



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİMER – METAL OKSİT KOMPOZİTLERİ KULLANARAK
RADYOAKTİF İYON UZAKLAŞTIRILMASI

Birol IŞIK

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Gönül KEÇELİ

II. DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Ayşe Engin KURTOĞLU

Haziran, 2017

İSTANBUL

Bu çalışma 30.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Fiziksel Kimya Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Doç. Dr. Gönül KEÇELİ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gülten ATUN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İsmail Melih BOSTAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Fatma Jale GÜLEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca değerli yardımları ve katkılarıyla beni yönlendiren, desteği, teşviki ve üzerimdeki yoğun ilgisi için tez danışmanlarım Doç. Dr. Gönül KEÇELİ'ye ve Yrd. Doç. Dr. Ayşe Engin KURTOĞLU'ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Kendileri ile çalışmak benim için büyük bir deneyim olmuştur. Çalışmalarında bana sağladıkları imkanların yanında, akademik hayatımda ve günlük hayatta mükemmel yol gösterici olmuşlardır.

Polimerlerin hazırlanması aşamasındaki yardımları ve diğer tüm katkılarından dolayı Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ'a teşekkür ederim.

Her türlü yardım ve destekleri ile yanımda olan Fizikokimya Ana Bilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Gülten ATUN'a teşekkür ederim.

XRD ölçümleri ve yorumlarındaki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Murat Baydoğan'a teşekkür ederim.

SEM-EDS ölçümleri ve yorumlarındaki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Faruk ÖKSÜZÖMER ve Arş. Gör. Dr. Hasan ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Manevi desteğini ve yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Tuba ŞİŞMANOĞLU'na ve kürsüdeki değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren, her an yanımda olan ve destekleyen değerli babam Mustafa IŞIK, annem Nurşen IŞIK, abim Bircan IŞIK, ablam Meryem IŞIK ve yeğenim Deniz IŞIK'a çalışmalarım sırasında bana gösterdikleri sonsuz destekleri için teşekkür ederim.

Haziran 2017

Birol IŞIK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ	xii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xvi
SUMMARY	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
2.2. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI	5
2.2.1. Polimerlerin Molekül Ağırlığına Göre Sınıflandırılması.....	5
2.2.2. Polimerlerin Oluşumuna Göre Sınıflandırılması	5
2.2.3. Polimerlerin Kaynağına Göre Sınıflandırılması	5
2.2.4. Polimerlerin Ana Zincirin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması.....	6
2.2.5. Polimerlerin Zincir Yapısına Göre Sınıflandırılması.....	7
2.2.6. Polimerlerin Tekrarlanan Birimlerin Türüne Göre Sınıflandırılması	8
2.2.7. Polimerlerin Isıya Karşı Davranışlarına Göre Sınıflandırılması.....	9
2.3. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARININ SINIFLANDIRILMASI.....	10
2.3.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	10
2.3.1.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu Kinetiği.....	13
2.3.1.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Radikal Oluşturma Yöntemleri...	15
2.4. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ	16
2.4.1. Kütle Polimerizasyonu	16
2.4.2. Çözelti Polimerizasyonu	16
2.4.3. Süspansiyon Polimerizasyonu.....	17
2.4.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	17
2.4.5. Katı Hal Polimerizasyonu	17

2.4.6. Çökelti Polimerizasyonu	18
2.4.7. Gaz Fazı Polimerizasyonu	18
2.5. HİDROJELLER.....	18
2.5.1. Hidrojellerin Şişme Davranışı.....	19
2.5.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması	20
2.5.2.1. Hidrojellerin Monomer Türüne Göre Sınıflandırılması.....	20
2.5.2.2. Hidrojellerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	21
2.5.2.3. Hidrojellerin Fiziksel Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....	22
2.5.2.4. Hidrojellerin Kaynaklarına Göre Sınıflandırılması.....	22
2.5.2.5. Hidrojellerin Su İçeriklerine Göre Sınıflandırılması.....	22
2.5.2.6. Hidrojellerin Kimyasal Kararlılıklarına Göre Sınıflandırılması.....	22
2.5.3. Hidrojellerin Sentezi	22
2.6. AKILLI POLİMERLER	23
2.6.1. Sıcaklığa Duyarlı Polimerler.....	23
2.6.2. pH'a Duyarlı Polimerler.....	25
2.6.3. Manyetik Alana Duyarlı Polimerler.....	26
2.6.4. Elektrik Alana Duyarlı Polimerler	26
2.6.5. Işığa Duyarlı Polimerler.....	27
2.7. HİDROJELLERDE KARAKTERİZASYON	27
2.7.1. Şişme Miktarının Tayin Edilmesi	28
2.8. HİDROJELLERİN KULLANIM ALANLARI.....	28
2.9. KİTOSAN HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	29
2.9.1. Kitosanın Özelliklerine Etki Eden Parametreler.....	31
2.9.1.1. Deasetilasyon Derecesi	31
2.9.1.2. Molekül Ağırlığı	31
2.9.1.3. Viskozite	31
2.9.1.4. Çözünürlük	31
2.10. RADYOAKTİVİTE	32
2.10.1. Radyoaktif Işınlarda.....	34
2.10.2. Radyasyonun Madde Üzerine Etkisi.....	34
2.10.3. Radyasyonun Biyolojik Etkileri.....	35
2.10.4. Radyoizotopların Kullanım Alanları.....	35
2.10.5. Radyoaktif Atıklar ve Çevre Sorunları	36
2.11. SEZYUM HAKKINDA GENEL BİLGİLER	36

2.12. ADSORPSİYON	38
2.12.1. Adsorpsiyon Mekanizmaları	39
2.12.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	39
2.12.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	39
2.12.2. Adsorpsiyon Tipleri	39
2.12.3. Adsorpsiyon İzotermi	42
2.12.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	42
2.12.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	43
2.12.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi	44
2.12.4. Adsorpsiyon Kinetiği	45
2.12.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	47
2.12.6. Dağılım Katsayısı	48
2.12.7. Adsorplayıcı Maddeler (Adsorbanlar)	49
2.13. SEZYUM ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	49
3. MALZEME VE YÖNTEM	53
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	53
3.2. KULLANILAN RADYOİZOTOP	54
3.3. KULLANILAN EKİPMANLAR	55
3.3.1. Mekanik Karıştırıcı	55
3.3.2. Manyetik Karıştırıcı	55
3.3.3. Santrifüj	56
3.3.4. Etüv	56
3.3.5. Hassas Terazî	57
3.3.6. Termostatlı Çalkalayıcı	57
3.3.7. Laboratuvar Malzemeleri	58
3.4. ANALİZ CİHAZLARI	58
3.4.1. Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR)	58
3.4.3. X-Işını Kırınım Cihazı (XRD)	59
3.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi Cihazı (SEM-EDS)	59
3.4.4. Gama Sayıcısı	60
3.5. ADSORBANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU	60
3.6. DENEYİN YAPILIŞI	67
4. BULGULAR	68
4.1. ADSORPSİYON DENGEEYE GELME SÜRESİNİN TAYİNİ	68

4.2. DAĞILIM KATSAYISINA BAĞLI OLARAK V/M ORANININ TAYİNİ	69
4.3. ADSORPSİYON SONUÇLARININ ADSORPSİYON İZOTERMLERİNE UYGULANMASI.....	70
4.3.1. Denge Sezyum İyonu Konsantrasyonu Etkisi.....	70
4.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzoterminin İncelenmesi	71
4.3.3. Langmuir Adsorpsiyon İzoterminin İncelenmesi	73
4.3.4. D-R Adsorpsiyon İzoterminin İncelenmesi	76
4.4. SEZYUM ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ.....	78
4.5. TERMODİNAMİK FONKSİYONLARIN HESAPLANMASI	81
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	82
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ.....	91

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Monomer moleküllerinden polimer molekülünün eldesi.	3
Şekil 2.2: Konjuge polimer yapısı.	6
Şekil 2.3: Polimerlerde gözlenen yapısal zincir şekilleri.....	8
Şekil 2.4: Tekrarlanan birim türüne bağlı olarak polimer yapıları.	9
Şekil 2.5: Isıya karşı davranışlarına göre polimerler.	9
Şekil 2.6: Çapraz bağlı ağ yapısı.	20
Şekil 2.7: Sıcaklık ya da pH değişmelerine karşı hidrofilik ve hidrofobik karakterdeki polimerin çözünme ve çökme davranışları.	24
Şekil 2.8: Farklı LCST değerlerinde hidrofilik polimerin şişme ve büzülme davranışı.	24
Şekil 2.9: pH değişimine bağlı olarak polimerin yapısı.	25
Şekil 2.10: Elektrik alan varlığında polimerin yönlendirilmesi.	27
Şekil 2.11: Kitin ve kitosanın yapısı.....	29
Şekil 2.12: Kitosanın glutaraldehit ile çapraz bağlanma prosesi.	30
Şekil 2.13: α , β ve γ ışınlarının manyetik alan varlığında fotoğraf plağına etkileri.	33
Şekil 2.14: Sezyum metali.	36
Şekil 2.15: Adsorpsiyon ile adsorpsiyon arasındaki fark.	38
Şekil 2.16: Adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları.	39
Şekil 2.17: Adsorpsiyon izotermi tipleri [73].	40
Şekil 2.18: Adsorpsiyon için karakteristik izoterm şekli.	41
Şekil 3.1: Sezyumun bozunma şeması.....	54
Şekil 3.2: Gama sayıcısından elde edilen sezyum spektrumu.	54
Şekil 3.3: Mekanik karıştırıcı.	55

