester uyarlanması önerilmiştir. Kondenzasyon için kullanılan diol, alkoller, kısmen, moleküler ağırlığı düşük metakrilat veya akrilat-modifiye ya da terminli poliesterler elde etmek amacıyla, glisidil bileşikleri ile yer değiştirebilir. Uygun glisidil bileşikleri, glisidil metakrilat ve glisidil akrilat içerir. (76) (88) (89) (90).

Dallanmış yapılarından dolayı bu polyesterler düşük viskozitelere sahiptir. Maleik ya da fumarik birimlere ek olarak, reaktif akrilat veya metakrilat grupları kaynaklanan ek doymamışlık taşımaktadır. Bu nedenle, kür edilmiş ürünün çapraz bağlanma yoğunluğunu artırmak için daha az vinil monomer (stiren) gerekir. Bu artan doymamışlık sayesinde daha yüksek reaktivite oluşur, böylece ısı bozunma derecesi, korozyon direnci, pigmentabilite, mekanik ve fiziksel özelliklerinde artış gözlenir. (76) (91).

2.4.5. Çapraz Bağlı Poliester Sentezi

Çapraz bağlı poliester elde etmek için, en az üç ya da daha fazla hidroksil grubu içeren moleküller kullanılır. İki hidroksil grubu, lineer poliester oluştururken, diğer hidroksil grubu farklı bir poliester zinciriyle reaksiyona girer ve kovalent çapraz bağlar oluştururlar. Gliserol $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ çapraz bağlı poliester oluşturmada kullanılabilir. Çapraz bağlı polimere örnek vermek gerekirse, Gliptal reçinesi verilebilir

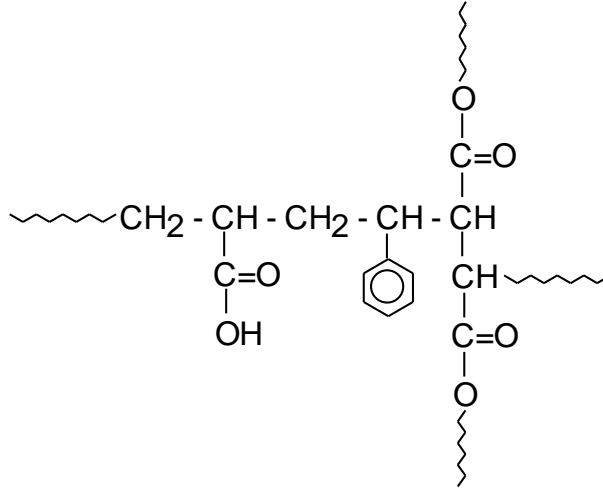


Şekil 2.10: Gliptal (gliseroftalik) reçinesi sentezi.

Bu polimer, lineer Dacron izomerinin oluşturan ftalik anhidrit monomerinden oluşur (92). Ancak etilen glikol yerine gliserol monomeri kullanılır.

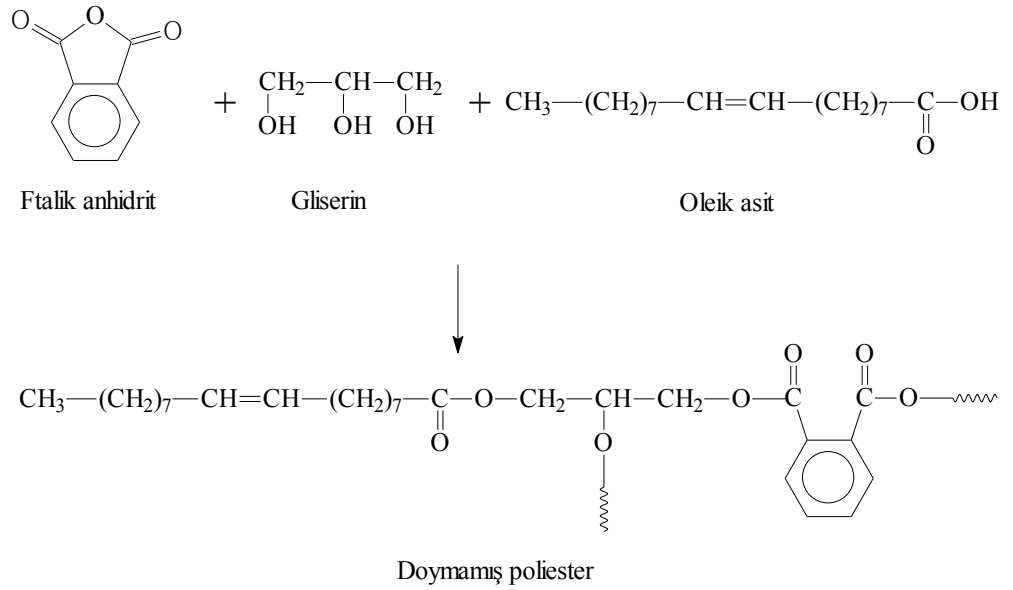
Çapraz bağlanma, yapısında doymamış bağlar bulunan zincirlerle de gerçekleşebilir. Yapısında çift bağ içeren fumarik asit, maleik asit ve bu asitlerin anhidritleri bu amaçla kullanılabilirler. Etilen glikol ile reaksiyonları sonucu, ana zincirde çift bağ içeren poliesterler oluşur (67).

Bir diğer çapraz bağlı poliester elde etme yöntemi ise, stiren, metil metakrilat gibi alkenler üzerinden gerçekleşir (67).



Şekil 2.11: Akrilik asit grupları içeren çapraz bağlı poliester.

1920 yılında sentezlenen alkit reçinelerinde, doymamışlık yan gruplarda yer alır ve çapraz bağlanma yan gruplar üzerinden gerçekleşir. Triol içeren gliserol, dikarboksilik asit ve doymamışlık içeren oleik asitin reaksiyonu bu tip çapraz bağlanmaya örnek verilebilir (67).



Şekil 2.12: Çapraz bağlı poliester örneği.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.KULLANILAN KİMYASALLAR

Akrilik asit $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ (Merck)

Genel amaçlı poliester (Polipol 353 Poliya)

Metil etil keton peroksit (Butanox M60 Akzo Nobel)

%1'lik Co içeren kobalt okteat çözeltisi (toluende) (Ege Kimya)

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) % 99

NaOH (Merck), HCl (Merck), HNO_3 (Merck), NH_3 (Merck)

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

ICP-OES (Perkin Elmer Optiva 7000 DV)

Termostatlı çalkalayıcı (Memmert)

Terazi (Precisa XB 220A Gavimetrics AG)

Ultrasonik Banyo (Transsonic Digital)

pH metre (Inolab WRW Series pH720)

Santrifuj (Nüve NF 800R)

Manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei-Standard)

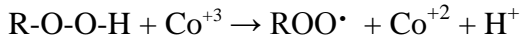
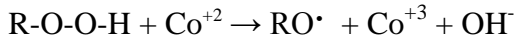
Ultra saf su cihazı (Purelab Option-Q Elga)

Çalışmada kullanılan diğer reaktifler analitik saflıktadır. Deneyleerde Purelab marka cihazdan elde edilen ultra saf su kullanılmıştır.

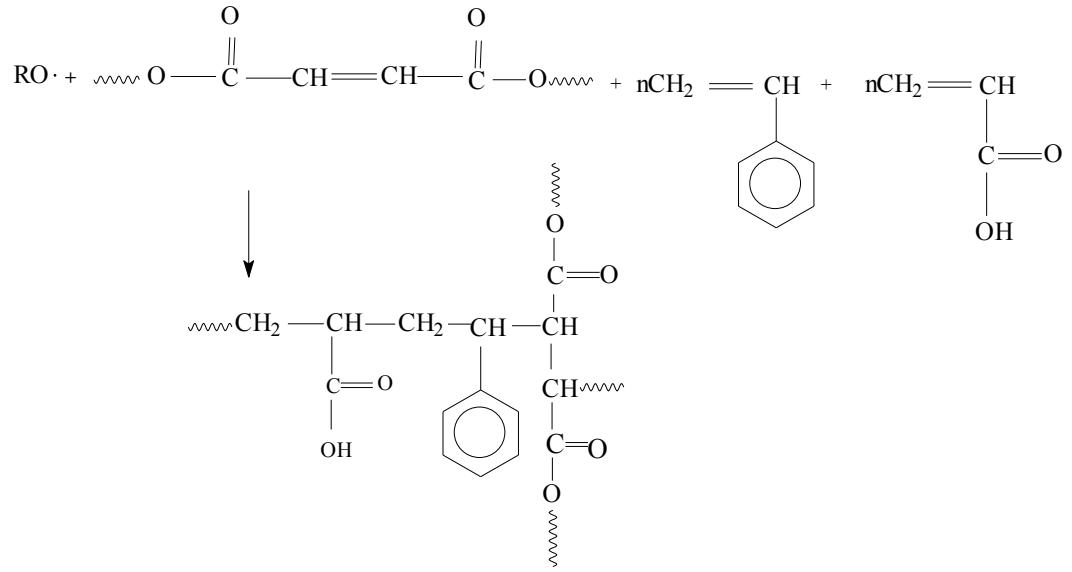
3.3. AKRİLİK ASİT GRUPLARI İÇEREN ÇAPRAZ BAĞLI POLİESTER SENTEZİ

Poliesterler, ticari olarak üretilen polimerlerin başında gelir. Deneyleerde döküm tipi genel amaçlı polyester reçine (Polipol 353) kullanılmıştır. Polipol 353 polyester reçine, ortoftalik ait ve standart glikolden elde edilmiş, düşük hacimsel çekme ve düşük şekil deformasyonu gösteren bir polimerdir. Stiren monomerinde çözülen polyester reçinesinden 80 g alınarak, üzerine 20 g akrilik asit eklenerek karıştırıldı. Bu karışım, toluen içinde ağırlıkça % 1 Co içeren kobalt oktoat çözeltisinden 0.5 ml eklendi. Karıştırılma aşamasında, metil etil keton peroksitten (Butanox M60) 1 ml eklenerek, oda sıcaklığında kopolimerizasyon başlatıldı.

Kobalt oktoat çözeltisi, keton peroksitlerin parçalanmasını hızlandırır. 15°C'nin üstünde olan poliester reçinelerinin kürleşmesinde kullanılır. Kobalt kullanılarak organik peroksitlerden radikal elde edilme reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Sentezlenen çapraz bağlı poliester reçinesinin kimyasal yapısı aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

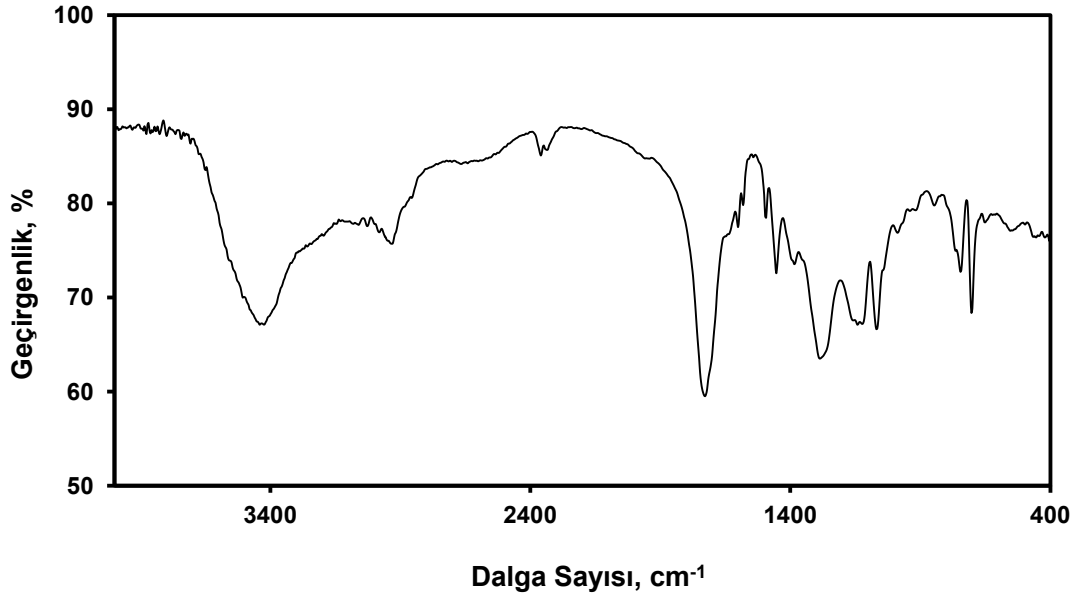


Şekil 3.1: Reaksiyonun şematik gösterimi.

Sentezlenen akrilik asit fonksiyonel grupları içeren çapraz bağlı poliester reçinesi öğütülerek, tanecik çapı 150 µm'nin altındaki tanecikler, adsorpsiyon işleminde kullanıldı.

3.4. KARAKTERİZASYON

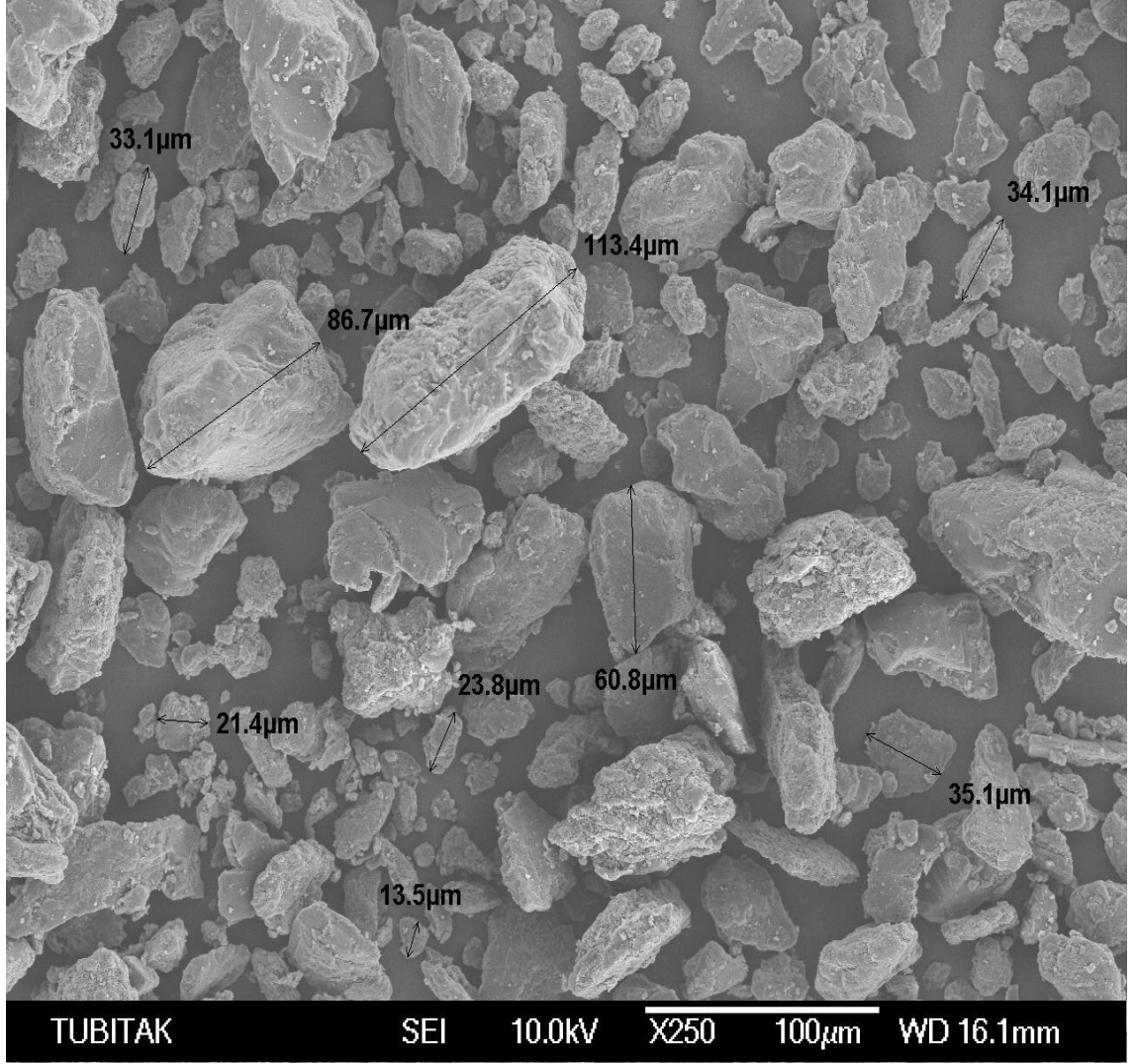
Akrilik asitle fonksiyonlandırılan kopolimerin fonksiyonel gruplarını incelemek için FT-IR ölçümü alındı (ATI Unicam Mattson 1000). Bunun için yaklaşık 5 mg kopolimere, 300 mg potasyum bromür eklenerek karıştırıldı. Karışım ince toz haline getirilerek, pelet hazırlandı ve FT-IR spektrumu alındı.



Şekil 3.2: Akrilik asit içeren poliesterin FT IR grafiği. (pikler 3550, 2950, 1740, 1460, 1397, 1393, 1190, 1160, 1070, 750 ve 704 cm^{-1})

Akrilik asit ile fonksiyonlandırılan çapraz bağlı poliester reçinenin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3350cm^{-1} 'de $-\text{COOH}$ grubundaki $-\text{OH}$ gerilme titreşimi gözlenir. 1740cm^{-1} 'de ise $\text{C}=\text{O}$ gerilme bandı ile 1397cm^{-1} 'de ve 1460cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 'daki $\text{C}-\text{O}$ gerilme bandı ve $\text{O}-\text{H}$ 'daki eğilme bandı gözlenir. Ester grubundaki $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ asimetrik gerilimi ise 1150cm^{-1} 'de gözlenir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM-Jeol Jsm 6335F) yardımı ile akrilik asit içeren çapraz bağlı poliester reçinenin yapısı incelendi. İncelemede, standart modda çapraz bağlı kopolimerin 250 kat büyütme görüntüsü alındı.



Şekil 3.3: Akrilik asit grupları içeren çapraz bağlı poliestere ait 250 kat büyütmeyle elde edilen SEM görüntüsü.

Şekil 3.3'den de görüleceği üzere, en partikülün çapı, $150\mu\text{m}$ 'den küçüktür. Tanecikler üzerindeki kısmi gözeneklerden dolayı az da olsa fiziksel adsorpsiyon gözlenebilir.

3.5. ADSORPSİYON DENEMELERİ

Hazırlanan polimerin Sr iyonuna karşı adsorpsiyon davranışları kesikli yöntem ile araştırıldı. Her deneme en az üç kez tekrarlandı. Adsorbent miktarının, çalışma sıcaklığının çözeltideki stronsiyum değişiminin, ortam pH'nın ve çalkalama süresinin adsorpsiyon yüzdesine etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlarla adsorpsiyon izotermleri çizildi ve gerekli termodinamik hesaplamalar yapıldı.

3.5.1. Kullanılan Adsorbent Miktarının Etkisi

Stronsiyum iyonu alımında adsorbent miktarının etkisini incelemek için, çözelti hacmi (5 ml), konsantrasyonu (10 ppm), sıcaklığı (293 K) ve çalkalama süresi (60 dk) sabit tutularak kopolimer miktarı 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06 ve 0,07 g arasında değiştirildi. Deneyler termostatlı çalkalayıcıda sabit hızda yapılmıştır. Adsorbe edilen stronsiyum miktarları ICP-OES yardımı ile hesaplandı.

3.5.2. Sıcaklık Etkisi

Akrilik asit içerikli poliestere reçinenin sulu çözeltilerinden Sr(+2) iyonlarının adsorpsiyonu için poliestere reçine miktarı 0,05 g alınmıştır. Deneyler 1 saatlik çalkalama süresinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 283 K, 293K, 303 K ve 313 K'de sıcaklık değerlerinde, farklı konsantrasyonlarda (5 ppm, 10 ppm, 25ppm, 50 ppm ve 100 ppm) çözeltiler kullanılmıştır.

3.5.3. Konsantrasyon Etkisi

Konsantrasyon etkisini incelemek için başlangıç derişimleri 5, 10, 25,50 ve 100 ppm olan Sr(NO₃)₂ çözeltileri hazırlanmıştır. Tüm tartımlarda sertifikalı teraziler ve mikropipetler kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 5'er ml alınarak 0.05 g kopolimer içeren viallere eklendi. Adsorpsiyon süresi 60 dk sıcaklık ise termostatlı çalkalayıcı yardımı ile 283 K, 293 K, 303 K ve 313 K'de sabit tutuldu.

3.5.4. pH Etkisi

Derişimleri 10 ppm olan 5'er ml'lik Sr çözeltileri hazırlanmıştır. 0,01 M NaOH ve 0,01 M HCl ile pH'lar 1.51, 2.31, 3.1, 4.28, 5.31, 6.41, 7.35, 8.03 ve 8.51 olacak şekilde ayarlanmıştır. Deney sıcaklığı 293 K ve temas süresi 60 dk'dır.

3.5.5. Çalkalama Süresinin Etkisi

Çalkalama süresinin etkisini incelemek için farklı konsantrasyonlarda (5, 10, 25, 50, 100 ppm) çözeltilerden 5'er ml viallere alındı. 293 K'de 0,05 g kopolimer eklenerek 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30 ve 60 dk olmak üzere farklı sürelerde çalışıldı.

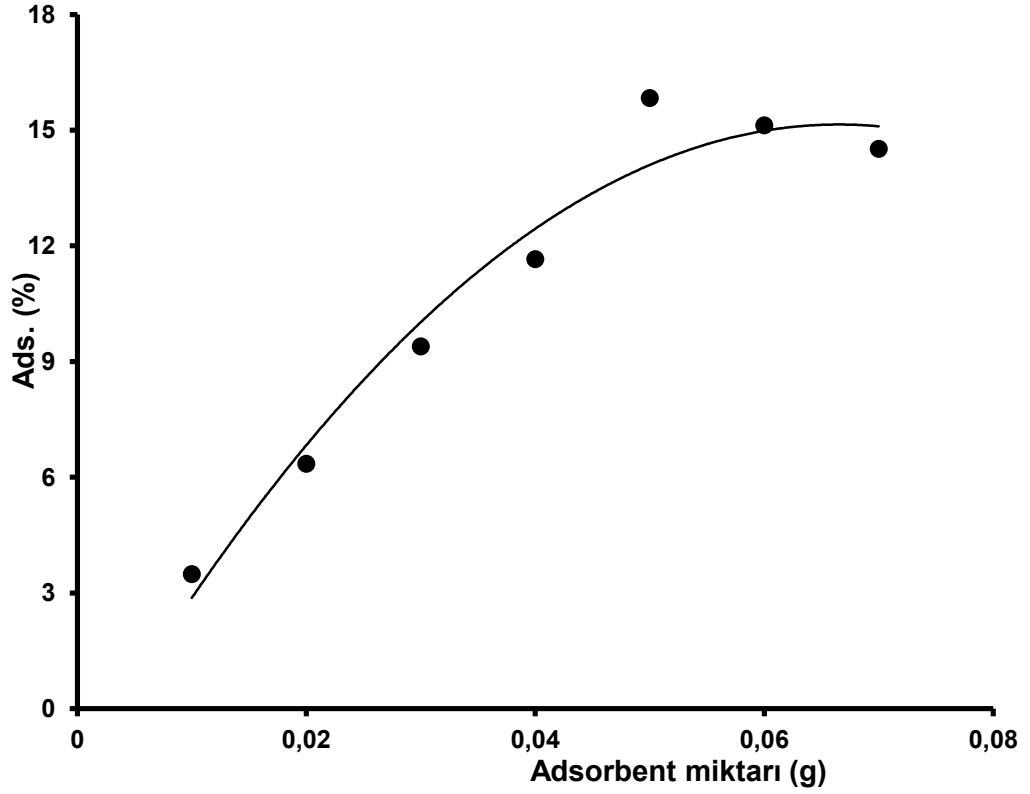
4. BULGULAR

4.1.KULLANILAN ADSORBENT MİKTARININ ETKİSİ

Sr(NO₃)₂ çözeltisinden üretilen kopolimer aracılığıyla stronsiyum adsorpsiyonunda. adsorbent miktarının etkisini incelemek için çözelti hacmi (5 ml) konsantrasyonu (10 ppm), sıcaklığı (293 K) ve çalkalama süresi (60 dk) sabit tutularak kopolimer miktarı 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06 ve 0.07 g arasında değiştirildi. Deneyler termostatlı çalkalayıcıda sabit hızda yapıldı. Deney bitiminde kopolimeri çözeltiden ayırmak için önce santrifuj yapılmış. Sonrasında sıvı faz 0.45µm'lik filtrelerden geçirilmiştir. Çözeltide adsorplanmadan kalan stronsiyum miktarını belirlemek için gerekli seyreltmeler yapılarak ICP-OES cihazında ölçüm alındı.

Tablo 4.1: Sr adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi.

Adsorbent (g)	V/m (ml.g ⁻¹)	C _o (ppm)	C _e (ppm)	% Ads	K _d	logK _d
0.01	500.0	11.01	10.626	3.49	18.07	1.257
0.02	250.0	11.01	10.311	6.35	16.95	1.229
0.03	166.7	11.01	9.976	9.39	17.27	1.237
0.04	125.0	11.01	9.727	11.65	16.49	1.217
0.05	100.0	11.01	9.267	15.83	18.81	1.274
0.06	83.3	11.01	9.345	15.12	14.85	1.172
0.07	71.4	11.01	9.412	14.51	12.13	1.084



Şekil 4.1: 10 ppm Sr^{+2} çözeltisinin polimer üzerine adsorpsiyonunun değişen adsorbent miktarı değerlerine göre grafiği.

Tablo 4.1' deki verilerle çizilen Şekil 4.1 grafiği incelendiğinde V/m oranı düşüğe adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenir.

4.2. SICAKLIK ETKİSİ

Kopolimerin sulu çözeltilerden Sr(II) adsorpsiyonu için poliester reçine miktarı 0.05 alındı. Deneyler 1 saatlik çalkalama süresi gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda (5, 10, 25, 50 ve 100 ppm) çözeltilerek kullanılarak 283, 293, 303 ve 313 K'de sıcaklığın adsorpsiyona etkisine bakıldı.

Tablo 4.2: Kopolimerin konsantrasyonu 5ppm olan Sr(II) çözeltisindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

T(K)	C _o (ppm)	C _e (ppm)	% Ads	K _d
283	5.128	4.372	14.74	17.292
293	5.128	3.749	26.89	36.783
303	5.128	2.954	42.39	73.595
313	5.128	2.152	58.03	138.290

Tablo 4.3: Kopolimerin konsantrasyonu 10 ppm olan Sr(II) çözeltisindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

T(K)	Co (ppm)	Ce (ppm)	% Ads	K _d
283	9.991	9.036	9.56	10.569
293	9.991	8.317	16.76	20.127
303	9.991	7.272	27.21	37.389
313	9.991	6.131	38.63	62.959

Tablo 4.4: Kopolimerin konsantrasyonu 25 ppm olan Sr(II) çözeltisindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

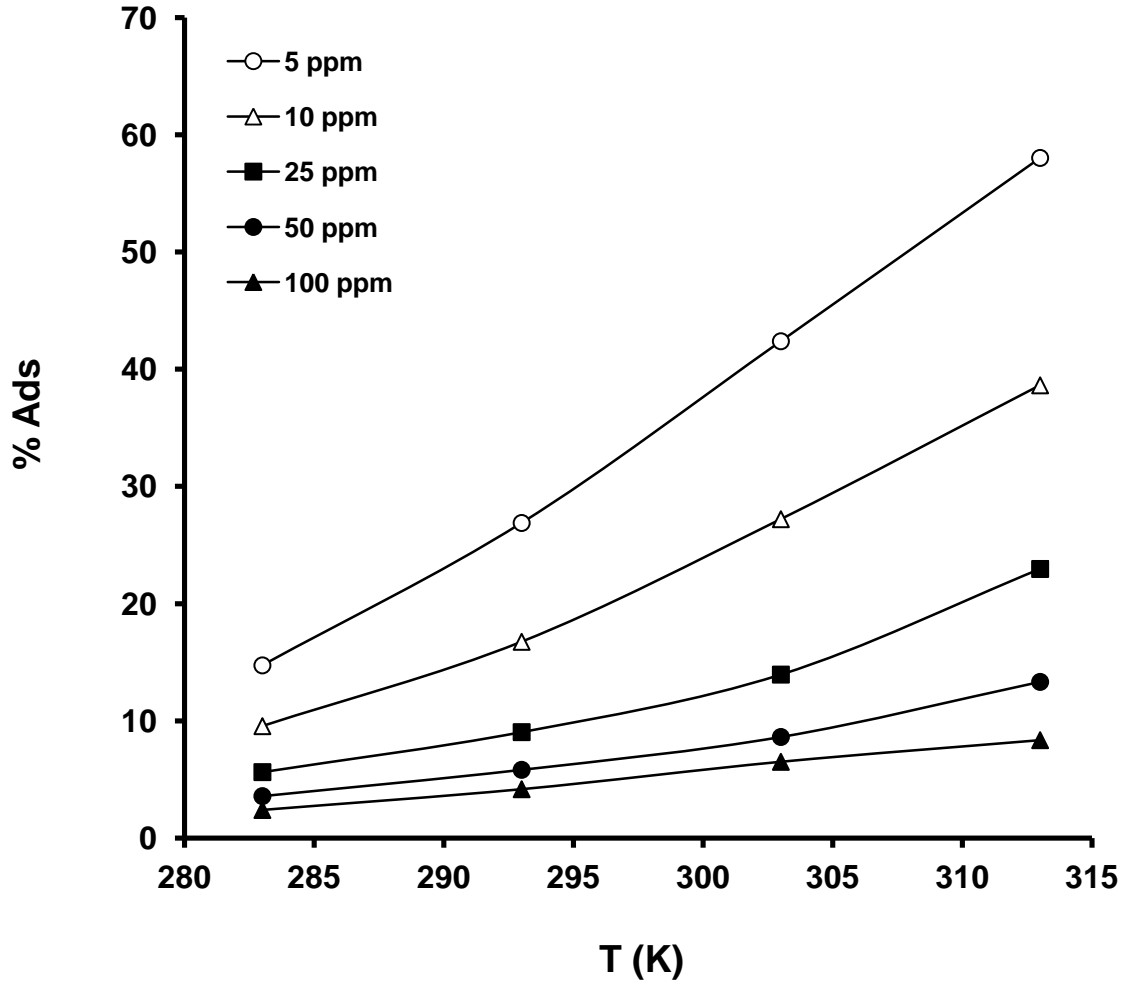
T(K)	Co (ppm)	Ce (ppm)	% Ads	K _d
283	26.080	24.612	5.64	5.973
293	26.080	23.721	9.05	9.949
303	26.080	22.440	13.96	16.221
313	26.080	20.090	22.97	29.816