Şekil 3.4: Isı ayarlı manyetik karıştırıcı.....	55
Şekil 3.5: Santrifüj cihazı.	56
Şekil 3.6: Etüv.	56
Şekil 3.7: Hassas terazi.	57
Şekil 3.8: Termostatlı çalkalayıcı.	57
Şekil 3.9: Deneyde kullanılan laboratuvar malzemeleri.....	58
Şekil 3.10: FTIR spektroskopisi cihazı.....	58
Şekil 3.11: XRD cihazı.	59
Şekil 3.12: SEM-EDS cihazı.	59
Şekil 3.13: Gama sayıcısı.	60
Şekil 3.14: Kuzu uyluk kemiği (kaynatma ve temizleme işlemi öncesi ve sonrası). ...	61
Şekil 3.15: Enjektör ile damlatılarak boncuk oluşumu (yaklaşık 4-5cm mesafeden damlatılmıştır) ve kitosan + Fe ₃ O ₄ + 0.6 g kemik tozu içeren boncuk.	62
Şekil 3.16: Kitosan + Fe ₃ O ₄ + 0.4 g kemik tozu içeren boncuk, kitosan + Fe ₃ O ₄ + 0.2 g kemik tozu içeren boncuk ve saf kitosan boncuk.	62
Şekil 3.17: CS-KT-6 örneği için adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.	63
Şekil 3.18: CS-M-KT-6 örneği için adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.	63
Şekil 3.19: Farklı örnekler için XRD spektrumları.	64
Şekil 3.20: Kemik tozu için SEM-EDS görüntüleri.	64
Şekil 3.21: CS-KT-6 örneği için SEM-EDS görüntüleri.	65
Şekil 3.22: CS-M-KT-6 örneği için SEM-EDS görüntüleri.	65
Şekil 3.23: CS-M örneği için SEM-EDS görüntüleri.	66
Şekil 4.1: Farklı örnekler üzerinde sezyum iyon adsorpsiyonunda dengeye gelme süresinin tayini.	68
Şekil 4.2: Farklı örnekler üzerinde sezyum iyon adsorpsiyonunda V/m oranı ile dağılım katsayısının değişimi.....	69
Şekil 4.3: Farklı örneklerin adsorpsiyonu üzerine sezyum iyonu denge konsantrasyonu etkisi.....	70

Şekil 4.4: 25°C ve 50°C’de Freundlich adsorpsiyon izotermi.	72
Şekil 4.5: 25°C ve 50°C’de Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	74
Şekil 4.6: 25°C ve 50°C’de sezyum adsorpsiyonu için ayırım faktörü.....	75
Şekil 4.7: 25°C ve 50°C’de D-R adsorpsiyon izotermi.....	77
Şekil 4.8: 25°C ve 50°C’de birinci derece adsorpsiyon kinetiği grafiği.	79
Şekil 4.9: 25°C ve 50°C’de ikinci derece adsorpsiyon kinetiği grafiği.	80
Şekil 4.10: Farklı örnekler üzerine sezyumun adsorpsiyonunda $1/T-\ln K_D$ grafiği.	81



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: pH'a duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler.	26
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler.	53
Tablo 4.1: Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri.....	71
Tablo 4.2: Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri.	73
Tablo 4.3: D-R adsorpsiyon izoterm sabitleri.	76
Tablo 4.4: Deneysel sonuçlar üzerine birinci derece ve ikinci derece kinetik modelin uygulanması ile elde edilen kinetik parametreler.	78
Tablo 4.5: Deneysel sonuçlardan elde edilen termodinamik parametreler.	81

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı (K)
T_e	: Erime sıcaklığı (K)
k_d	: Başlatıcının parçalanma reaksiyonu hız sabiti
k_i	: Başlama basamağının hız sabiti
k_p	: Büyüme (ilerleme) reaksiyonu hız sabiti
k_{tr}	: Zincir transferi reaksiyonu hız sabiti
f	: Başlatıcı etkinliği
R_i	: Başlama reaksiyonu hızı
R_p	: İlerleme reaksiyonu hızı
R_t	: Sonlanma reaksiyonu hızı
k_t	: Birleşme ve sonlanma reaksiyon hız sabitleri toplamı
$\Delta\mu_m$: Şebeke zincirlerinin çözücü ile molar karışma serbest enerjisi
$\Delta\mu_i$: Hareketli zıt yüklü iyonlardan kaynaklanan osmotik basınç
$\Delta\mu_E$: Elastik şişme
α	: Alfa ışıması
β	: Beta ışıması
γ	: Gama ışıması
M_o	: Başlangıçtaki kuru polimer kütlesi (g)
M_t	: t zaman sonraki şişmiş polimer kütlesi (g)
K_F	: Adsorptif bağ şiddeti ile ilgili Freundlich izoterm sabiti [(mol/g)(L/mol) ^{1/n}]
$1/n$: Yüzey heterojenliği ile ilgili adsorpsiyon yoğunluk faktörü
C_e	: Dengedeki madde konsantrasyonu (mol/L)
q_e	: Adsorbanın dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)
q_m	: Adsorban tarafından adsorplanan maksimum madde miktarı (mol/g)
K_L	: Adsorpsiyon serbest enerjisi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti (L/mol)
R_L	: Boyutsuz ayırım faktörü
C_o	: Başlangıç madde konsantrasyonu (mol/L)
q_D	: Teorik doygunluk (adsorpsiyon) kapasitesi (mol/g)

ϵ	: Polanyi potansiyeli
K_{DR}	: Adsorbat molekölü başına temel adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabit
R	: Evrensel gaz sabiti (J/molK)
T	: Mutlak sıcaklık (K)
E	: Ortalama adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)
q_t	: Belirli bir t zamanında adsorplanan madde miktarı (mol/g)
k_1	: Birinci derece adsorpsiyon denge hız sabiti (dk ⁻¹)
k_2	: İkinci derece adsorpsiyon denge hız sabiti (gmol ⁻¹ dk ⁻¹)
ΔG°	: Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
ΔS°	: Standart entropi değişimi (J/molK)
ΔH°	: Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
K_D	: Dağılım katsayısı
V	: Çözelti hacmi (L)
m	: Adsorban miktarı (g)
A_o	: Standart aktivite (sayım/saniye)
A	: Örnek aktivitesi (sayım/saniye)

Kısaltmalar	Açıklama
I	: Başlatıcı
R	: Radikal
S	: Çözücü
M	: Monomer
P	: Polimer
PD	: Polimerizasyon derecesi
XRD	: X- ışınları difraksiyonu
IR	: İnfrared spektroskopisi
UV	: Ultraviyole spektroskopisi
IPN	: İnterpenetrating polymer networks (İç içe geçmiş polimer ağları)
NIPAm	: N-izopropil akril amid
Am	: Akril amid
AA	: Akrilik asit
VPTT	: Hacim faz geçiş sıcaklığı
LCST	: Alt kritik çözelti sıcaklığı
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
DD	: Deasetilasyon derecesi
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
D-R	: Dubinin-Radushkevich
CS	: Kitosan
KT	: Kemik tozu

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİMER – METAL OKSİT KOMPOZİTLERİ KULLANARAK RADYOAKTİF İYON UZAKLAŞTIRILMASI

Birol IŞIK

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Gönül KEÇELİ

II. Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ayşe Engin KURTOĞLU

Nükleer maddelerin gerek nükleer reaktörlerde gerekse tıbbi ve endüstriyel alanda kullanımını sonucunda radyoaktif atıklar oluşur. Kaynağı ne olursa olsun ortaya çıkan bu radyoaktif atıkların güvenli, ekonomik, çevrenin ve halkın etkilenmeyeceği bir şekilde yönetilmesi gerekir. Radyoaktif maddelerin atık yönetiminde depolanması için alternatif bir malzeme üretimi sağlamanın bilime büyük katkısı olacaktır.

Sulu çözeltilerden radyoaktif iyonların uzaklaştırılması için düşük maliyetli, kolay uygulanabilen ve çevre dostu olarak adsorpsiyon tekniği yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Birçok anorganik ve organik adsorban, radyoaktif ve endüstriyel atıkların işlenmesinde kullanılır. Adsorpsiyon işleminde seçimliliği sağlamak ve adsorpsiyon kapasitesini kontrol etmeden dolayı, polimerik adsorbanların kullanımı sulu atık çözeltilerin işlenmesinde son zamanlarda büyük artış göstermektedir.