Tablo 4.5: Kopolimerin konsantrasyonu 50 ppm olan Sr(II) çözeltisindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

T(K)	Co (ppm)	Ce (ppm)	% Ads	K _d
283	52.120	50.251	3.59	3.721
293	52.120	49.083	5.83	6.194
303	52.120	47.622	8.63	9.450
313	52.120	45.171	13.33	15.386

Tablo 4.6: Kopolimerin konsantrasyonu 100 ppm olan Sr(II) çözeltisindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

T(K)	Co (ppm)	Ce (ppm)	% Ads	K _d
283	103.91	101.41	2.41	2.465
293	103.95	99.56	4.18	4.359
303	103.96	97.13	6.52	6.970
313	103.92	95.21	8.36	9.127



Şekil 4.2: Sr(II) adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi. (V:5 ml. adsorbent miktarı:0.05 g t: 1saat).

Sr(II) adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini incelemek için Şekil 4.2 değerlendirildiğinde adsorpsiyon veriminin çalışılan sıcaklık aralığında arttığı gözlemlendi. Sıcaklık artışı ile

çözeltideki iyonların hareketliliği ve adsorbent üzerindeki iyonize grupların artışı. sulu çözeltiden Sr^{+2} iyonlarının polimer üzerindeki adsorpsiyonun arttırır.

4.3. TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Akrilik asitli poliester reçinesi üzerine sulu çözeltilerden Sr(II) adsorpsiyonu termodinamik açıdan incelenerek termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon esnasındaki serbest entalpi değişimi (ΔH°), serbest entropi değişimi (ΔS°) ve denge sabiti aşağıdaki eşitlikler yardımı ile belirlenir.

Sabit basınç ve sıcaklık altında reaksiyon kendiliğinden gerçekleşiyorsa bu reaksiyon esnasındaki serbest enerji değişiminin negatif olması beklenir. Adsorpsiyon olayı açısından ele alınırsa adsorpsiyon olayının istemli olması serbest enerji değişiminin negatif olmasıyla değerlendirilir.

Hesaplamalarda aşağıdaki eşitliklerden yararlanılır.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (4.1)$$

$$\ln K_d = - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (4.2)$$

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (4.3)$$

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_0 = \text{Sr çözeltisinin başlangıç derişimi (mg. L}^{-1}\text{)}$$

$$C_e = \text{Sr çözeltisinin adsorpsiyon sonrası derişimi (mg. L}^{-1}\text{)}$$

$$V = \text{Çözelti hacmi (ml)}$$

$$m = \text{kullanılan adsorbent miktarı (g)}$$

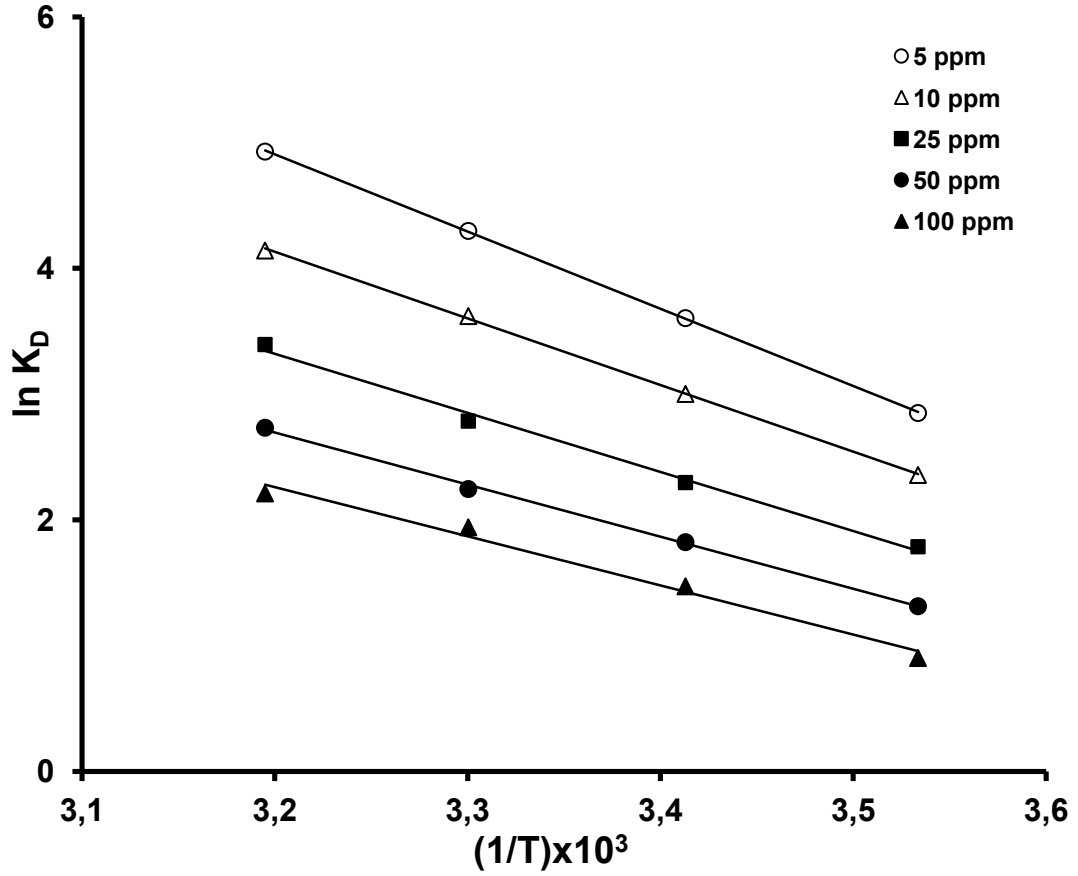
$$K_d = \text{Dağılım katsayısı}$$

1/ T değerlerine karşılık $\ln K_D$ değerleri ile çizilen grafiğin eğim ve kesim noktasından ΔH° ve ΔS° hesaplanır.

Tablo 4.7: Kopolimerin Sr(II) adsorpsiyonuna ait $1/T$ ve K_d değerleri.

$1/T$ (K^{-1})	$\ln K_d$ (5 ppm)	$\ln K_d$ (10 ppm)	$\ln K_d$ (25 ppm)	$\ln K_d$ (50 ppm)	$\ln K_d$ (100 ppm)
0.0035	2.850	2.358	1.787	1.314	0.902
0.0034	3.605	3.002	2.297	1.823	1.472
0.0033	4.299	3.621	2.786	2.245	1.941
0.0032	4.929	4.142	3.395	2.733	2.211

Akrilik asit içerikli poliester reçinenin Sr(II) iyonlarının adsorpsiyonun termodinamik açıdan incelenmesiyle elde edilen değerler Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

**Şekil 4.3:** Kopolimerin Sr(II) adsorpsiyonunda $\ln K_d$ ile $1/T$ arasındaki ilişki.

İncelenen sıcaklık aralığında ΔG 'nin sıfırdan küçük olması ve ΔS in pozitif olması Sr(II) adsorpsiyonunun istemli gerçekleştiğini gösterir. Ayrıca ΔH 'ın da sıfırdan büyük olması reaksiyonun endotermik olduğunu işaret eder.

Tablo 4.8: Adsorbentin Sr(II) adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.

C ₀ (ppm)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	-ΔG°			
			(283 K)	(293 K)	(303 K)	(313 K)
5	51.07	20.42x10 ⁻²	6.75	8.79	10.84	12.88
10	44.02	17.52x10 ⁻²	5.59	7.34	9.09	10.85
25	39.03	15.26x10 ⁻²	4.17	5.69	7.22	8.74
50	34.46	13.27x10 ⁻²	3.11	4.43	5.76	7.09
100	32.50	12.28x10 ⁻²	2.27	3.49	4.72	5.95

4.4. KONSANTRASYON ETKİSİ

Konsantrasyon etkisini incelemek için başlangıç derişimleri 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm olan Sr(NO₃)₂ çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden 5'er ml alınarak 0,05 g kopolimer içeren viallere eklendi. Adsorpsiyon süresi 60 dk sıcaklık ise termostatlı çalkalayıcı yardımı ile 283 K, 293 K, 303 K ve 313 K'de sabit tutularak deneyler tamamlandı. Deney sonucunda viallerdeki çözeltiler filtreden geçirilerek konsantrasyon tayini için ICP-OES cihazına verildi.

$$\text{Adsorpsiyon \%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4.4)$$

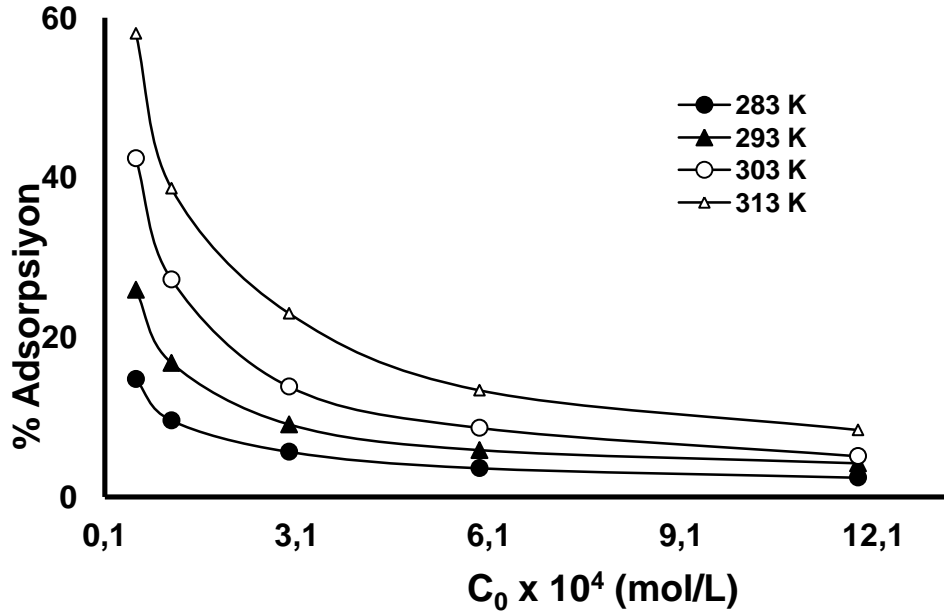
$$C_e = \left(1 - \frac{\text{Ads \%}}{100}\right) C_0 \quad (4.5)$$

C_e= Dengedeki Sr(II) konsantrasyonu (mol/L)

C₀= Başlangıçtaki Sr(II) konsantrasyonu (mol/L)

Tablo 4.9: Kopolimerin Sr(II) adsorpsiyonunda konsantrasyona bağımlı Ads % ve C_0 değerleri.

Sıcaklık (K)	C_0 (ppm)	C_0 (ppm)	C_e (ppm)	Ads.%
283	5.128	0.59×10^{-4}	4.372	14.74
	9.991	1.14×10^{-4}	9.036	9.56
	26.08	2.98×10^{-4}	24.61	5.64
	52.12	5.95×10^{-4}	50.25	3.59
	103.9	11.86×10^{-4}	101.4	2.41
293	5.128	0.59×10^{-4}	3.799	25.91
	9.991	1.14×10^{-4}	8.317	16.76
	26.08	2.98×10^{-4}	23.72	9.05
	52.12	5.95×10^{-4}	49.08	5.83
	103.9	11.86×10^{-4}	99.56	4.18
303	5.128	0.59×10^{-4}	2.954	42.39
	9.991	1.14×10^{-4}	7.272	27.21
	26.08	2.98×10^{-4}	22.48	13.80
	52.12	5.95×10^{-4}	47.62	8.63
	103.9	11.86×10^{-4}	98.61	5.09
313	5.128	0.59×10^{-4}	2.152	58.03
	9.991	1.14×10^{-4}	6.131	38.63
	26.08	2.98×10^{-4}	20.09	22.97
	52.12	5.95×10^{-4}	45.17	13.33
	103.9	11.86×10^{-4}	95.21	8.36

**Şekil 4.4:** Başlangıç Sr^{+2} konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi.

Akrilik asit içeren kopolimer üzerine Sr(II) adsorpsiyonu incelendiğinde stronsiyumun başlangıç derişimi 10 ppm'den 100 ppm'e doğru arttıkça, adsorpsiyon verimi düştüğü gözlenmiştir.

4.5. ADSORPSİYON İZOTERMLERİNİN OLUŞTURULMASI

4.5.1. Adsorpsiyon Verilerinin Freundlich İzotermine Uygulanması

Freundlich izotermi heterojen ortamlar için geçerlidir. Akrilik asit içeren kopolimer üzerine Sr(II) adsorpsiyonu konsantrasyon aralığı 5 µg/ml ile 100 µg/ml olan farklı sıcaklıklarda (T=283, 293, 303 ve 313 K) incelendi. Freundlich izotermine aşağıdaki bağıntılar kullanıldı.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{n_F} \quad (4.6)$$

q_m = Adsorplanan Sr(II) miktarı (mol.g⁻¹)

K_F = Freundlich adsorpsiyon sabiti

C_e = Denge konsantrasyonu (mol/L)

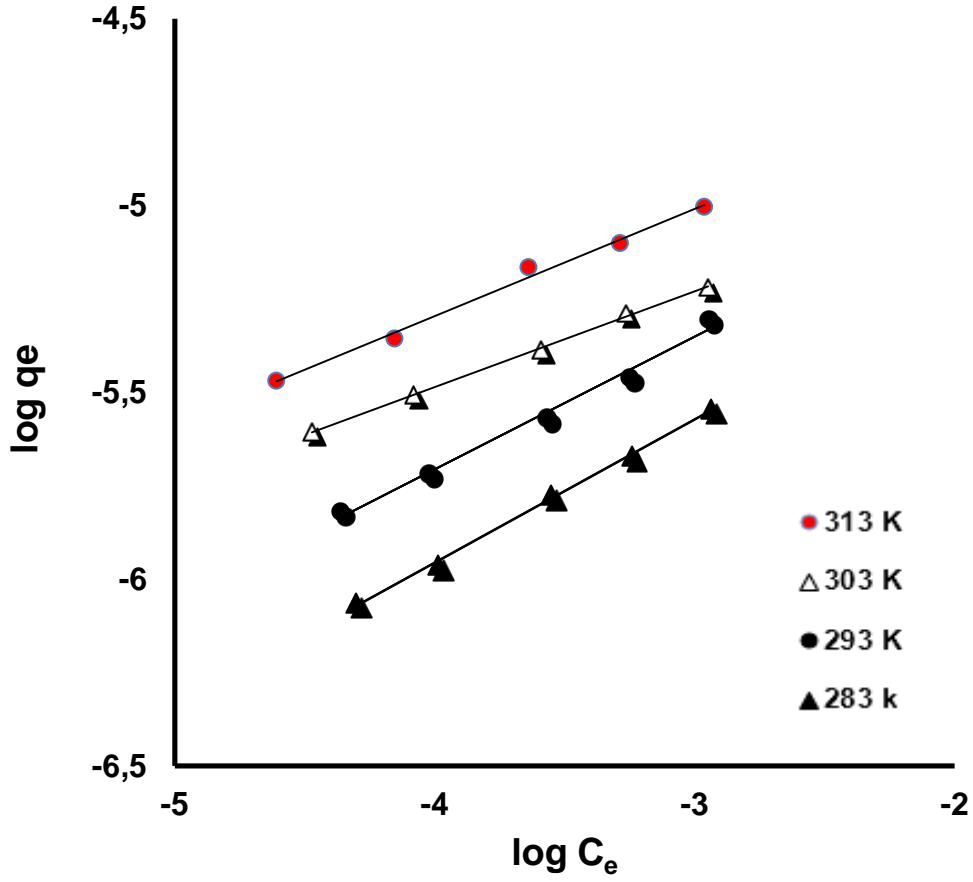
n_F = Freundlich adsorpsiyon sabiti

$$\log q_e = \log K_F + n_F \log C_e \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.6 lineerize edilirse, eşitlik 4.7 elde edilir. Bu bağıntı yardımıyla $\log q_e$ 'ye karşı çizilen $\log C_e$ grafiğinin eğim ve kesim değerlerinden n_F ve K_F hesaplandı.

Tablo 4.10: Sr(II) kopolimerle adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri. Başlangıç konsantrasyonları 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm' dir.

T (K)	n_F	K_F	R^2
283	0.383	3.785×10^{-5}	0.998
293	0.355	5.174×10^{-5}	0.990
303	0.257	3.467×10^{-5}	0.999
313	0.287	7.094×10^{-5}	0.992



Şekil 4.5: Farklı sıcaklıklarda ve konsantrasyona bağlı olarak elde edilen verilerin Freundlich adsorpsiyon izotermi bağıntısına göre $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ grafiği.

Tablo 4.10 incelendiğinde n_F değerlerinin dört farklı sıcaklık için de 1'den küçük olduğu gözlenmiştir. Literatür sonuçlarına göre $0 < n_F < 1$ ise adsorbent yüzeyi heterojendir (43) (45) (46).

4.5.2. Adsorpsiyon Verilerinin Langmuir İzotermine Uygulanması

Bu izoterme göre, yüzeyde tek tabakalı bir adsorpsiyon vardır. Langmuir İzotermi uygulamaları için kopolimer üzerine Sr(II) adsorpsiyonu konsantrasyon aralığı 5 $\mu\text{g/ml}$ ile 100 $\mu\text{g/ml}$ olan farklı sıcaklıklarda ($T=283, 293, 303$ ve 313 K) incelendi. Langmuir izoterm çalışmalarında iki farklı bağıntı kullanılmıştır.

Langmuir (I) Eşitliği:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.8)$$

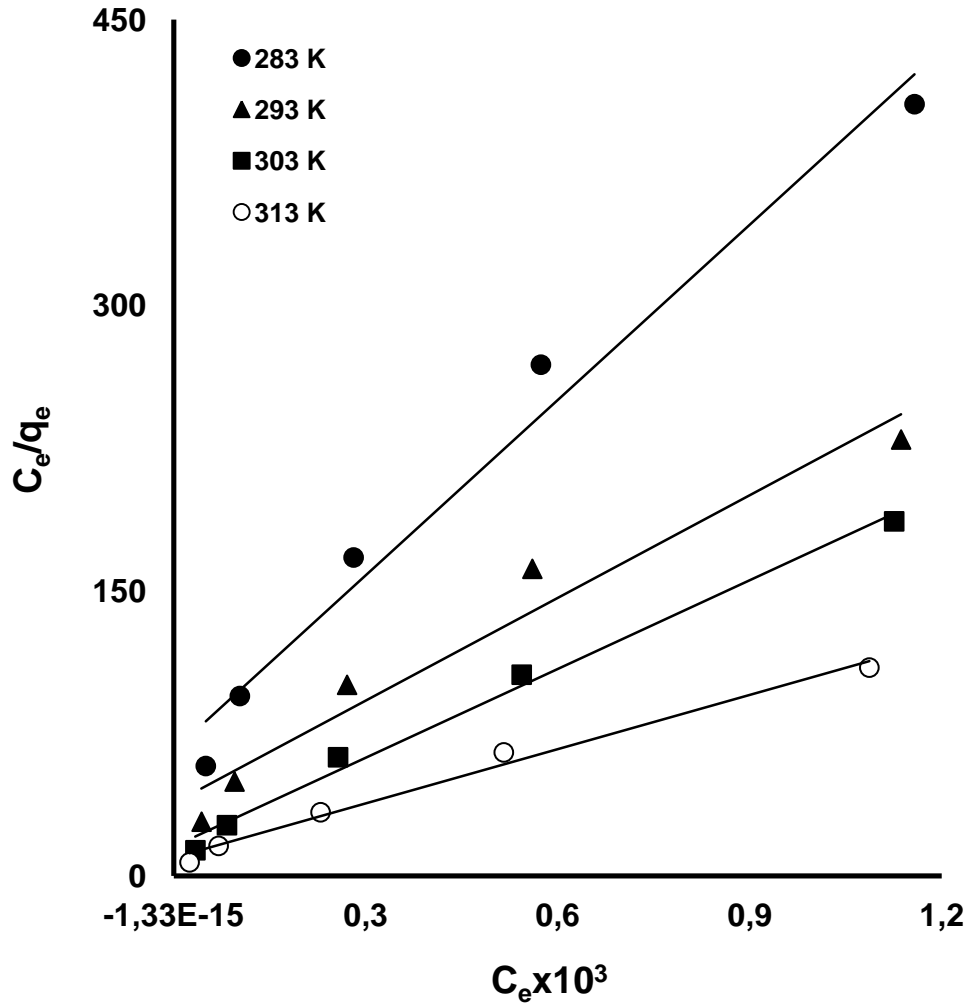
C_e = çözeltinin denge konsantrasyonu (mol/L)

q_e = kopolimer üzerine adsorplanan Sr(II) iyonu miktarı (mol/g)

q_m = tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi

b = Langmuir adsorpsiyon izotermi sabiti

Yukarıdaki bağıntı yardımıyla C_e/q_e 'ye karşı çizilen C_e grafiği, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluğunu gösterir.



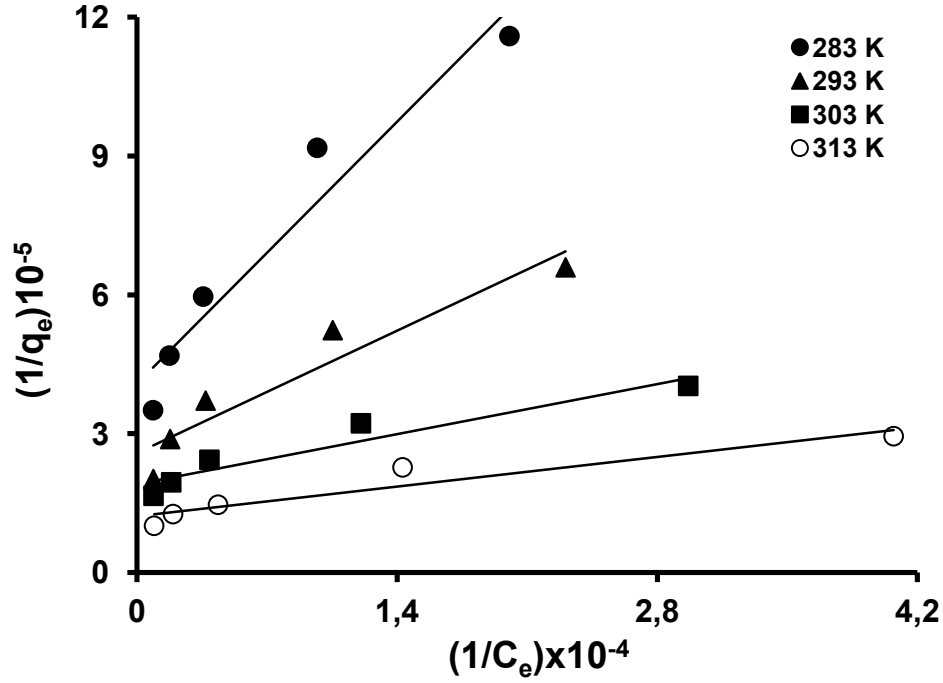
Şekil 4.6: Akrilik asit içeren kopolimer üzerine sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklarda Sr(II) adsorpsiyonunun Langmuir(I) Eşitliğinin uygulanması.

Tablo 4.11: Sr(II) kopolimerle adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir(I) izoterm sabitleri. Başlangıç konsantrasyonları 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm' dir.

T (K)	1/(b q _m)	1/q _m	q _m (mol/g)	b (L/mol)	R ²
283	65.884	307095	3.256x10 ⁻⁶	4.661x10 ³	0.978
293	38.156	179939	5.557x10 ⁻⁶	4.715x10 ³	0.956
303	15.490	155499	6.431x10 ⁻⁶	10.038x10 ³	0.992
313	9.6388	95025	10.520x10 ⁻⁶	9.858x10 ³	0.989

Langmuir (II) Eşitliği:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m C_e} \quad (4.9)$$



Şekil 4.7: Akrilik asit içeren kopolimer üzerine sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklarda Sr(II) adsorpsiyonunun Langmuir(II) İzotermine uygulanması.

Tablo 4.12: Sr(II) kopolimerle adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir(II) izoterm sabitleri. Başlangıç konsantrasyonları 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm dir.

T (K)	1/q _m	1/(b q _m)	q _m (mol/g)	b (L/mol)	R ²
283	4.077x10 ⁵	40.476	2.453x10 ⁻⁶	10.071x10 ³	0.937
293	2.578x10 ⁵	18.898	3.879x10 ⁻⁶	13.641x10 ³	0.905
303	1.914x10 ⁵	7.700	5.226x10 ⁻⁶	24.852x10 ³	0.910
313	1.221x10 ⁵	4.566	8.190x10 ⁻⁶	26.740x10 ³	0.905

Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon verilerinin Langmuir(I) ve Langmuir (II) izoterm bağıntılarına uygulanmasından elde edilen q_m, b ve R² değerleri Tablo 4.11 ve Tablo 4.12’de verilmiştir. Langmuir II bağıntısı formunun konsantrasyona bağlı adsorpsiyon verilerine daha düşük uyum gösterdiği anlaşılmaktadır.

4.5.3. Adsorpsiyon Verilerinin Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermine Uygulanması

Dubinin-Radushkevich izotermi, adsorpsiyon enerjisini hesaplamakta homojen ve heterojen yüzeyler için kullanılabilir. D-R izoterm uygulamaları için kopolimer üzerine Sr(II) adsorpsiyonu konsantrasyon aralığı 5 µg/ml ile 100 µg/ml olan farklı sıcaklıklarda (T=283, 293, 303 ve 313 K) incelendi. D-R izotermine aşağıdaki bağıntılar kullanılmıştır

$$q_e = q_m \exp(-K \varepsilon^2) \quad (4.10)$$

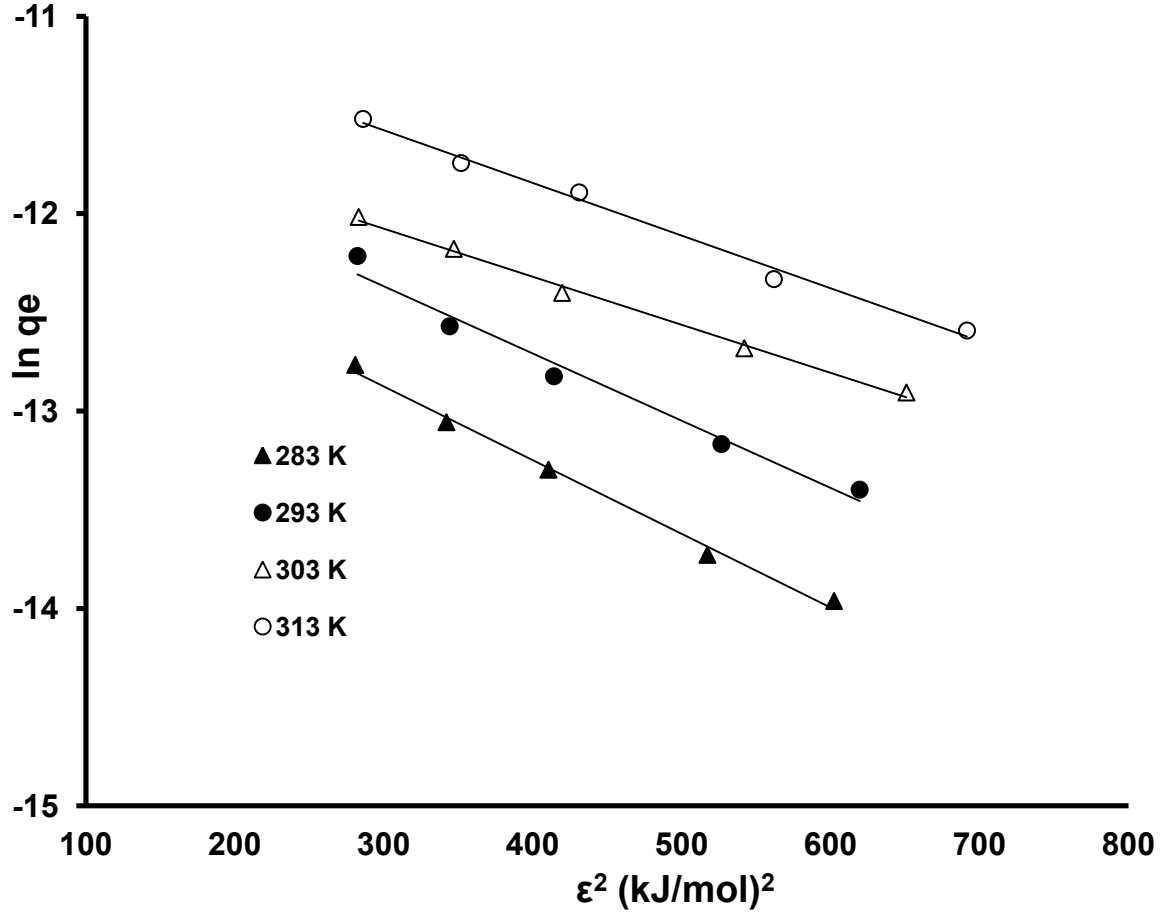
ε : Polany Potansiyeli

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (4.11)$$

Eşitlik 4.8 lineerize edilirse;

$$\ln q_e = \ln q_m - K \varepsilon^2 \quad (4.12)$$

q_m ve K değerlerini farklı adsorpsiyon sıcaklığında bulabilmek için $\ln q_e$ ' ye karşı ϵ^2 grafiği çizilir.