Bu çalışmada polimerik malzeme olarak kitosan kullanılmıştır. Son yıllarda, yoğun bir şekilde yürütülen araştırmalarda düşük maliyetli, yüksek kapasiteli bir adsorban olarak kemik tozu yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon deneyleri radyoaktif sezyumun uzaklaştırılmasında adsorban olarak kitosan-kemik tozu (CS-KT-6) ve kitosan-kemik tozu-demir (CS-M-KT-6) örnekleri üzerinde sezyum 137 (Cs-137) izotopunu izleme tekniği ile incelendi.

Adsorpsiyonu etkileyen çalışma koşulları incelenerek optimum koşullar belirlendi. Elde edilen adsorpsiyon verilerine Freundlich, Langmuir, D-R izotermi uygulandı. D-R adsorpsiyon izoterminden ortalama adsorpsiyon enerjisi 10-11 kJ/mol olarak hesaplandı ve adsorpsiyon mekanizması yorumlandı. Adsorpsiyon reaksiyonunun kinetiğini incelemek için birinci derece ve ikinci dereceden hız eşitliklerine uygulandı. Üç farklı sıcaklıkta elde edilen adsorpsiyon verilerinden termodinamik sabitler; entalpi ΔH° , entropi ΔS° ve serbest Gibbs enerjisi ΔG° değerleri hesaplandı. Bu sonuçlardan reaksiyonun endotermik olduğu ve reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiği görüldü. Kitosan ve kemik tozu kompozitlerinin sulu çözeltilerden radyoaktif sezyumun uzaklaştırılmasında alternatif adsorban olabileceğini önerebiliriz.

Haziran 2017, 110 sayfa.

Anahtar kelimeler: Sezyum izotopu, kemik tozu, kitosan, demir (II,III) oksit, adsorpsiyon.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

REMOVAL OF RADIOACTIVE ION BY USING POLYMER – METAL OXIDE COMPOSITES

Birol IŞIK

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gönül KEÇELİ

Co-Supervisor : Asst. Prof. Dr. Ayşe Engin KURTOĞLU

Radioactive wastes form as a result of the use of nuclear materials both in nuclear reactors and in medical and industrial applications. Regardless of the source, these radioactive wastes must be managed in a way that is safe, economical, environmentally friendly and not affected by the public. The storage of radioactive materials in waste management will be a major contribution for providing an alternative material production.

Low cost, easy to apply and environmentally friendly adsorption technique is widely used to remove radioactive ions from aqueous solutions. Many inorganic and organic adsorbents are used in the processing of radioactive and industrial wastes. The use of polymeric adsorbents has greatly increased in recent years in the processing of aqueous waste solutions, since they provide selectivity in the adsorption process and control the adsorption capacity.

Chitosan as a polymeric material was used in this study. In recent years, bone powder has been extensively used as a low-cost, high-capacity adsorbent in intensive research. In this study, adsorption experiments were carried out by adsorption of cesium-137 (Cs-137) isotope on the samples of chitosan-bone powder (CS-KT-6) and chitosan-bone powder iron (CS-M-KT-6) as adsorbents in the removal of radioactive cesium.

Optimum conditions were determined by examining working conditions affecting adsorption. Freundlich, Langmuir, D-R isotherms were applied to the obtained adsorption data. The average adsorption energy from D-R adsorption isotherm was calculated as 10-11 kJ / mol and the adsorption mechanism was interpreted. It was applied to the first and second order equations to study the kinetic of the adsorption reaction. Thermodynamic constants from the adsorption data obtained at three different temperatures; Enthalpy ΔH° , entropy ΔS° and free Gibbs energy ΔG° were calculated. From these results it was determined that the adsorption reaction was endothermic and it spontaneously. We can suggest that chitosan and bone-powder composites may be occurs alternative adsorbents for the removal of radioactive cesium from aqueous solutions.

June 2017, 110 pages.

Keywords: Cesium isotope, bone powder, chitosan, iron (II, III) oxide, adsorption.



1. GİRİŞ

Endüstri çağı yaklaşık iki yüzyıl önce başlamış ve bu çağda nüfus oldukça artmıştır. Bu nüfus artışı ile birlikte endüstri çağında yeni teknolojiler de gelişmiş ve gelişen bu teknolojiler toplumların refah düzeyini arttırmasına rağmen birçok sorunu da beraberinde getirmiştir. Bu sorunlardan en önemlisi çevre kirlenmesidir. Dünya nüfusunun hızlı bir şekilde artması, endüstrileşmenin ve kentleşmenin sağlıklı ve plansız bir şekilde yapılması, nükleer denemelerin yapılması, ortaya çıkan bölgesel savaşlar, üretilecek olan ürünün verimini arttırmak için kullanılan tarım ilaçları, yapay gübreler ve deterjan gibi kimyasal maddeler çevreyi ciddi bir şekilde kirletmeye başlamış ve bundan dolayı büyük oranda ortaya çıkan kirlilik su, hava, toprak ve canlılar için oldukça zararlı hale gelmiştir.

Bu çevre kirliliklerinden en önemlileri radyoaktif atıklardır. Bunlar çevreyi önemli ölçüde tehdit etmektedir. Bu maddelerin çok az miktarı bile ciddi bir tehdit oluşturabilmektedir. Radyoaktif atıklar doğal yollarla, nükleer santrallerde meydana gelen atıklar sonucunda, çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucunda sulara ve çevreye karışabilmektedir.

Çevreye bu gibi yollar ile salınan radyoaktif atıklardan dolayı oluşan su ve çevre kirliliği dünya çapında endişe verici bir duruma gelmiştir. Bu nedenle bu tür kirliliğin önlenmesi için yapılan araştırmalar hızla artmaktadır ve oluşan bu atık suların radyoaktif atıkların uzaklaştırılması çevre kirliliği kontrolünde önemini giderek arttırmaktadır.

Radyoaktif ve ağır metallerin kontrolünde kullanılan yöntemler; çöktürme, elektrokimyasal yöntemler, koagülasyon-flokülasyon, flotasyon, membran filtrasyonu, biyosorpsiyon ve iyon değişimi olduğu gibi; özellikle düşük maliyetli adsorbanlar kullanılması halinde adsorpsiyon yöntemi de çok etkili bir yöntem olarak kullanılabilir.

Uranyumun fisyon ürünleri içerisinde en fazla bulunan radyoaktif sezyumun uzaklaştırılması ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır. Fisyon ürünleri gerek nükleer denemeler gerekse nükleer reaktörlerdeki kazalar ve nükleer atıklardaki sızıntılardan

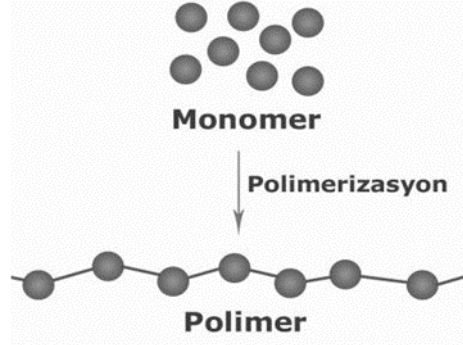
dolayı çevreye yayılan radyoaktivitenin en önemli kaynağıdır. Uzun yarı ömürlerinden dolayı en etkili radyoizotoplardan biri ^{137}Cs ($t_{1/2}$ 30.17 yıl) dir. Çevre için büyük sıkıntıya neden olan radyoaktif atıklar dediğimiz sıvı atık grubunun daha az hacim kaplaması için katı hale getirilmesinde ve atığın aktifliğinin azaltılmasında en çok kullanılan yöntem adsorpsiyon yöntemidir.

Bu çalışmanın amacı, sezyum çözeltisinin manyetik kitosan-kemik tozu kompozitleri tarafından adsorpsiyonunun radyoaktivite ölçme yöntemi ile çeşitli etkenlere bağlı olarak incelenmesi ve adsorpsiyon kapasitesine, dengeye gelme süresinin, konsantrasyonun, sıcaklığın etkisinin yanı sıra adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, uygun modellerde değerlendirilerek kinetik verilerin hesaplanması, adsorpsiyon izoterm verilerinin elde edilmesi, adsorpsiyon eğrilerinin çizilmesi ve termodinamik verilerin hesaplanmasıdır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Polimerler, bileşim ve yapı bakımından aynı olan küçük monomer birimlerinin kovalent bağlar ile birbirine bağlanması ile oluşmaktadır ve yüksek molekül ağırlığına sahiptirler [1]. Polimer yapısına katılacak olan bir birimin monomer olabilmesi için yapısında en az iki tane fonksiyonel grup içermesi gerekmektedir. Polimer zincirindeki tekrarlanan birim sayısına polimerizasyon derecesi (PD) denir [2].



Şekil 2.1: Monomer moleküllerinden polimer molekülünün eldesi.