Şekil 4.8 : Akrilik asit içeren kopolimer üzerine sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklarda Sr(II) adsorpsiyonunda D-R izotermi uygulaması.

K sabitinden hareketle bulunacak diğer bir ifade adsorpsiyon enerjisidir.

$$E = (-2K)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.13)$$

Eşitlik 4.13 yardımıyla akrilik asit içeren kopolimer üzerine sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklarda Sr(II) adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon enerjisi de bulunabilir.

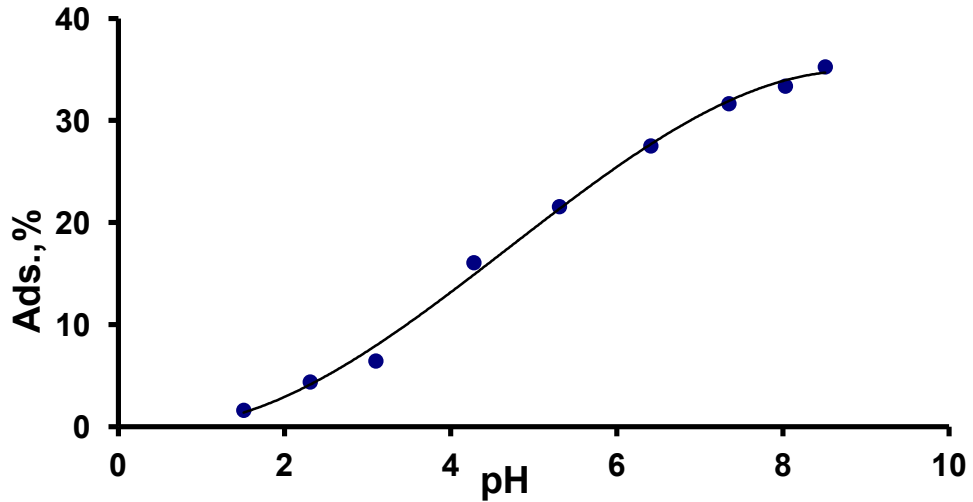
Tablo 4.13: Başlangıç konsantrasyonları 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm olan çözeltilerde kopolimerin Sr(II) adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon enerjileri.

T (K)	E (kJ/mol)	R ²
283	11.62	0.994
293	12.13	0.977
303	14.43	0.995
313	13.61	0.992

Akrilik asit içeren kopolimer üzerine sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklarda Sr(II) adsorpsiyonu için hesaplanan adsorpsiyon enerjileri 12-15 kJ/mol arasında değişmektedir. Bu durumda adsorpsiyon olayında iyon değişimi mekanizmasının aktif olduğu söylenebilir

4.6. PH ETKİSİ

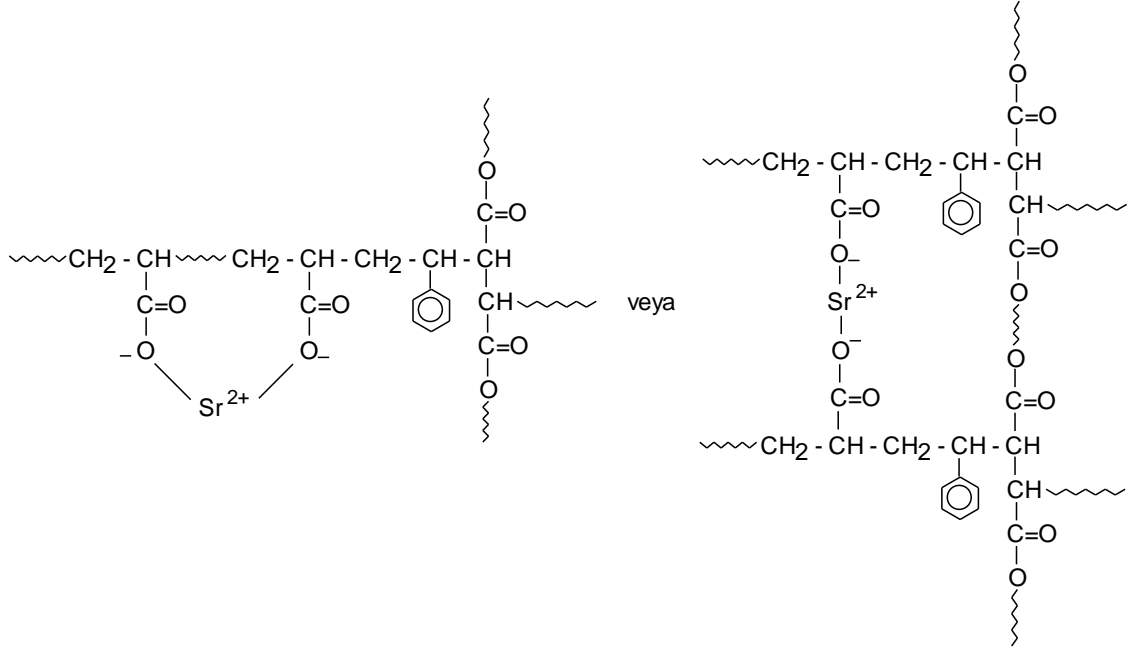
Adsorpsiyon olayına pH değişiminin etkisini incelemek için konsantrasyonu 10 ppm olan Sr(NO₃)₂ çözeltilerinden 5 ml alınarak viallere eklenmiştir. 0.01 M NaOH ve 0.01 M HCl ile pH'lar 1.5, 2.3, 3.1, 4.3, 5.3, 6.4, 7.4, 8.0 ve 8.5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Deney sıcaklığı 293 K ve adsorpsiyon süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9: 10 ppm lik Sr(NO₃)₂ çözeltisinde pH'ın adsorpsiyona etkisinin incelenmesi.

Şekil 4.9'den görüldüğü gibi Sr⁺² çözeltisinin başlangıç pH'ı 2'den 8'e artırıldığında akrilik asit içeren kopolimerin stronsiyum adsorpsiyonu artmış ve pH=8'lerde bir denge

değerine ulaşmıştır. Akrilik asit karboksil grubu içeren çapraz bağlı poliester reçinenin Sr^{+2} iyonlarının bağlama mekanizması şekil 4.10'da gösterilmiştir.



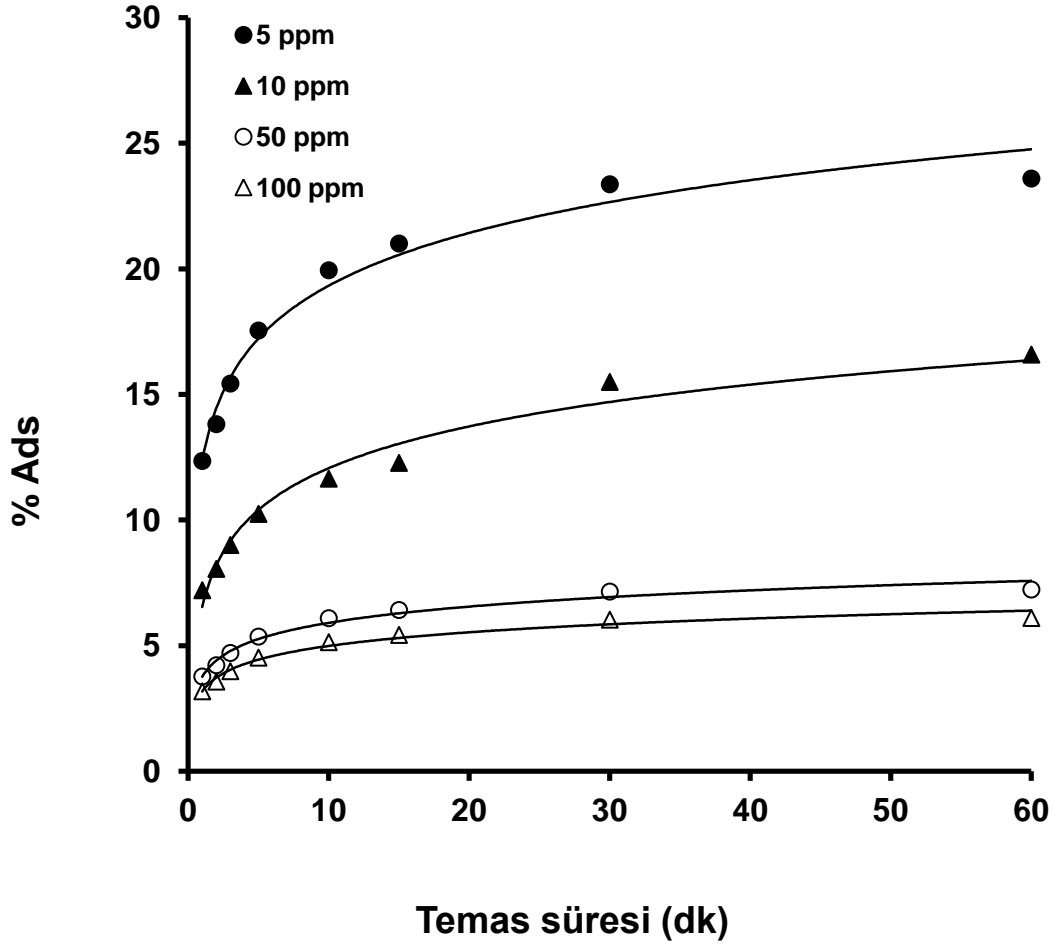
Şekil 4.10: Sr^{+2} iyonunun polimere bağlanma mekanizması.

4.7. TEMAS SÜRESİNİN ETKİSİ

Çalkalama süresinin etkisini incelemek için farklı konsantrasyonlarda (5, 10, 25, 50 ve 100 ppm) çözeltilerden 5'er ml viallere alındı. 293 K'de 0.05 g kopolimer eklenerek; 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30 ve 60 dk olmak üzere farklı sürelerde çalışıldı.

Tablo 4.14: Akrilik asit içeren kopolimer üzerinde sulu çözeltilerden Sr(II) adsorpsiyonun farklı çalkalama sürelerinde incelenmesi.

Temas (dk)	Ads % (5 ppm)	Ads % (10 ppm)	Ads % (25 ppm)	Ads % (50 ppm)	Ads % (100 ppm)
1	12.35	7.20	2.91	3.77	3.18
2	13.81	8.05	5.51	4.22	3.57
3	15.43	9.00	6.12	4.72	3.98
5	17.54	10.24	6.96	5.36	4.52
10	19.94	11.64	7.95	6.09	5.14
15	21.01	12.27	8.37	6.42	5.42
30	23.36	15.49	9.33	7.15	6.03
60	23.59	16.58	9.36	7.23	6.10



Şekil 4.11: Akrilik asit içeren kopolimer üzerine sulu çözeltilerden Sr(II) adsorpsiyonunda zamanın % adsorpsiyona etkisi.

Şekil 4.11'den görüldüğü gibi, adsorpsiyon süresi artışı ile akrilik asit fonksiyonel grupları içeren kopolimer üzerine sulu çözeltilerden Sr^{+2} adsorpsiyonu önce hızlı bir artış gösterdi. İkinci kademedeki yavaş bir artıştan sonra 30-60 dakikalarda denge değerlerine ulaştı. 60. dakikadaki adsorpsiyon değeri denge adsorpsiyon değeri olarak alındı.

4.8. ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN MODELLENMESİ

Adsorpsiyon mekanizmasında hızı belirleyen basamakların belirlenmesi için Fraksiyonel Güç Kinetik Modeli, Elovich Kinetik Modeli, Birinci Dereceden Kinetik Modeli ve İkinci Dereceden Kinetik Modelleri test edilmiştir.

4.8.1. Modifiye Freundlich Kinetik Modeli (Fraksiyonel Güç Kinetik Modeli)

Bu modeli tanımlayan eşitlik, Freundlich denkleminin modifiye eşitliğidir.

$$q_t = a t^b \quad (4.14)$$

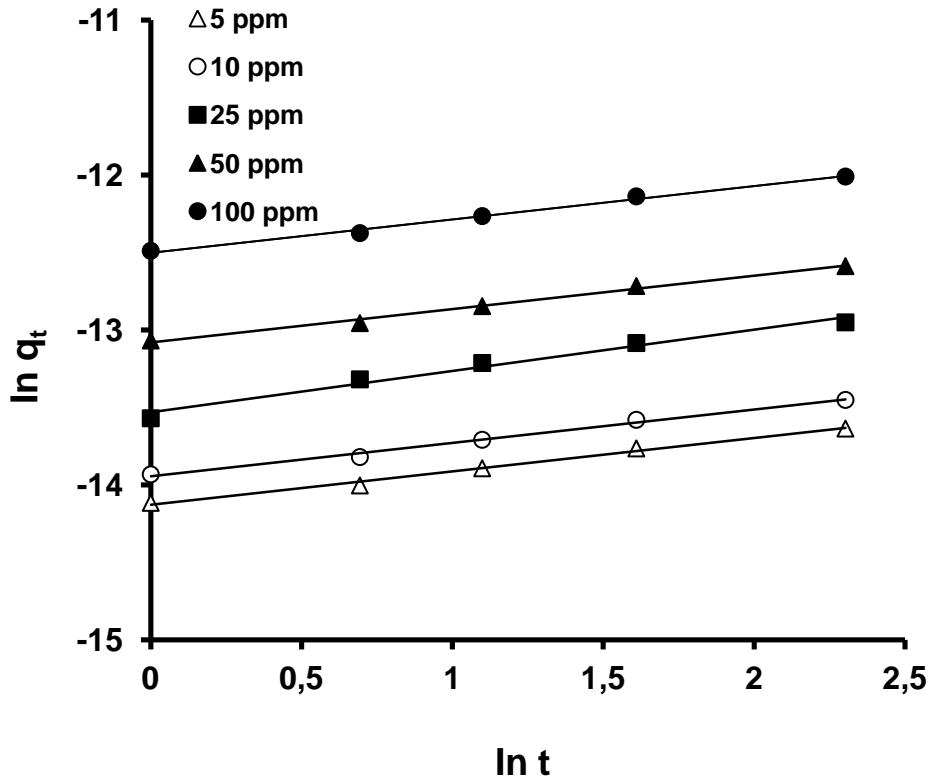
Eşitlik 4.12 lineerize edilirse.

$$\ln q_t = \ln a + b \ln t \quad (4.15)$$

q_t : t zamanında kopolimer tarafından adsorbe edilen Sr(II) miktarı

a : modifiye Freundlich kinetik eşitlik sabiti

b : modifiye Freundlich kinetik eşitlik sabiti



Şekil 4.12: Adsorpsiyon datalarının modifiye Freundlich adsorpsiyon modeline uygulanması. (Sr(II) konsantrasyonları 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm'dir.)