Günümüzde metal, seramik gibi birçok malzeme yerini hafifliği, ucuz olması ve kullanım çeşitliliği gibi nedenlerle almış olan polimerlerin tarihi, 5000 yıl öncesine kadar, kauçuk ağacından elde edilen doğal kauçuğun keşfine dayanmaktadır. Ancak polimerizasyonun temelleri, 1849 yılında Charles Goodyear tarafından kauçuk ağacının özsuyunun kükürt ile kaynatılması aracılığıyla elde edilen esnek, sağlam siyaha yakın madde ile atılmıştır. 1920 yılında Straudinger ise, sentetik polimerlerin sentezi amacıyla polistiren ve polioksimetilen için ilk kez uzun zincirli formülleri vermiştir [2]. Flory 1937'de uzun

zincir halinde polimerleşme tepkimesinin mekanizmasını açıklamıştır. Bu şekilde, uzun zincirli molekül uçlarının normal doymuş valens yapılarından meydana geldiği de açığa çıkmıştır. Bu gibi çalışmalar sayesinde, makromolekül kuramının gelişmesini uzun süre engelleyen uç grup sorunu da çözülmüştür. 1930 yıllarında ilk kez S.L. Lebedev Rusya'da sentetik kauçuğu, W. Carothers ise ABD'de poliamit'in ilk örneklerini sentezlemişlerdir. N. Semyonev, G. Shultz polimerlerin temel sentez yöntemlerinden biri olan zincir polimerleşmesinin kuramsal yasalarını ortaya çıkarmışlardır. Polimerlerin diğer bir sentez yöntemi olan basamaklı polimerleşme tepkimelerinin incelenmesinde ise W. Carothers'in, V. V. Korshak'ın ve Marvel'in büyük hizmetleri olmuştur. Staudinger polimerlerin molekül kütlelerinin belirlenmesinde çözelti viskozitesi gibi bir fiziksel özelliğin kullanılabileceğini ve sentetik polimerlerin polidispers olduğunu ilk kez ortaya çıkarmıştır. 1935 yılında, Lansing deneysel olarak elde edilen değişik ortalama molekül kütlelerini birbirinden ayırarak onlara bugünkü anlamını vermiştir. Alman bilim adamı K. Ziegler ve İtalyan bilim adamı J. Natta 1953 ve 1954 yıllarında fiziko-mekanik özellikleri daha yüksek olan uzaysal-düzenli polimerlerin sentez yöntemlerini geliştirmişlerdir [1].

İçerdikleri fonksiyonel gruplar aracılığı ile kimyasal bağlar ile birbirine bağlanarak polimerleri oluşturan küçük ve basit yapı birimlerine monomer denir. Monomer birimlerinin çok sayıda birleşerek polimerleri oluşturması reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. Aynı polimerin eşit zincir uzunluklarına veya molekül ağırlıklarına sahip olan moleküllerine tek dağılımlı anlamına gelen homodispers moleküller denir. Doğal polimerler homodispers yapıya sahiptir. Polimerlerin farklı uzunlukta moleküllerden meydana gelmesine ise polidispersite adı verilmektedir. Tüm yapay polimerler de farklı uzunlukta moleküllerin bir karışımından oluştuğundan dolayı polidispers yapıya sahiptir [1].

2.2. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI

2.2.1. Polimerlerin Molekül Ağırlığına Göre Sınıflandırılması

Polimerleşme sırasında meydana gelen zincir uzunlukları, monomer yapıları ve sentezlenme şekilleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Molekül ağırlığına göre polimerler üçe ayrılırlar:

Küçük molekül ağırlıklı dimer, trimer, tetramer gibi birimlerden 100'e kadar tekrarlanan birim içeren moleküllere oligomer adı verilmektedir. 100'den büyük olanlara ise makromoleküller adı verilir.

Polimer zincirlerinin çapraz bağlar ile birbirine bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı yapılara da jel adı verilir.

2.2.2. Polimerlerin Oluşumuna Göre Sınıflandırılması

Polimerler oluşumlarına göre doğal, yapay ve sentetik olmak üzere üç kısma ayrılmaktadır. Canlı ve cansız ortamlarda kendiliğinden meydana gelen polimerler doğal polimerlerdir. Bunlara örnek olarak ipek, elyaflar, enzimler, proteinler, nişasta, selüloz, nükleik asitler örnek olarak verilebilir.

Yapay polimerler, kimyasal tepkimeler yardımı ile doğal polimerlerden meydana gelmektedir. Bunlara örnek olarak selülozun nitrolanması ile elde edilen nitroselüloz, selülozun asetillenmesi ile edilen asetil selüloz, doğal kauçuğun vulkanizasyonu ile edilen vulkanize kauçuk ve selüloz asetat verilebilir [1].

Sentetik polimerler, küçük moleküllu bileşiklerin çeşitli polimerizasyon reaksiyonları ile insanlar tarafından elde edilen polimerlerdir. Bunlara örnek olarak da polietilen, polistiren, butadien-stiren kauçuğu, poli (vinil klorür) gibi polimerler örnek olarak verilmektedir [1].

2.2.3. Polimerlerin Kaynağına Göre Sınıflandırılması

Kaynağına göre polimerlerden yapısında C, H, O, N ve halojenler gibi elementleri içeren polimerlere ve aynı zamanda organik monomerlerden sentezlenen polimerlere organik polimerler denir.

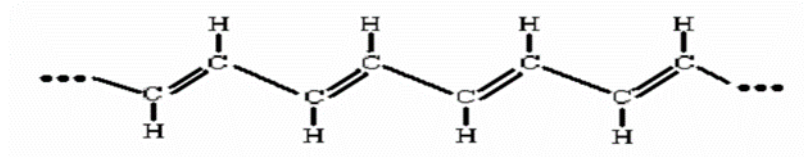
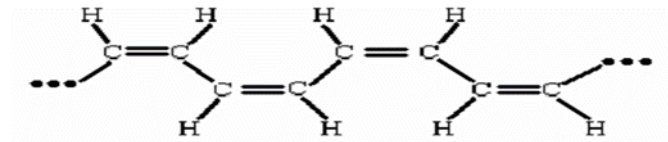
İnorganik polimerler ise inorganik monomerlerden elde edilen polimerlerdir. Polimer zincirinde karbon atomu içermeyen, molekül iskeleti karbona bağlı olmayan polimerlere inorganik polimerler denir. İnorganik yapıdaki polimerler, organik yapıdaki polimerlere göre genellikle daha sert ve ısıya daha dayanıklı polimerlerdir.

2.2.4. Polimerlerin Ana Zincirin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması

Bu sınıflamaya göre polimerler iki gruba ayrılır. Ana zinciri aynı elementlerden oluşan polimerlere homozincirli doymuş polimerler adı verilir. Organik yapıdaki polimerlerin hemen hemen hepsinde ana zincirler karbon atomlarından oluştuğu için bunlar homozincirli doymuş polimerlerdir. Bunlara örnek olarak doğal kauçuk, polietilen, polistiren, poli (vinil klorür), poli (metil metakrilat) vs. verilebilir.

Ana zinciri karbon atomundan başka en az iki farklı elementten oluşan polimerlere ise heterozincirli doymuş polimerler adı verilmektedir. Bu polimerlere örnek olarak proteinler, nükleik asitler, poliamitler, poliesterler verilebilir.

İkili ve üçlü bağlar içeren polimerlere ise doymamış polimerler adı verilir. Ana zincirdeki çift bağlar birer aralıkla birbirini izliyorsa bu şekildeki yapıya konjuge yapı, aralıksız olarak birbirini izlerse buna da allen yapı adı verilmektedir.



Şekil 2.2: Konjuge polimer yapısı.

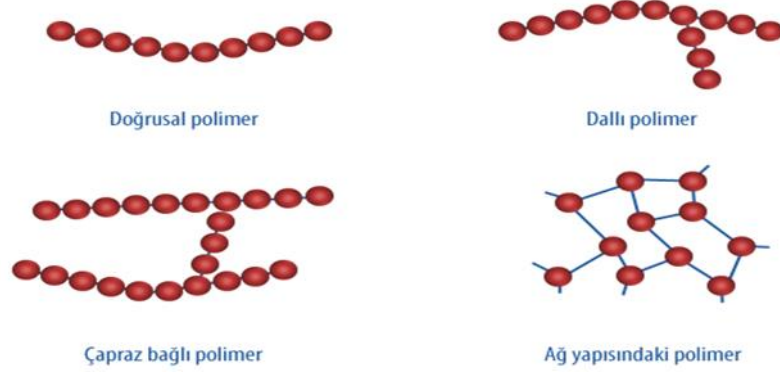
2.2.5. Polimerlerin Zincir Yapısına Göre Sınıflandırılması

Zincir yapısına göre polimerler, düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

Düz zincirli polimerler, ana iskeleti birbirine tek bağlar ile bağlanmış aynı cins atomlardan meydana gelmektedir. Bu polimerler doğrusal (lineer) yapıdadır. Ana zincirdeki atomlarda yan gruplar yer alabilir. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Düz zincirli polimerler kendilerine uygun çözücülerde kolayca çözünebilmektedir.

Dallanmış zincirli polimerlerde ana iskeleti oluşturan esas atom aynı anda kendi cinsinden üç atom ile kovalent bağ yapabilmektedir. Yan dalların uzunlukları farklı olabilmektedir. Dallanmış polimer zincirlerindeki her dal sadece bir polimer zincirine aittir. Dallanmış zincirde birden fazla dal olabilir ancak bir dal iki farklı zincire bağlı olamaz. Dallanmış zincir yapısına sahip polimerler de doğrusal yapıdaki polimerler gibi kendilerine uygun çözücülerde kolaylıkla çözünebilmektedir.

Çapraz bağlı polimerlerde ise, polimerleşme işlemi sırasında meydana gelen dalların her iki ucu farklı iki zincire bağlanabilmektedir. Bu durumda bir dal iki farklı ana zinciri birbirine bağladığı için oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler adı verilmektedir. Bu şekildeki polimerlerde çapraz bağ sayısının çok olması ağ yapılı polimer yapısına neden olmaktadır. Bir polimerde çapraz bağlanmanın veya dallanmanın olması, bu yapıların az veya çok olması ya da hiç olmaması gibi durumlar o polimerin mekanik özelliklerini ve yığılışma şekillerini etkileyebilmektedir. Çapraz bağ sayısı arttıkça polimerin çözücüdeki şişme miktarı azalmaktadır. Çapraz bağlı veya ağ yapısındaki polimerler düz zincirli polimerlerin aksine uygun bir çözücü içerisinde konulduklarında çözünmeyip şişer ve büzülürler.



Şekil 2.3: Polimerlerde gözlenen yapısal zincir şekilleri.

2.2.6. Polimerlerin Tekrarlanan Birimlerin Türüne Göre Sınıflandırılması

Tek çeşit monomer biriminin tekrarlanmasından meydana gelen polimer zincirine homopolimer adı verilmektedir.

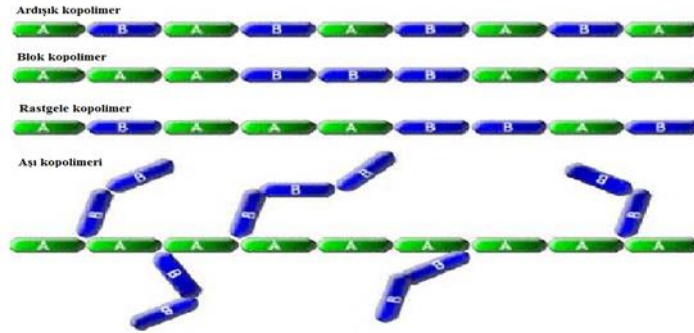
Zincir yapısında iki farklı yapıda monomer içeren polimerlere kopolimer, üç farklı yapıda monomer içeren polimerlere ise terpolimer adı verilmektedir. Kopolimerler kendi aralarında ardışık kopolimer, blok kopolimer, rastgele kopolimer ve graft (aşı) kopolimeri olmak üzere dört gruba ayrılabilir.

Ardışık kopolimerler, monomer birimlerinin artarda bir araya gelmesinden meydana gelir.

Blok kopolimerler, farklı homopolimerlerin uzun bloklar halinde bir araya gelmesiyle meydana gelirler.

Rastgele kopolimerler, monomer birimlerinin düzensiz, rastgele bir şekilde birleşmelerinden meydana gelmektedir.

Graft (aşı) kopolimerleri ise, kimyasal yapıları farklı iki polimer zincirinin, zincir sonları dışından bir yerden birbirine bağlanması ile meydana gelirler. Diğer bir ifadeyle, aşırı kopolimeri homopolimer zincirine ondan farklı bir diğer homopolimer zincirinin yan dal olarak eklenmesi ile meydana gelmektedir.

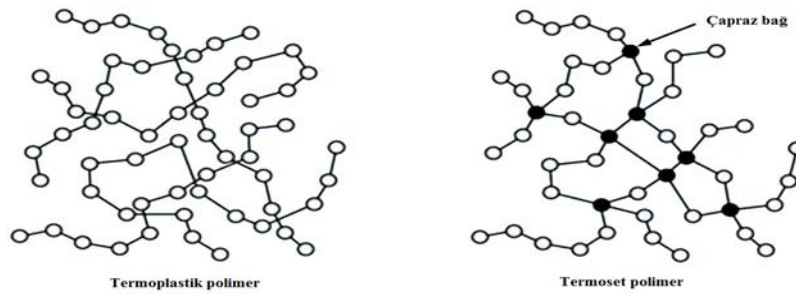


Şekil 2.4: Tekrarlanan birim türüne bağlı olarak polimer yapıları.

2.2.7. Polimerlerin Isıya Karşı Davranışlarına Göre Sınıflandırılması

Isıya karşı davranışlarına göre fiziksel olarak düz ve dallanmış zincir yapısına sahip olan polimerler ısıtıldıkları zaman önce yumuşarlar sonra kıvamlı akışkan hale gelirler. Bunlara termoplastikler denir. Yumuşamaya başladığı sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kıvamlı olarak akmaya başladığı sıcaklığa ise erime sıcaklığı (T_e) denir. Termoplastik polimerlerin spesifik özelliği defalarca kalıplanabilmesidir.

Çok sayıda çapraz bağ içeren polimerler sıcaklık arttıkça termoplastik polimerler gibi yumuşamazlar ve erimezler, sertleşirler. Sıcaklığın daha da artması durumunda kimyasal olarak parçalanırlar. Bu şekilde sıcaklığa bağlı olarak sertleşen polimerlere de termoset polimerler adı verilmektedir. Çok sayıda çapraz bağlar içeren termoset polimerlerde ana zincirler birbirlerine kuvvetli bağlar ile bağlanmış olduklarından dolayı akışkan hale geçmeleri mümkün değildir [1].



Şekil 2.5: Isıya karşı davranışlarına göre polimerler.

2.3. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARININ SINIFLANDIRILMASI

Polimerizasyon reaksiyonları ikiye ayrılır.

Kondenzasyon polimerizasyonunda, kondenzasyon polimerizasyon mekanizmasının devam edebilmesi için reaksiyona katılan monomerlerde en az iki farklı fonksiyonel grup bulunması gerekmektedir. Bu fonksiyonel gruplar -OH, -COOH ve NH₂ grupları olabilir. Diamin, diasit ve dialkollerde olduğu gibi bir molekülde aynı iki fonksiyonel grup bulunabileceği gibi hidroksiamin veya aminoasitlerde olduğu gibi iki farklı fonksiyonel grupta yapıda bulunabilir. Bu iki farklı fonksiyonel grup birbiri ile reaksiyona girer ve aradan küçük bir molekül çıkar. Basamaklı polimerleşme tepkimeleri bu şekilde devam eder [1].

Zincir polimerizasyonunda ise, reaksiyona katılan monomerin iyon veya radikal oluşturması gerekmektedir. Bu işlem için de monomerin en az bir çifte bağ içermesi gerekir. Bu çifte bağ herhangi bir dış etken yardımı ile kırılarak monomer serbest radikal veya iyon dönüşür ve birbirleriyle reaksiyona girerek katılma polimerlerini meydana getirirler. Zincir polimerizasyonunda reaksiyonun yürümesini sağlayan esas unsur vinil grubu yapısındaki çifte bağlardır [1].

Radikal polimerizasyon yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin sentezinde önemli bir yöntemdir [3]. Çiftleşmemiş elektron içeren ve elektriksiz olarak nötral olan serbest radikaller ile başlatılan bir polimerizasyon türüdür. Polimerizasyon reaksiyonu radikal oluşumu ile başlar ve zincir uzaması yine radikaller üzerinden ilerler. 1930'lu yıllarda önem kazanmaya başlayan bu polimerleşme yöntemi ile doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür, metil metakrilat ve vinil asetat gibi monomerler polimerleştirilebilir.

2.3.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

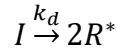
Serbest radikal polimerizasyonu dört önemli aşama içerir:

Başlama aşaması:

Radikal oluşturma aşamasıdır. Serbest radikal polimerizasyonunun ilk aşamasıdır. Bu aşamada başlatıcı radikal oluşturmak üzere parçalanır. Bu aşamada peroksit ve diazot

bileşikleri başlatıcı olarak kullanılabilir. Daha sonra başlatıcı olarak kullanılan madde ısı, ışık gibi etkenler yardımı ile bozularak bir çift radikal meydana getirir.

Serbest radikaller vinilik yapıdaki monomerlerdeki radikal çift bağ ile reaksiyona girer ve yeni radikal meydana getirirler.

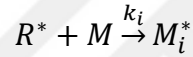


I: Başlatıcı

R: Radikal

R* : Başlatıcı radikal

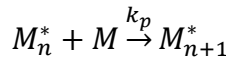
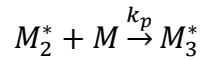
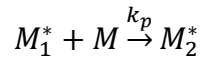
k_d: Başlatıcının ayrışma (parçalanma) reaksiyonu hız sabiti



k_i: Başlama basamağının hız sabiti

İlerleme veya büyüme aşaması:

Monomerlerin radikaller (aktif merkez) ile birleştiği aşamadır. Başlama aşamasında meydana gelen zincir başlatıcı M_i radikali, monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Zincir büyümesi şu şekilde gösterilebilir:



k_p: Büyüme reaksiyonu hız sabiti

Zincirin büyümesine ve yüksek molekül ağırlıklı polimerin oluşmasına yol açan ilerleme reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler.