Tablo 4.15: Kopolimerin Sr(II) adsorpsiyonunda elde edilen verilerin modifiye Freundlich adsorpsiyon modeline uygulanmasıyla hesaplanan a ve b sabitleri.

C₀ (ppm)	a	b	R²
5	7.316 x 10 ⁻⁷	0.215	0.993
10	8.785 x 10 ⁻⁷	0.216	0.992
25	13.28 x 10 ⁻⁷	0.267	0.980
50	20.84 x 10 ⁻⁷	0.216	0.992
100	37.23 x 10 ⁻⁷	0.215	0.993

Şekil 4.12' deki grafik ve Tablo 4.15'teki sonuçlara bakıldığında, modifiye Freundlich kinetik modeli uygulandığında düşük korelasyon katsayısı göze çarpar. Zamana bağlı olarak elde edilen modifiye Freundlich kinetik modele uygulandığında $0.980 \leq R^2 \leq 0.993$ aralığında korelasyon katsayısı gözlemlendi.

4.8.2. Elovich Kinetik Modeli

Bu modeli tanımlayan eşitlik, şu şekilde ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = A \exp(-B q_t) \quad (4.16)$$

Eşitlik 4.16 lineerize edilirse,

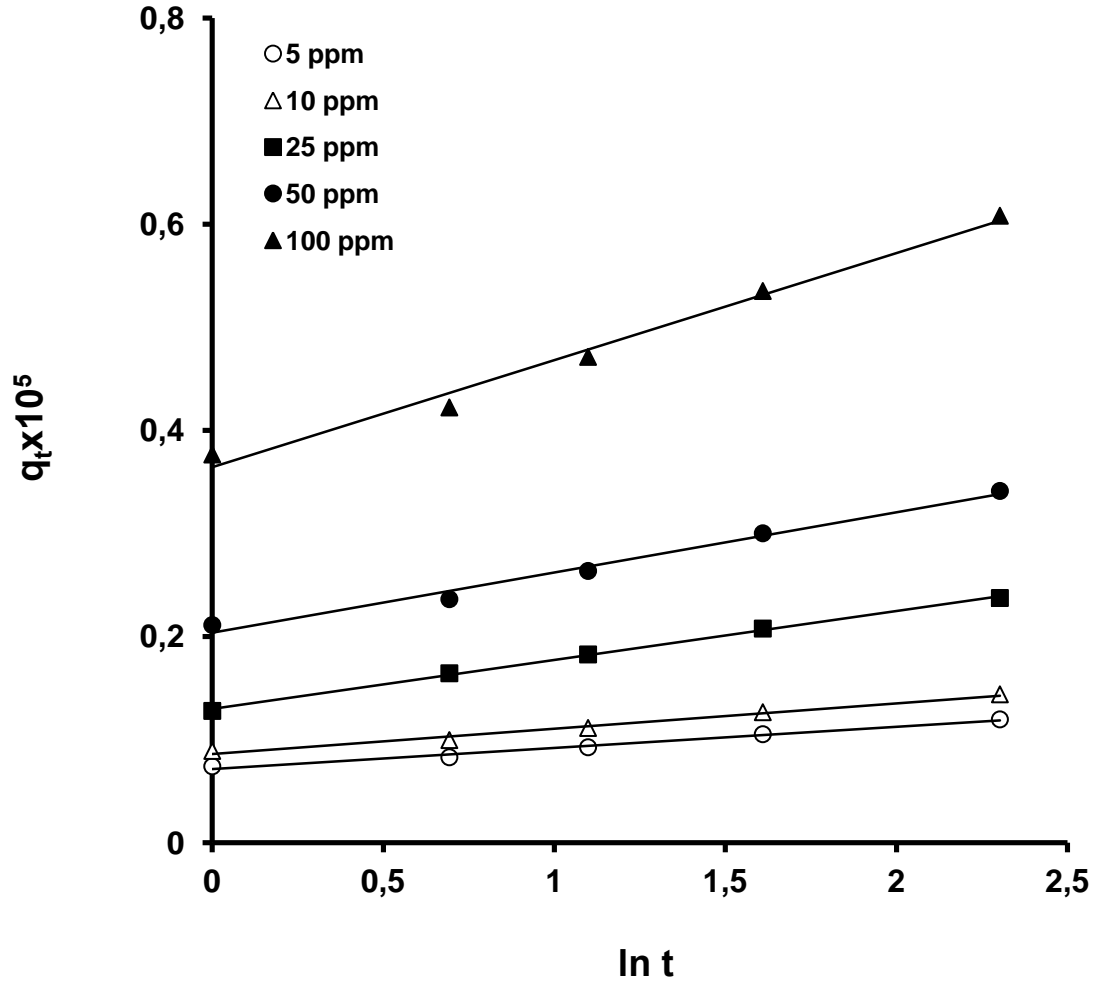
$$q_t = B \ln(AB) + B \ln t \quad (4.17)$$

q_t : t zamanında kopolimer tarafından adsorbe edilen Sr(II) miktarı

A : Başlangıç adsorpsiyon hızı

B : Adsorpsiyon sabiti (g/mol)

q_t 'ye karşı $\ln t$ grafiği çizildiğinde, eğim ve kesim değerlerinden A ve B değerleri hesaplanır.



Şekil 4.13: Adsorpsiyon datalarının Elovich kinetik modeline uygulanması. (Sr(II) konsantrasyonları 5,10,25,50,100 ppm'dir.)

Tablo 4.16: Kopolimerin Sr(II) adsorpsiyonunda elde edilen verilerin Elovich kinetik modeline uygulanmasıyla hesaplanan A ve B değerleri.

C_0 (ppm)	B (g mol)	A (mol /g dk)	R^2
5	2.00×10^{-7}	1.66×10^8	0.986
10	2.00×10^{-7}	4.50×10^8	0.987
25	5.00×10^{-7}	1.48×10^7	0.998
50	6.00×10^{-7}	4.67×10^7	0.986
100	10.0×10^{-7}	5.46×10^7	0.987

Hesaplanan A ve B değerleri Tablo 4.14'te verilmiştir. Zamana bağlı elde edilen adsorpsiyon verileri Elovich modeline uygulandığında düşük korelasyon katsayısı değerleri bulundu. Yine Tablo 4.14'den görüldüğü üzere kopolimer üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda başlangıç stronsiyum konsantrasyonu artışı ile başlangıç adsorpsiyon hız dengesi (A) artarken adsorpsiyon hız sabiti değeri azaldı.

4.8.3. Yalancı-Birinci Dereceden Kinetik Model

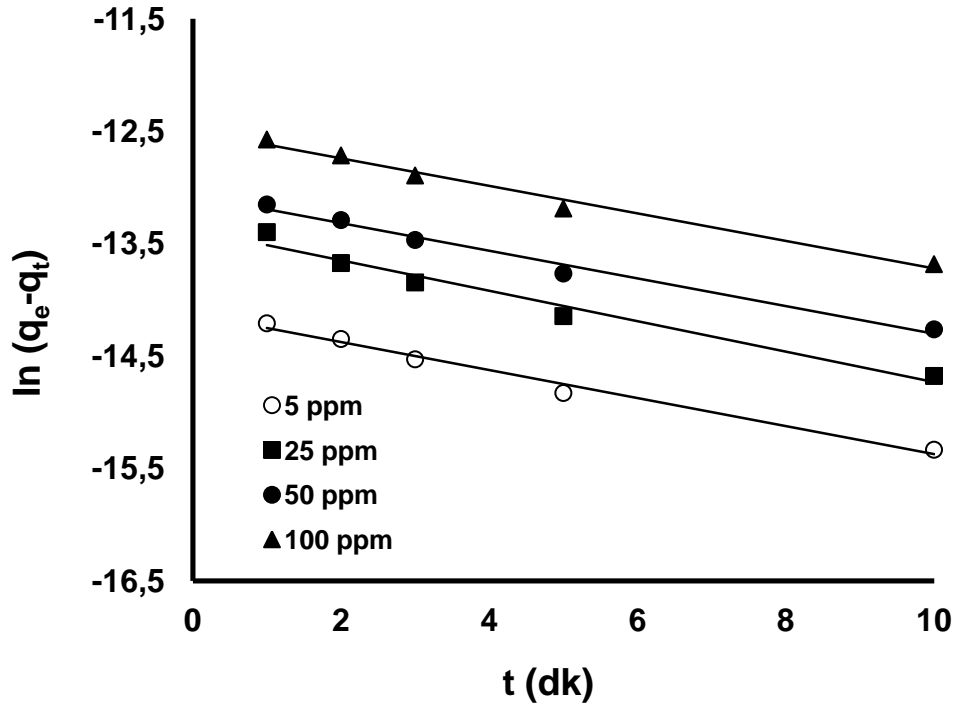
Akrilik asit içerene kopolimer üzerinde $Sr(II)$ adsorpsiyonunun hızını incelemek için aşağıdaki eşitlik kullanılabilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (4.16)$$

Eşitlik 4.14 lineerize edilirse:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt \quad (4.17)$$

Çizilen $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiğinden k (1/dk) hız sabiti bulunur.



Şekil 4.14: Yalancı birinci dereceden kinetik modeli kullanılarak, $\ln(q_e - q_t)$ 'nin zamana bağlılığının ifadesi.

Tablo 4.17: Kopolimerin Sr(II) adsorpsiyonunda elde edilen verilerin yalancı birinci dereceden kinetik modeline uygulanmasıyla hesaplanan k değerleri.

C₀ (ppm)	k (dk⁻¹)	R²
5	12.45 x 10 ⁻²	0.986
25	13.53 x 10 ⁻²	0.906
50	12.30 x 10 ⁻²	0.986
100	12.25 x 10 ⁻²	0.985

In(q_e-q_t) ile zaman arasında düşük korelasyon katsayısına sahip bir lineerite vardır. Hız sabitleri de Tablo 4.17’de belirtildiği gibi 12.45 x 10⁻² ile 12.25 x 10⁻² dk⁻¹ arasında değişmektedir.

Sonuç olarak akrilik asit fonksiyonel grupları taşıyan kopolimer üzerine zamana bağlı olarak elde edilen Sr⁺² adsorpsiyonu verileri yalancı birinci mertebeden kinetik hız modeline uygulandığında, çözeltideki başlangıç Sr⁺² konsantrasyonu artışı ile birinci mertebede reaksiyonu hız sabitinin az da olsa azaldığı gözlemlendi.

Zamana bağlı adsorpsiyon verileri yalancı birinci dereceden kinetik modele uygulandığında oldukça düşük korelasyon katsayısı (0.906 ≤ R² ≤ 0.985) değerleri bulundu.

4.8.4. Yalancı - İkinci Dereceden Kinetik Model

Akrilik asit içeren kopolimer üzerinde Sr(II) adsorpsiyonu tanımlayabilmek için yalancı-ikinci dereceden hız denklemi adsorpsiyon datalarına uygulanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (4.18)$$

k = yalancı-ikinci dereceden kinetik eşitlik için hız denklemi (L/mol s)

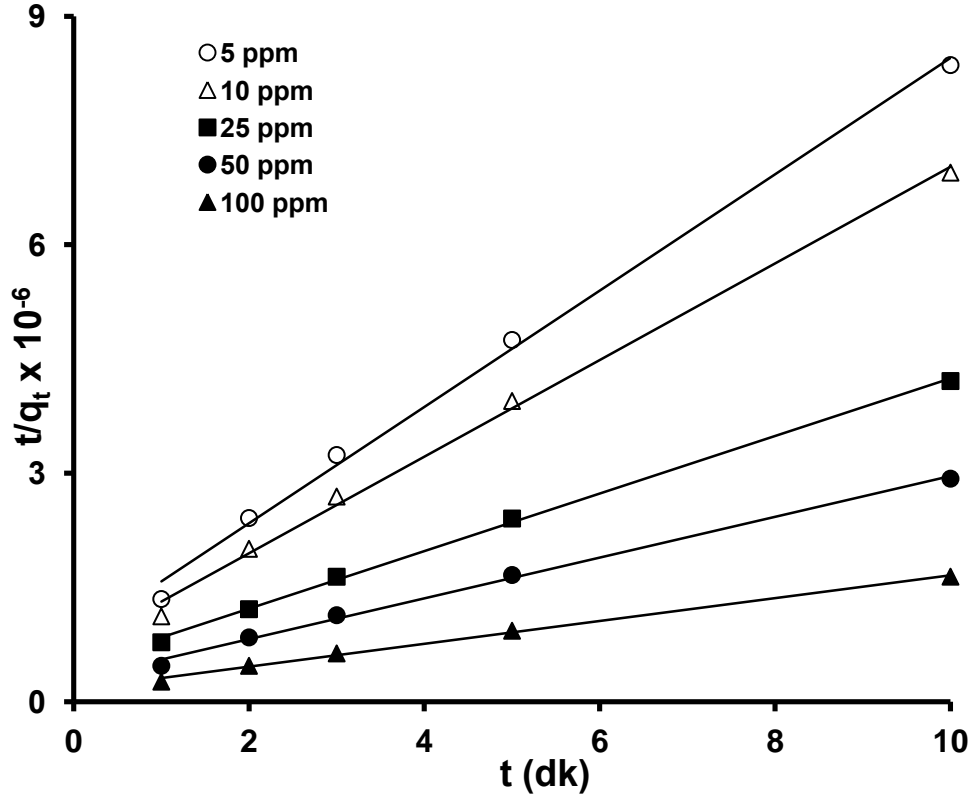
Eşitliğin integrali alınır, (t=0, q_t=0)

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (4.19)$$

Eşitlik 4.19 tekrar düzenlenirse.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.20)$$

Çizilen t/q_t 'ye karşı t grafiğinden k hız sabiti ve başlangıç adsorpsiyon hızı ($h = k q_e^2$) bulunur.