Sonlanma aşaması:

Radikallerin yani aktif merkezlerin yok olduğu aşamadır. Polimer zincirinin uzaması belirli bir noktada durur. Çok aktif olan radikaller çeşitli şekillerde tepkimeye girerek aktifliklerini kaybederler. Bu şekilde polimerleşme reaksiyonu durur. Polimerizasyon reaksiyonunun sonlanması, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerinin birbirlerini yok etmesi ile gerçekleşmektedir [4].

Sonlanma reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşebilir:



Sonlanma reaksiyonu en genel şekilde aşağıdaki gibi gösterilebilir [5]:

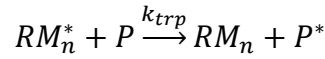
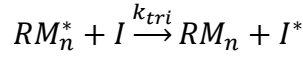
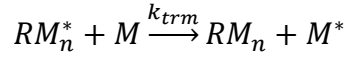
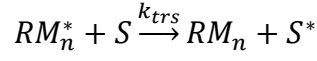


Zincir transferi aşaması:

İdeal bir serbest radikal katılma polimerizasyonunun; başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin monomer molekülleriyle etkileşerek ilk monomerik radikalleri oluşturması, monomerik radikallerin sadece monomer moleküllerini katarak büyümesi, polimer zincirlerinin sonlanması adımlarını izlemesi beklenir [6].

Ancak polimerizasyon ortamının sıcaklığı yeterince yükseltirirse, polimerizasyonun tersi anlamına gelen depolimerizasyon tepkimelerde etkin olmaya başlar. Zincir transferi, büyümekte olan bir zincir radikalinin sistemde bulunan bir başka moleküle transfer edilmesidir.

Zincir transferi reaksiyon denklemleri aşağıdaki gibidir:



Bu denklemlerde; S, M, I ve P sırasıyla çözücü, monomer, başlatıcı ve polimer moleküllerini, k_{tr} ise zincir transferi reaksiyonu hız sabitini gösterir [7].

2.3.1.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu Kinetiği

Serbest radikal polimerizasyonunda radikal oluşumu için;

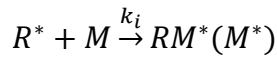
$$R_i = \frac{d[R^*]}{dt} = -2 \left(\frac{d[I]}{dt} \right) = 2f \cdot k_d \cdot [I] \quad (2.1)$$

hız ifadesi yazılabilir. Burada;

[I]: Başlatıcı konsantrasyonu

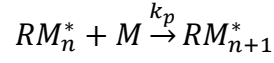
f: Başlatıcı etkinliği (genellikle 0.6 – 1 arasında değişir.)

Başlama adımı için:



$$R_i = k_i \cdot [R^*] \cdot [M] \quad (2.2)$$

İlerleme adımı için:



$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot [M^*] \quad (2.3)$$

Sonlanma adımı için:

$$R_t = \frac{-d[M^*]}{dt} = k_t \cdot [M^*]^2 \quad (2.4)$$

Burada, k_i birleşme ve sonlanma ile gerçekleşen sonlanma reaksiyonlarının hız sabitleri toplamıdır. Polimerizasyon başlangıcında başlatıcı hızla parçalandığı için ortamda serbest radikal konsantrasyonu fazladır. Sonlanma reaksiyonlarında ise radikaller harcanır. Radikal polimerizasyonunun kararlı durumunda radikal oluşum hızı, R_i , yok olma hızı R_t 'ye eşittir. Bu durumda $R_i = R_t$ olur ve

$$2f \cdot k_d \cdot [I] = k_t \cdot [M^*]^2 \quad (2.5)$$

yazılabilir. Buradan $[M^*]$ çekildiğinde,

$$[M^*] = \left(2f \cdot \frac{k_d}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot [I]^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

ifadesi elde edilir, bu ifade büyüme hızı denkleminde yerine konduğunda;

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot [M^*] = k_p \cdot (2f \cdot \frac{k_d}{k_t})^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M] \quad (2.7)$$

bulunur. Denklemden de anlaşılacağı üzere büyüme hızı, monomer konsantrasyonu ile ve başlatıcı konsantrasyonunun karekökü ile doğru orantılıdır [8, 9].

2.3.1.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Radikal Oluşturma Yöntemleri

Serbest radikaller genellikle katalizör veya başlatıcı olarak adlandırılan maddelerin ısı, ışık, radyasyon ile homolitik olarak parçalanması ile veya kimyasal yöntemler aracılığı ile meydana gelirler. Radikal oluşumu aşağıdaki tepkimeler ile sağlanmaktadır [3, 10, 13, 14]:

- Isısal parçalanma ile radikal oluşumu.
- Fotokimyasal yöntem ile radikal oluşumu (Görünür bölge ve UV ışınları ile).
- Redoks tepkimeleri ile radikal oluşumu.
- Yüksek enerjili ışınlar ile radikal oluşumu (γ - ve x- ışınları ile).
- Elektrokimyasal yöntem ile radikal oluşumu.

Redoks başlatıcıları ilk kez Almanya'da (1937) keşfedilmiş, daha sonra Amerika'da (1945) ve İngiltere'de (1946) oksidan başlatıcısına bir indirgen madde ilave ederek sulu ve emülsiyon polimerizasyonundaki indüksiyon periyodunu uzaklaştırma girişiminde bulunmuştur [11]. Redoks başlatıcılar genellikle suda çözünen ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları ile radikal oluşturan bileşiklerdir. Genellikle oksitleyici madde katalizör ya da başlatıcı, indirgen madde ise hızlandırıcı ya da aktive edici olarak bilinmektedir.

Serbest radikalleri uygun şartlar altında oluşturmanın en etkili yöntemlerinden biri elektron transferli reaksiyonlardır. Örnek olarak düşük sıcaklıkta emülsiyon polimerizasyonları verilebilir [12].

Oksidasyon-redüksiyon aktifleşmesi veya redoks katalistleri olarak bilinen redoks başlatmada, polimerizasyonu başlatan serbest radikaller ara ürün üretirler. Bu olay serbest radikali vermek üzere bir elektron transferini gerektirir.

2.4. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

Polimerizasyon reaksiyonları kullanım amacına göre, kütle (blok) polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu gibi yöntemler ile laboratuvar koşullarında endüstriyel amaçlı olarak elde edilmektedir [6].

2.4.1. Kütle Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu, monomerlerin başlatıcı, ısı, ışın gibi polimerizasyonu tetikleyici etkenler yardımı ile polimerleştirildiği bir yöntemdir. Katı, sıvı ve gaz halindeki monomerler bu metotla polimerleştirilebilir. Kütle polimerizasyonunda reaksiyonlar ekzotermik (ısı veren)'tir [15].

Kütle polimerizasyonunun diğer polimerizasyon yöntemlerine bazı avantajları bulunmaktadır. Bunlar; polimerleşme hızının yüksek olması, kolay uygulanabilirliği, basit ve ekonomik olması, oldukça saf ve temiz polimer elde edilebilmesidir. Fakat polimerizasyon esnasında ortamın viskozitesinin artması, ısı iletimini ve karıştırmayı zorlaştırır. Aynı zamanda tepkimeye girmeyen monomerlerin ortamdaki temizlenmesi gerekmektedir. En önemli dezavantajı ise açığa çıkan ısının ortamdaki kolayca uzaklaştırılmamasıdır ve sıcaklık kontrolü oldukça zordur [16].

2.4.2. Çözelti Polimerizasyonu

Başlangıçta polimerizasyon ortamında monomer, başlatıcı ve çözücü bulunmaktadır. Monomer reaksiyona katılmayan bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözücü ortamın viskozitesini düşürür, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı iletimi yapılabilir [15].

Çözelti polimerizasyonlarında çözücü seçimine dikkat edilmesi gerekmektedir. Çözelti polimerizasyonunun avantajı çözücünün kaynama noktası, polimerden uzaklaştırılabilir olması, pahalı ve sağlıksız olmamasıdır. Daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller ve eterler kullanılır [6, 15].

2.4.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Bu yöntemde monomer uygun bir dağıtma ortamı içerisinde süspansiyon haline getirilir. Süspansiyon polimerizasyonunda, su yaygın olarak kullanılan dispersiyon ortamıdır. Monomer sulu fazda 0.01 – 0.5 cm çapında tanecikler halinde dağıtılarak monomerlerin suda süspansiyonu yapılır [17].

Oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması ve süspansiyonun kararlı olması için stabilizatör olarak genellikle baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, alüminyum hidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler, kaolin, pudra, bentonit ve jelatin kullanılır [4]. Aynı zamanda mekanik karıştırma yardımı ile taneciklerin yapışmaları engellenmiş olur. Polimerizasyonda başlatıcı olarak organik fazda çözünen başlatıcılar kullanılmaktadır. Sisteme uygun bir ısıtma programı uygulanarak monomer damlacıklarının küresel polimer tanecikleri haline dönüşmesi sağlanır. Polimerizasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen polimer sudan süzülerek ayrılır ve kurutulur [5, 18].

2.4.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu birbirine karışmayan iki fazdan oluşmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonunda emülsiyon ortamı olarak çoğunlukla su kullanılmaktadır. Emülsiyon yapıcılar yüzey aktif maddelerdir. Molekül yapılarında hidrofilik ve hidrofobik gruplar bulundurlar ve bu moleküller polimerizasyon ortamında misel adı verilen küçük kolloidal tanecikler meydana getirirler [7]. Misellerde, emülsiyon yapıcı molekülün hidrofilik ucu misel yüzeyine doğru, hidrofobik ucu ise miselin merkezine doğru yönelir. Miseller oluşuktan sonra ortama monomer katılır ve monomerin bir kısmı miseller içerisine girer. Polimerizasyon miseller içerisinde meydana gelmektedir [6].

2.4.5. Katı Hal Polimerizasyonu

Kristal veya camsı katı halinde bulunan birçok monomer katı hal polimerizasyon tekniği yardımı ile polimerleştirilmektedir. Bu yöntemde polimerizasyon reaksiyonları serbest radikal ya da iyonik mekanizmayı izler ve polimerizasyonun başlatılması iyonlaştırıcı ışınlarla gerçekleşir. Genellikle ışın kaynağı olarak x-ışınları, gamma ışınları, hızlandırılmış elektronlar ve çekirdek reaktörü ışınları kullanılabilir. Akrilamid, akrilik asit tuzları ve trioksan katı hal polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilebilen monomerlere örnek olarak verilebilir [2].

2.4.6. Çökelti Polimerizasyonu

Bir polimerizasyon sisteminde oluşan polimer kendi monomerinde veya çözücüsünde çözünmüyor ise, oluştuğu anda çöker. Bu tür polimerizasyon yöntemine çökelti polimerizasyonu adı verilmektedir. Bu polimerizasyon sisteminde, polimerizasyonun ilerlemesi küçük küreler halinde çöken polimerin zincir ucundaki aktif radikaller üzerinden gerçekleşir. Stirenin alkollü çözücülerde, metil metakrilatın suda, vinil klorür ve viniliden klorürün kendi monomerlerindeki polimerizasyonları çökelti polimerizasyonuna örnek olarak verilebilmektedir [2].

2.4.7. Gaz Fazı Polimerizasyonu

Metil metakrilat, vinil asetat, metil vinil keton, kloropren gibi monomerlerin polimerleştirildiği bu polimerizasyon yönteminde, polimerizasyon reaksiyonu fotokimyasal yolla monomer buharında başlatılır. Büyümekte olan polimer zincirleri gaz fazına geçerek hemen bir sis oluşturur ve polimerizasyon reaksiyonu bu fazda ilerler. Monomer molekülleri sis içerisinde büyüyen polimer zincir radikaline difüzenirler ve polimer zinciri bu şekilde büyür [2].

2.5. HİDROJELLER

Yapılarına çözücü alabilen çapraz bağlı polimerlere jel denir. Çözücü su ise bu tür jellere hidrojel denir. Hidrojeller, su varlığında şişebilen, üç boyutlu ağ yapısına sahip, çapraz bağlı polimerik yapılardır. Bu ağ yapılar pH, sıcaklık ve çözücünün iyonik şiddetine karşı duyarlıdır. Çapraz bağlı yapılar, Van der Waals kuvvetleri veya hidrojen bağları gibi fiziksel etkileşimler veya kovalent bağlar gibi kimyasal etkileşimler aracılığı ile oluşmaktadır. Kovalent bağlar ile oluşturulan jeller, monomer birimleri ve çapraz bağlayıcının uygun bir çözücü içerisinde çapraz bağlanma polimerizasyonu ile meydana gelmektedirler. Hidrojeller, yapılarında bulundukları çapraz bağlar nedeni ile suda çözünmezler ancak su içerisine konulduklarında suyu absorplayarak şişme davranışı gösterirler [19, 20].

Bir jelin hidrojel yapıda olabilmesi için yapısında -OH, -NH₂, -COOH, -COOR gibi polar ve hidrofilik (suyu seven) fonksiyonel grupların bulunması gerekmektedir. Bu gruplar su ile etkileşime girerek hidrojen bağlarını meydana getirirler ve hidrojin su absorplayarak

şişmesine neden olurlar. Bir hidrojelde hidrofilik (suyu seven) grupların olması hidrojin şişme özelliğini artırır. Hidrofobik (suyu sevmeyen) grupların yapıda bulunması ise tam tersine şişmeyi azaltıcı etki yapmaktadır [21].

2.5.1. Hidrojellerin Şişme Davranışı

Polimer yapısındaki belirli bir hacmin ani bir şekilde değişimine şişme denir. Şişme küçük çözücü moleküllerinin, polimerin gözeneklerine dolarak polimer fazına girmesi ve aynı zamanda küçük molekülü bir sıvının polimer yapısını değiştirecek şekilde polimer tarafından absorplanmasıdır [22].

Şişme davranışı, çapraz bağ yapısındaki polimerlerin karakteristik bir özelliğidir. Çapraz bağlanma miktarı arttıkça şişme davranışı azalmaktadır. Bir polimerin şişme davranışını yapısında bulunan fonksiyonel grupların birbiri ile ve çözücü ile etkileşmesi belirler. Bu etkileşimler zincirler arası itme ve çekme kuvvetleri, elektrostatik etkileşimler, polimerik yapının hidrofobik veya hidrofilik karakterde olması, Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağlarıdır [23, 24].

Şişme özelliği gösteren polimerler noniyonik yani iyonik olmayan ve iyonik polimerler olmak üzere ikiye ayrılabilir. İyonik hidrojellerin şişme dengesi üç ana kuvvetin etkisi ile olmaktadır. Bu kuvvetler şu şekilde ifade edilebilir:

- Şebeke zincirlerinin çözücü ile molar karışma serbest enerjisi ($\Delta\mu_m$).
- Hareketli zıt yüklü iyonlardan kaynaklanan osmotik basınç ($\Delta\mu_i$: iyonik şişme).
- Elastik şişme ($\Delta\mu_E$: geri çekme kuvveti).

Noniyonik jellerde çapraz bağlı yapının geri çekme kuvveti termodinamik şişme kuvvetini dengelemektedir. Noniyonik jellerin şişmesinde $\Delta\mu_i$ teriminin bir katkısı yoktur.

$$\Delta\mu = \Delta\mu_m + \Delta\mu_E \quad (2.8)$$

İyonik jellerde ise $\Delta\mu_m$ ve $\Delta\mu_i$ kuvvetleri hidrojinin şişmesini sağlarken, $\Delta\mu_E$ kuvveti bu şişme işlemine engel olmaktadır.

$$\Delta\mu = \Delta\mu_m + \Delta\mu_i + \Delta\mu_E \quad (2.9)$$

Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmeyip şişme davranışı gösterirler [21].



Şekil 2.6: Çapraz bağlı ağ yapısı.

2.5.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Polimerik hidrojeller dört farklı şekilde aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [21].

2.5.2.1. Hidrojellerin Monomer Türüne Göre Sınıflandırılması

- Homopolimer hidrojeller: Tek bir hidrofilik monomerin çapraz bağlanması ile meydana gelmiştir. Bu tür hidrojellere örnek olarak poli (2-hidroksi etil metakrilat), poli (gliseril metakrilat) verilebilir. Bu şekilde elde edilen hidrojeller yumuşak kontakt lens yapımı ve kontrollü ilaç salımı gibi uygulamalarda kullanılabilir.
- Kopolimer hidrojeller: İki monomerin çapraz bağlanması ile meydana gelirler. Monomerlerden birinin hidrofilik yapıda olması gerekmektedir. Bu hidrojellere

örnek olarak poli (2-hidroksi etil metakrilat-akrilik asit) ve poli (2-hidroksi etil metakrilat-metil metakrilat) verilebilir.

- Çoklu polimer hidrojelleri: İki ya da daha fazla sayıda kopolimerin reaksiyonu ile meydana gelen hidrojel yapılarıdır. Bu tür hidrojellere hem pH'a hem de sıcaklığa duyarlı olan poli (N-izopropilakrilamid-akrilik asit-2-hidroksi etil metakrilat) [poli(NIPAAm-AA-HEMA)], poli (sodyum akrilat-N-izopropil akrilamid-akrilamid) [poli(SA-NIPAAm-AAm)] hidrojelleri örnek olarak verilebilir.
- IPN (interpenetrating polymer networks): Çapraz bağlı iki polimerik örgünün iç içe geçmesi ile meydana gelen hidrojel yapılarıdır.