Şekil 4.15: Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli kullanılarak, t/q_t ifadesinin zamana bağlılığının ifadesi.

Tablo 4.18: Kopolimerin Sr(II) adsorpsiyonunda elde edilen verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygulanmasıyla hesaplanan k ve h değerleri.

C_0 (ppm)	q_e (mol/g)	h (mol/g dk)	k (g/mol.dak)	R^2
5	1.31×10^{-6}	1.223×10^{-6}	7.123×10^5	0.997
10	1.58×10^{-6}	1.465×10^{-6}	5.890×10^5	0.997
25	2.64×10^{-6}	2.153×10^{-6}	3.078×10^5	0.999
50	3.74×10^{-6}	3.476×10^{-6}	2.486×10^5	0.997
100	6.66×10^{-6}	6.243×10^{-6}	1.407×10^5	0.997

Adsorpsiyon verilerinin yalancı ikinci merteye kinetik modele uygulanmasında t 'ye karşı çizilen t/q_t grafiği Şekil 4.15'te verildi. Grafiğin eğim ve kayım değerlerinde elde edilen adsorpsiyon sabiti (k), başlangıç adsorpsiyon hızı ($h=k q_e^2$) ve denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri Tablo 4.18'de listelendi. Tablo 4.18'den görüldüğu gibi başlangıç Sr^{+2} konsantrasyonu değerleri artışı ile denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve başlangıç adsorpsiyon hızı değerlerinde bir artış gözlenirken adsorpsiyon hız sabiti değerlerinde bir azalma gözlendi.

Sonuçlara bakıldığında, yalancı–ikinci dereceden kinetik modelin uygulanmasıyla elde edilen korelasyon katsayılarının oldukça yüksek olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla, adsorpsiyon kinetiğinin, diğer modellere göre, yalancı–ikinci dereceden kinetik modeline çok daha iyi uyum sağladığı söylenebilir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sentezlerde kullanılan poliester reçinesi. ticari olarak üretilen ortoftalik asit ve standart glikolden elde edilmiş, düşük hacimsel çekme ve düşük şekil deformasyonu gösteren genel amaçlı reçinedir. Stiren monomerinde çözülen poliester reçinesi içerisine %20 akrilik asit eklenerek karıştırıldı. Hızlandırıcı olarak toluen içinde ağırlıkça % 1 Co içeren kobalt oktoat çözeltisi ve başlatıcı olarak da metil etil keton peroksit kullanıldı. Oda sıcaklığında akrilik asit grupları içeren çapraz bağlı poliester reçine sentezlendi. Kopolimerizasyon işlemi sonrasında elde edilen katı çapraz bağlı reçine öğütüldü ve tanecik çapı 150µm altındaki tanecikler, sulu çözeltilerden Sr(II) adsorpsiyonu denemelerinde kullanıldı.

Elde edilen kopolimerin, sulu çözeltideki stronsiyum iyonuna karşı adsorpsiyon yeteneği incelendi. Üretilen adsorbent için sorpsiyon davranışları; pH, başlangıç stronsiyum derişimleri, kullanılan adsorbent miktarı, çalkalama sıcaklığı ve süresinin fonksiyonu olarak incelendi.

pH etkisi, Sr(NO₃)₂ çözeltisinin başlangıç pH'ı 1.5-8.5 arasında alınarak incelendi ve pH değerinin artması ile pH=8 lerde denge değerlerine ulaştığı gözlemlendi. Birçok metal iyonunun adsorbe olduğu pH aralığının düşük alkali pH olduğu düşünüldüğünde, polimerin adsorpsiyon kapasitesinin çalışma aralığına uygun olduğu söylenebilir.

Kopolimer üzerine stronsiyum adsorpsiyonunda çözeltinin başlangıç derişimi (sıcaklık değerleri 283 K, 293K, 303K, 313 K'de) 5 ppm'den 100 ppm'e arttıkça, adsorbanın alım kapasitesinin, %14.74'den %2.41'e (283 K), %25.91'den %4.18'e (293 K), %42.39'den % 5.09'a (303 K) ve son olarak %58.03'den % 8.36'ya (313 K) düştüğü gözlemlendi.

Akrilik asit içeren kopolimer üzerine Sr(II) tutulumu başlangıç konsantrasyon aralığı 5 µg/ml ile 100 µg/ml olan Sr(II) çözeltileri için farklı sıcaklıklarda (T=283, 293, 303 ve 313 K) Freundlich, Lagmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermleri incelendiğinde, Freundlich izoterminin 303 K'de R²= 0.999 değerine dayanarak, adsorpsiyon davranışının Freundlich uyduğu saptandı. Freundlich sabitleri, 283 K'de n_F= 0.383 ve

$K_F=3.785 \times 10^{-5}$; 293 K'de $n_F= 0.355$ ve $K_F=5.174 \times 10^{-5}$; 303K'de $n_F= 0.257$ ve $K_F=3.467 \times 10^{-5}$ ve 313 K'de $n_F= 0.287$ ve $K_F=7.094 \times 10^{-5}$ olarak saptandı. Dubinin-Radushkevich izotermelerinden hesaplanan adsorpsiyon enerjilerinin 12-15 KJ/mol arasında değişmekte olduğu ve adsorpsiyon olayında iyon değişimi mekanizmasının aktif olduğu gözlemlendi.

$Sr(NO_3)_2$ çözeltisinden üretilen kopolimer aracılığıyla stronsiyum adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisini incelemek için diğer parametreler sabit tutularak kopolimer miktarı 0.01-0.07 g arasında değiştirildi. Sonuçlar incelendiğinde $V/m=500$ 'den ($adsorban(g)=0.01g$) $V/m= 71.4$ ($adsorban(g)=0.07$) oranı düştükçe adsorpsiyon veriminin arttığı gözlemlendi.

Kopolimer adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi farklı konsantrasyonlarda (5, 10, 25, 50 ve 100 $mg.L^{-1}$) adsorpsiyon veriminin çalışılan sıcaklık aralığında arttığı gözlemlenir. Konsantrasyonu 5 $mg.L^{-1}$ olan Sr(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelendiğinde adsorpsiyon veriminin 283 K'de %14.74 iken 313 K'de %58.03'e yükseldiği tespit edilmiştir.

Adsorpsiyonun termodinamik parametrelerinin hesaplanması için kopolimer üzerine stronsiyum adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlılığı farklı stronsiyum konsantrasyonlarında (5, 10, 25, 50 ve 100 $mg.L^{-1}$) incelendi. ΔS° , ΔH° ve ΔG° değerleri hesaplandı. 283 K'de stronsiyum konsantrasyonu 5 $mg.L^{-1}$ den 100 $mg.L^{-1}$ e artarken ΔH° değerleri 51.07-32.50 kJ/mol aralığında, ΔS° değerleri 20.42×10^{-2} - 12.28 kJ/mol K aralığında hesaplandı. ΔG° değerleri ise, -6.75 ve -2.27 kJ/mol (T= 283 K) aralığında; -8.79 ve -3.49 kJ/mol (T= 293 K) aralığında, -10.84 ve -4.72 (T= 303 K) aralığında, -12.88 ve -5.95 kJ/mol (T= 313 K) aralığında hesaplandı. ΔG 'nin sıfırdan küçük olması ve ΔS in pozitif olması Sr(II) adsorpsiyonunun istemli gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca ΔH 'ın da sıfırdan büyük olması reaksiyonun endotermik olduğunu işaret etmektedir.

Akrilik asit grupları içeren kopolimer üzerine stronsiyum adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi incelendiğinde, adsorpsiyon süresine bağlı olarak kopolimerin adsorpladığı stronsiyum miktarının arttığı ve 30dk'dan sonra dengeye gelmeye başladığı gözlemlendi. Başlangıç anları ve dengeye ulaştığı 60. dk'daki adsorpsiyon verileri kinetik modellere uyum analizi için kullanıldı. Adsorpsiyon mekanizmasında hızı belirleyen basamakların belirlenmesi için Fraksiyonel Güç Kinetik Modeli, Elovich

Kinetik Modeli, Birinci Dereceden Kinetik Modeli ve İkinci Dereceden Kinetik Modelleri test edildi. Zamana bağlı elde edilen adsorpsiyon verilerinin yalancı-ikinci dereceden kinetik modelin uygulanmasıyla elde edilen korelasyon katsayılarının daha yüksek olduğu gözlemlendi. Bu nedenle adsorpsiyon kinetiğini yalancı-ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumludur. Hesaplanan hız sabitleri(k) ve denge durumunda adsorplanan Sr(II) miktarları 5 mg.L⁻¹ için k= 7.123 x 10⁵ g/mol.dak ve q_e= 1.31 x 10⁻⁶ mol/g; 10 mg.L⁻¹ için k= 5.890 x 10⁵ g/mol.dak ve q_e= 1.58 x 10⁻⁶ mol/g ; 25 mg.L⁻¹ için k= 3.078 x 10⁵ g/mol.dak ve q_e= 2.64 x 10⁻⁶ mol/g ; 50 mg.L⁻¹ için k= 2.486 x 10⁵ g/mol.dak ve q_e= 3.74 x 10⁻⁶ mol/g; 100 mg.L⁻¹ için k= 1.407 x 10⁵ g/mol.dak ve q_e= 6.66 x 10⁻⁶ mol/g'dür. Farklı konsantrasyonlardaki Sr(II) iyonlarının, akrilik asit grupları içeren kopolimer üzerinde adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen hız sabiti değerlerinden görüldüğü gibi reaksiyon hız sabiti değeri başlangıç stronsiyum konsantrasyonunun azalması ile artış göstermektedir.

Akrilik asit fonksiyonel grupları içeren doymamış poliester reçinelerin sentezinde kullanılan hammaddelerin sanayiden kolayca temin edilebilir ve düşük maliyetli olması alternatif adsorbanların geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Çalışmada sentezlenen akrilik asit grupları içeren çapraz bağlı kopolimerin, büyük hacimlerdeki atık çözeltilerinden, çok küçük miktarlarda radyoaktif elementleri adsorplayabilmesi, proses kolaylığı, kimyasal kararlılığı gibi özellikleri sebebiyle sıvı radyoaktif atıklardan stronsiyumun uzaklaştırılmasında tercih edilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. KONYALI, D., 2006, *Sıvı Nükleer Atık Yönetiminde Kullanılmak Üzere Poliakrilonitril Fiber Bazlı Sorbent Sentezlenmesi*, Yüksek Lisans Testi. Ege Üniversitesi Fen Bilmileri Enstitüsü.
2. The International Atomic Energy Agency, [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 9 Ocak 2013] <http://www-nds.iaea.org/sgnucdat/c1.htm>.
3. HARATAKE, M., HATANAKA, E., FUCHIGAMI, T., AKASHI, M., NAKAYAMA, M., 2012, A Strontium-90 Sequestant for First-Aid Treatment of Radiation Emergency. *Chem. Pharm. Bull.* 60(10), 1258–1263.
4. DYER, A., SHAHEEN, T., ZAMIN, T., 1997, Ion exchange of strontium and caesium into amorphous zirconium phosphates, *Journal of Materials.* 7(9). 1895-1899.
5. GURBOGA, G., TEL, H., ALTAŞ, Y., 2006, Sorption studies of cesium on tio₂-sio₂ mixed gel spheres, *Separation and Purification Technology*, 47. 96-104.
6. ÇETINKAYA, B., 2006, *Stronsiyum immobilizasyonu için zirkonyum fosfat tozlarının hazırlanması*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
7. KAPLAN, U., 2008, *Sıvı nükleer atıklardan stronsiyumun uzaklaştırılmasında hidrolizlenmiş poliakrilonitril fiberin kullanılabilirliğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
8. YILMAZ, M.G., 2006, Cam Elyaf Katkılı Doymamış Polyester, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.
9. ÖZEROĞLU, C., KEÇELİ, G., 2006, Removal of strontium ions by a crosslinked copolymer containing methacrylic acid functional groups, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 268, 211-219.
10. ÖZEROĞLU, C., KEÇELİ, G., 2007, Kinetics of the adsorption of strontium ions on a crosslinked copolymer containing methacrylic acid functional groups. *Radiochimica Acta.*, 45, 459-466.
11. BIÇAK, N., SENKAL, B.F., YARBAŞ, T., 1998, Crosslinked poly (styrenesulfonamide) with iminoacetic acid chelating groups for hard-water treatment. *Macromol. Chem. Phys.* 199, 2731–2735.
12. SUOMELA, J., WALLENG, L., MELIN, J., 1993, *Methods for determination of strontium-90 in food and environmental samples by Cerenkov counting* (Report No.93-11. Stockholm : Swedish Radiation Protection Institute.

13. TAVČAR, P., JAKOPIČ, R., BENEDIK, L., 2005. Sequential determination of ^{241}Am , ^{237}Np , Pu Radioizotopes and ^{90}Sr in soil and sediment samples. *Acta Chim. Slov.* 52. 60-66.
14. LIU, R. X., ZHANG, B.W., TANG, H. X., 1998. Adsorption properties of polyacryl-amino type chelating fiber for heavy metal ions. *J. Appl. Polym. Sci.* 70. 7-14.
15. ÖZEROĞLU C., METİN. N., 2012. Adsorption of uranium ions by crosslinked polyester resin functionalized with acrylic acid from aqueous solutions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 292(2). 923-935.
16. METİN, N., 2010, *Akrilik asitli poliester reçinesi üzerine sulu çözeltilerden u(vi) iyonlarının adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
17. United States Environmental Protection Agency. 2013. Radiation Protection [Çevrimiçi]. <http://www.epa.gov/radiation/radionuclides/strontium.html#discovered>. [Ziyaret Tarihi: 16 Temmuz 2013].
18. GARCIA-RUIZ, S., MOLDOVAN, M., FORTUNO, G., 2007, Evaluation of strontium isotope abundance ratios in combination with multi-elemental analysis as a possible tool to study the geographical origin of ciders, *Analytica Chimica Acta*, 590(1). 55-66.
19. The International Atomic Energy Agency. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 9 Ocak 2013.] <http://www-nds.iaea.org/sgnuccat/c1.htm>.
20. FEUERSTEIN, J., BOULYGA, SF., GALLER, P., STINGEDED, R G., PROHASKA, T., 2008, Determination of (^{90}Sr) in soil samples using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with dynamic reaction cell (ICP-DRC-MS). *Journal of Environmental Radioactivity*. 99(11). 1764-1769.
21. CHEN, JP., 1997, Batch And Continuous Adsorption Of Strontium By Plant Root Tissues. *Bioresourse Tecnology*, (60)3. 85-92.
22. MARIE P.J., HOTT M., MODROWSK D., POLLAK C., GUILLEMAIN J., 1993, An uncoupling agent containing strontium prevents bone loss by depressing bone resorption and maintaining bone formation in estrogen-deficient rats, *Journal of Bone and Mineral Research*, 20(6), 1065-1074
23. KANDWAL, P., 2012. *Studies on the separation of Cesium and Strontium from acidic solutions using liquid membranes*, Doktora Tezi. Mumbai, Bhabha Atomic Research Centre- Homi Bhabha National Institute.
24. LEFEVRE, J.P. 1969, *Chemical separation of fission products (Cea-Conf-1092; Conf-680539-1)*, France. Atomic Energy Commission.
25. HORWITZ, E. P., DIETZ, M.L., FISHER, D. E., 1990, Extraction of strontium from nitric acid solutions using dicyclohexano-18-crown-6 and its derivatives, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 8(4-5), 557-572.

26. YUSAN, S., ERENTURK, S., 2011, Adsorption characterization of strontium on pan/zeolite composite adsorbent, *World Journal of Nuclear Science and Technology*, 1. 6-12.
27. BORS, J., GORNY, A., DULTZ, S., 1997, Iodide, caesium and strontium adsorption by organophilic vermiculite, *Clay Minerals*, 32, 21-28.
28. BEUVELOT, J, MAURAS, Y., MABILLEAU, G., MARCHAND-LIBOUBAN, H., CHAPPARD D., 2013, Adsorption and release of strontium from hydroxyapatite crystals developed in simulated body fluid (sbf) on poly (2-hydroxyethyl) methacrylate substrates, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 8(1), 207-217.
29. XU, Y., KIM, S.Y., ITO, T., NAKAZAWA, K., FUNAKI, Y., TADA, T., HITOMI, K., ISHII, K., 2012. Adsorption and separation behavior of yttrium and strontium in nitric acid solution by extraction chromatography using a macroporous silica-based, *Journal of Chromatography A.* (1263). 28-33.
30. SHAWABKEHA, R.A., ROCKSTRAW, D.A., BHADA, R.K., 2002, Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells, *Carbon*. 2002, (40), 781–786.
31. PAPACHRISTODOULOU, C.A., ASSIMAKOPOULOS, P. A., GANGAS N-H.J., 2002, Strontium adsorption properties of an aluminum-pillared montmorillonite carrying carboxylate functional groups, *Journal of Colloid and Interface Science.* (245): 32–39.
32. CANSARAN-DUMAN, D., ARAS. S., HAMUTOĞLU, S., DİNÇSOY, A.B., 2012, Biyosorpsiyon. adsorpsiyon ve fitoremediasyon. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4): 235 - 253..
33. ERKUT, E., 2008, *Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi*, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi.
34. MEBARKIA, S., VIPULANANDAN, C., 1995, Mechanical Properties and Water Diffusion in Polyester Polymer Concrete, *Journal of Engineering Mechanics*, 121(12) 1359-1365.
35. TORAB-MOSTAEDI M., GHAEMI, A., GHASSABZADEH, H., GHANNADI-MARAGHEH M., 2011, Removal of strontium and barium from aqueous solutions by adsorption onto expanded perlite, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89(5): 1247-1254.
36. HUSEIN, D.Z, ABDELKREEM, M., 2012, Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto orange peel: isoterms. kinetics. and thermodynamic studies. *Ejer.*, 1(1): 42-62.
37. CAMERON, D.R., KLUTE, A., 2010, Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model, *Water Resources Research*, 13(1): 183-188.

38. CHEN, Y.G., YE, W.M., YANG, X.M., DENG F.Y., HE Y., 2011, Effect of contact time. pH. and ionic strength on Cd(II) adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozi, China, *Environ Earth Sci.* 64: 329-336.
39. FOO, K.Y., HAMEED, B.H., 2010, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156(1): 2-10.
40. MALEK. A., FAROOQ. S., 1996, Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon, *AIChE Journal*, 42(11): 3191-3201.
41. BRUANUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E., 1938, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60:309-316.
42. ATKINS, P., 1998, *Fizikokimya*, Oxford Universty Press, New York ,0 19 850102
43. ANNADURA,. G., LING, L.Y., LEE, J.F., 2008, Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm. kinetic and thermodynamic analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 152(1):337-346.
44. FREUNDLICH, H.M.F., 1906, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57:385-471.
45. AHMARUZZAMAN, M.D., 2008, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review: *Advances in Colloid and Interface Science*, 143(1-2):48-67.
46. HAGHSEREST F., LU, G.Q., 1998. Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents, *Energy Fuels*, 12(6):1100-1107.
47. NG, J.C.Y., CHEUNG, W.H., MCKAY, G., 2003, Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan, *Chemosphere*, 52:1021-1030.
48. HO, Y.S., PORTER, J.F., MCKAY G., 2002, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water Air Soil Pollut.*, 141:1-33.
49. DUBININ, M.M., RADUSHKEVICH, L.V., 1947, The equation of the characteristic curve, *Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem.Sect.* 55:961-973.
50. MCKAY, G., VONG, B., PORTER, J. F., 1998. Isotherm studies for the sorption of metal ions onto peat, *Ads. Sci. Technol.*, 16: 51-66.
51. DĄBROWSKI, A., 2001, Adsorption — from theory to practice *Advances in Colloid and Interface Science.* 93(1-3):135-224.
52. ÖZEROGLU, C., KEÇELI, G., 2011, Investigation of Cs(I) adsorption on densely crosslinked poly(sodium methacrylate) from aqueous solutions, *J Radioanal Nucl Chem.*, 289(2):577-586.
53. WANG, M., QIU, J., TAO, X., WU, C., CUI, W., LUI, Q., LU, S., 2011, Effect of pH and ionic strength on U(VI) adsorption to oxidized multiwalled carbon nanotubes, *J Radioanal Nucl Chem.*, 288:895-901.

54. ALTIN, O., OZBELGE, H.O., DOGU, T., 1998, Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal–clay mineral interactions, *J. Colloid Interface Sci.*, 198: 130-140.
55. QIU, H., LV, L., PAN, B.C., ZHANG, Q.J., ZHANG, W.M., ZHANG, Q.X., 2009, Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University Science A.*, 10(5):716-724.
56. LAZARIDIS, N.K., ASOUHIDOU, D.D., Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite, *Water Research*, 37(12):2875-2882.
57. AKSU, Z., KABASAKAL, E., 2004, Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid from aqueous solution by granular activated carbon, *Sep. Purif. Technol.*, 35(3), 223-240.
58. AL-ASHEH, S., BANAT, F., MASAD, A., 2004, Kinetics and equilibrium sorption studies of 4-nitrophenol on pyrolyzed and activated oil shale residue, *Env. Geol.*, 45(8):1109–1117
59. HO, Y.S., 2006, Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*, 136(3):103-111.
60. HASSAN, H.S, ATTALLAH, M.F., YAKOUT, S.M., 2010, Sorption characteristics of an economical sorbent material used for removal radioisotopes of cesium and europium, *J Radioanal Nucl Chem.*, 286(1),17-26.
61. ÇAKMAK, M.E., Adsorpsiyon Teorisi [Çevrimiçi], <http://www.mekremcakmak.com/files/adsor.pdf> [Alıntı Tarihi: 5 haziran 2013]
62. DAKIKY, M., KHAMIS, M., MANASSRA, A., MER'EB, M., 2002, Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Advances in Environ. Res.* 2002. 6: 533-540.
63. PIRAJAIN J.C.M., 2011, *Thermodynamics - Interaction Studies - Solids. Liquids.* InTech. Croatia, 78-953-307-283-8.
64. MORRISON I., 2005, *Dispersions in liquids* [Çevrimiçi], <http://colloidaldispersions.com/resources/presentations/Dispersions%20for%20Biodiagnostics/Lecture%205%20Polymer%20adsorption.pdf> [Alıntı Tarihi: 25.07.2013].
65. OKUDAN, A., ALTAY, A., 2011, NIPAAm/MMA/X Hidrojelinin Faz Geçiş Sıcaklığı (LCST) ve Termal Özelliklerine NTBA ve AA monomerlerinin Etkisinin İncelenmesi, *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, 4(2): 31-34.
66. KAÇAN, F., 2005, *Akrilik Asit / Maleik Asit çapraz bağlı kopolimerinin inverse süspanسیون yöntemiyle tanecik formunda sentezlenmesi ve Ca-Mg tutuculuğunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi.
67. SAÇAK, M., 2010, *Polimer Kimyası*, Ankara, Gazi Kitabevi. 978-975-8640-27-0.

68. EKİCİ, H., 2013, *Polimer Malzemeler* [Çevrimiçi]. www.belgeler.com/blg/34ci/polimer-malzemeler-iv : [Alıntı Tarihi: 5 ağustos 2013].
69. Milli Eğitim Bakanlığı, 2008, *MEGEP-Polimer Eldesi*, Ankara, <http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/kimya/moduller/PolimerEldesi.pdf> [Alıntı Tarihi: 2 Ağustos 2013].
70. Kontrollü Polimerizasyon Mekanizmaları [Çevrimiçi], 2013, <http://www.polimernedir.com/polimer-kimyasi/kontrollu-polimerizasyon-mekanizmalari/kararli-serbest-radikal-polimerlesmesi/> [Alıntı Tarihi: 16 TEMMUZ 2013] .
71. TANRISEVER, T., 2013, Basamakli Polimerizasyon [Çevrimiçi]. Balıkesir. http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/polimerizasyon/basamakli_polimerizasyon.html [Alıntı Tarihi: 5 ağustos 2013]
72. EL-DIN, M.H., 2012, Unsaturated Polyester Resin for Specialty Applications. *Polyester*, Hırvatistan : Intech. 10.5772/48479.
73. LEALLYN, B., 1957., Polyester and Their Applications, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2nd ed.* 34(1):52
74. GOODMAN., I., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2nd ed.*, New York : Wiley, 1988.
75. GOODMAN. I. RHYS, J.A., 1965, *Polyesters; Saturated Polymers*, American Elsevier Pub. Co.. 978-6001216596.
76. FINK, J. L., 2005, *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, William Andrew Publishing, 978-0-8155-1515-9.
77. ZIMMERMANN, R., 2003, Book Review: Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods By P. W. Morgan ,*Angewandte Chemie*, 5(8). 749-750.
78. PYO, S.H., PERSSON, P., MOLLAAHMAD, M.A., 2012, Cyclic carbonates as monomers for phosgene- and isocyanate-free polyurethanes and polycarbonates, *Pure Appl. Chem.* 84(3): 637-661.
79. FLORY. P., (1953) *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 0-8014-0134-8.
80. STEVENS, M.P., 1990, *Polymer Chemistry*, Oxford Universty Press, New York, 0-19-506646-2
81. MAKOTO, H., MASATOSH, M., NOBUO, M., *Jpn. Pat. JP 2001 262. 1350243881y* Jpn. 2000.
82. HARRIS, S. J., NOBLE, B., OWEN, M.J., 1989, Metallographic investigation of the damage caused to Grp by the combined action of electrical. mechanical. and chemical environments, *J Mater Sci.* 19:1596–1604.

83. KUMOSA, M., SHANKARA, H., BANSAL, A., 1997 Brittle fracture of non-ceramic suspension insulators with epoxy cone end-fittings, *Compos Sci Technol.*, 57: 739–751.
84. FRODET. A., ARLAND. P., 1989, Unsaturated Polyesters: *Comprehensive Polymer Science*, New York, Pergamon Press, 978-953-51-0770-5.
85. MARK, H. F., BIKALES, N. M., GAYORD, N.G., 1967, Fire retardancy to isotopic labeling, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 7:113-114
86. GULIANTS, V.V., BENZIGER, J.B., SUNDARESAN, S., 2012, The oxidation of C4 molecules on vanadyl pyrophosphate catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*. 101: 991-1000.
87. HEALY, T.W., LAMER, V.K., 1962, The adsorption-flocculation reactions of a polymer with an aqueous colloidal dispersion, *J.Phys. Chem.*, 1962, 66(10): 1835-1838.
88. GAMSTEDT, E. K., SKRIFVAR, M., JACOBSEN, T. K., 2002, Composites, *Applied Science and Manufacturing*, 9: 1239-1252.
89. SAAD, A.L., YOUNAN, A. F., 1995, Rheological, mechanical and electrical properties of natural rubber-white filler mixtures reinforced with nylon 6 short fibers. *Polymer Degradation and Stability*, 50(2):133-140.
90. PERSICHETTI, R.A., CLAIR, N.L.S., GRIFFITH, J.P., NAVIA, M.A., MARGOLIN, A.L., 1995, Cross-linked crystals (CLECs) of thermolysin in the synthesis of peptides, *Journal of the American Chemical Society*. 117(10):2732-2737.
91. FRADET, A., ARLAUD, P., 1989, Unsaturated Polyesters, *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 5:331-344
92. ERGIN, M.F., 2005, *Yığın Kalıplama Bileşimi İle Elde Edilen Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
93. KLEE, J. E., FREY, H., HOLTER D., *Liquid crystalline (meth)acrylate compounds. composition and method*, 5998499 USA, 1999.
94. CHAPPELOW, C.C., PINZINO, C.S., EICK, J.D., *Spiroorthocarbonates containig epoxy groups*, 6 653 486 Amerika Birleşik Devletleri, 25 Kasım 2003.
95. OXMAN, J.D., JACOBS, D.W., *Ternary photoinitiator system for curing of epoxy/polyol resin compositions*, 5 998 495 Amerika Birleşik Devletleri, 7 Aralık 1999.
96. IBARAGI, K., KAZAMA, H., OGURI, M., *Dental Catalyst for chemical polymerization and use thereof*, 6 660 784 Amerika Birleşik Devletleri, 9 Aralık 2003.
97. JORDÃO, R. C. C., SILVA, N. H., CARVALHO, L. B., 1996, Glyptal as a support for enzyme immobilisation, *Biotechnology Techniques*, 10(1)59-62.

98. MODDEL, M., BACHMANN, M., JANKE, W., 2008, Conformational Mechanics of Polymer Adsorption Transitions at Attractive Substrates, *J.Phys.Chem.*, 113: 3314-3323.

ÖZGEÇMİŞ

2005 yılında İTÜ Kimya Bölümü'nden başladığı lisans eğitimini 2009 yılında tamamlayarak mezun oldum. 2010 yılında yüksek lisans eğitimine başladım ve halen İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fiziksel Kimya programında yüksek lisans eğitimine devam etmekteyim. Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Çekmece Nükleer Araştırma Merkezi Radyoizotop ve Radyofarmasötik Bölümü'nde kimyager olarak görev yapmaktayım.