2.5.2.2. Hidrojellerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

- Nötral (iyonik olmayan) hidrojeller: Bu tür hidrojeller yapılarında yüklü gruplar bulundurmayan homopolimerik veya kopolimerik yapıdaki nötral hidrojellerdir. Bu hidrojellerin şişme ve büzülme davranışları genellikle çevre sıcaklığındaki değişimden kaynaklanmaktadır [25].
- İyonik hidrojeller: Bu tür hidrojeller polielektrolitler olarak da bilinir. İyonik yüklü monomerlerin polimerleştirilmesi ile elde edilirler. Ana zincirde bulunan yüklü gruplar iyonik polimerlerin uyarıya duyarlılıklarını artırır. İyonik polimer hem asidik hem de bazik gruplar içerir. Uygun pH ortamında ve uygun iyonik şiddetteki sulu ortamda bu gruplar iyonize olarak jelde sabit yükler meydana getirir. Bu yüklerin elektrostatik etkileşimi sonucunda ağ yapı içerisine daha çok çözücü girer ve polimer daha çok şişer [21].
- Anyonik (negatif yüklü) hidrojeller: Negatif yüklü (anyonik) monomerlerin homopolimerlerinden meydana gelirler. Bu tür hidrojeller dış ortamın pH'ına bağlı olarak denge şişme davranışı ani bir şekilde değişime uğrar. Ortam pH'ı pK_a değerinin üzerinde ise, polimer üzerindeki yüklü grupların sayısının artmasına bağlı olarak zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri güçlenir. Bu durumda da ağ yapının hidrofilik özelliği artar ve daha fazla şişme gösterir [21]. Bu tür hidrojelleri hazırlamak için gerekli monomerlere örnek olarak akrilik asit örnek olarak verilebilir.
- Katyonik (pozitif yüklü) hidrojeller: Genellikle pozitif yüklü (katyonik) monomerlerin homopolimerlerinden meydana gelir. Bu tür hidrojellerde ortam pH'ı pK_b değerinden düşük ise iyonlaşması sonucu zincirler arasındaki

elektrostatik itme kuvveti artar. Bu da ağ yapının hidrofilik özelliğini artırır ve bunun sonucunda daha fazla şişme gerçekleşir [21].

- Amfoterik hidrojeller: Pozitif ve negatif yüklerin yani anyonik ve katyonik grupların her ikisinin de bir arada bulunduğu hidrojel yapılarıdır.

2.5.2.3. Hidrojellerin Fiziksel Yapılarına Göre Sınıflandırılması

- Amorf hidrojeller: Makromolekül zincirleri rastgele yerleşmişlerdir.
- Yarı-kristalin hidrojeller: Yapı içerisinde makromolekül zincirlerinin düzenli yerleştiği yoğun kısımları vardır.
- Hidrojen bağlı hidrojeller: Hidrojen bağları ile meydana gelen üç boyutlu yapılarıdır.
- Fiziksel hidrojeller
- Kimyasal hidrojeller

2.5.2.4. Hidrojellerin Kaynaklarına Göre Sınıflandırılması

- Doğal hidrojeller
- Sentetik hidrojeller

2.5.2.5. Hidrojellerin Su İçeriklerine Göre Sınıflandırılması

- Düşük şişme derecesine (20-50 %) sahip hidrojeller
- Orta şişme derecesine (50-90 %) sahip hidrojeller
- Yüksek şişme derecesine (90-99.5 %) sahip hidrojeller
- Süperabsorban (>99.5 %) hidrojeller

2.5.2.6. Hidrojellerin Kimyasal Kararlılıklarına Göre Sınıflandırılması

- Biobozunabilen hidrojeller
- Biobozunamayan hidrojeller

2.5.3. Hidrojellerin Sentezi

Çapraz bağlı polimerler, doğrusal veya dallanmış yapıdaki homopolimer veya kopolimerin belirli miktardaki çapraz bağlayıcı ile çapraz bağlanması ile elde edilebilmektedir. Bu işlem için yaygın olarak kullanılan çapraz bağlayıcılar glutaraldehit, formaldehit, maleik asit, etilen glikol dimetakrilat ve N,N-metilenbisakrilamid'dir [21].

Çapraz bağı polimer hazırlanması için genellikle radikalik başlatıcılar kullanılmaktadır. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan radikalik başlatıcılar amonyum persülfat, potasyum persülfat ve benzoil peroksit'tir [26].

Radikalik zincir polimerizasyonunda başlatıcı olarak yüksek enerjili ışınlar kullanıldığında, uyarılma α , β ve γ ışınları, elektronlar, protonlar ve nötronlar gibi hızlandırılmış taneciklerin etkisi ile meydana gelmektedir. Bu yöntemin bazı avantajları bulunmaktadır. Bunlar; polimerizasyonun katı, sıvı ve gaz fazlarında yapılabilmesi ve diğer yöntemlerle polimerleştirilemeyen monomerlerin kolayca polimerleştirilebilmesidir.

2.6. AKILLI POLİMERLER

pH, sıcaklık, ışık, elektrik alan ve manyetik alan gibi dış ortam şartlarındaki değişmelere şişme veya büzülme şeklinde tepki veren polimerlere uyarıya duyarlı polimerler ya da özel olarak akıllı polimerler adı verilmektedir [21, 27, 28].

Uyarıya duyarlı polimerler uyarının çeşidine göre şu şekilde sıralanabilmektedir:

- Sıcaklığa duyarlı polimerler
- pH-duyarlı polimerler
- Elektrik alana duyarlı polimerler
- Manyetik alana duyalı polimerler
- Işığa duyarlı polimerler

2.6.1. Sıcaklığa Duyarlı Polimerler

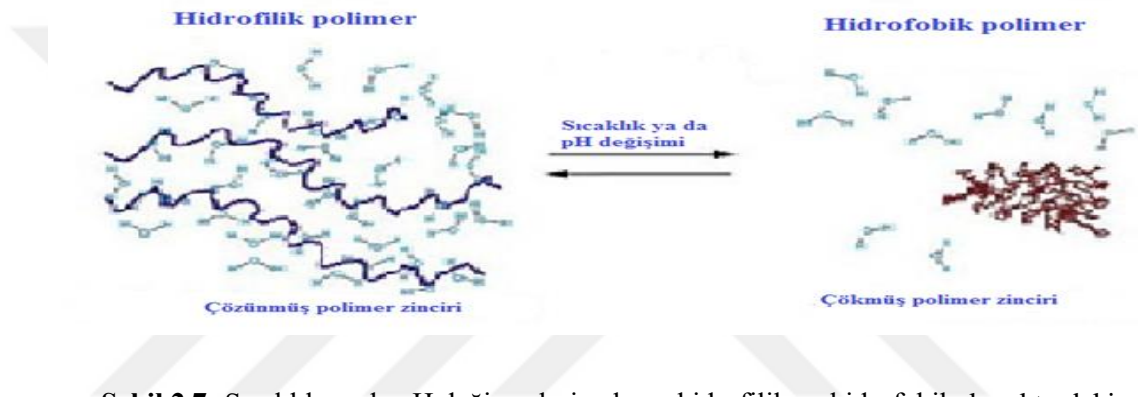
Sıcaklığa duyarlı polimerlerde faz geçişinin olduğu sıcaklığa hacim faz geçiş sıcaklığı (VPTT) ya da alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST) denir [21].

Sıcaklığa duyarlı polimerlerin yaygın özelliği; metil, etil ve propil gibi hidrofobik gruplara sahip olmalarıdır [28].

Sıcaklığa duyarlı polimer hazırlamak için en yaygın kullanılan monomer N-izopropilakrilamid'dir (NIPAm). NIPAm yapısında bulunan -CONH grupları hidrofilik

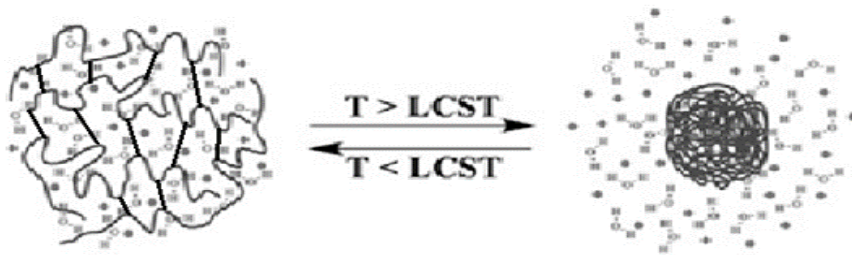
(suyu seven) ve $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ grupları hidrofobiktir (suyu sevmeyen). Poli (NIPAm)'ın LCST değeri $32\text{-}34^\circ\text{C}$ 'dir [29].

Sıcaklığa duyarlı jellerde sıcaklık LCST üzerine çıktığında fazlar birbirinden ayrılır ve jel büzülür. Bunun sebebi hidrofobik etkinin artması ve hidrojen bağlarının zayıflamasıdır. LCST değerinin altındaki sıcaklıklarda ise çapraz bağlı jelde şişme meydana gelir. Bunun sebebi de su molekülleri ile hidrofilik gruplar arasındaki hidrojen bağlarının kuvvetlenmesidir.



Şekil 2.7: Sıcaklık ya da pH değişimlerine karşı hidrofilik ve hidrofobik karakterdeki polimerin çözünme ve çökme davranışları.

Polimerin LCST değeri hem polimerin hem de şişme ortamının kimyasal doğasına bağlıdır. Genel olarak polimer yapısında hidrofilik grupların artması sonucu, su absorpsiyonunun ve LCST değerinin arttığı, hidrofobik grupların artması sonucunda da, su absorpsiyonunun ve LCST değerinin azaldığı gözlenmiştir [21, 30].



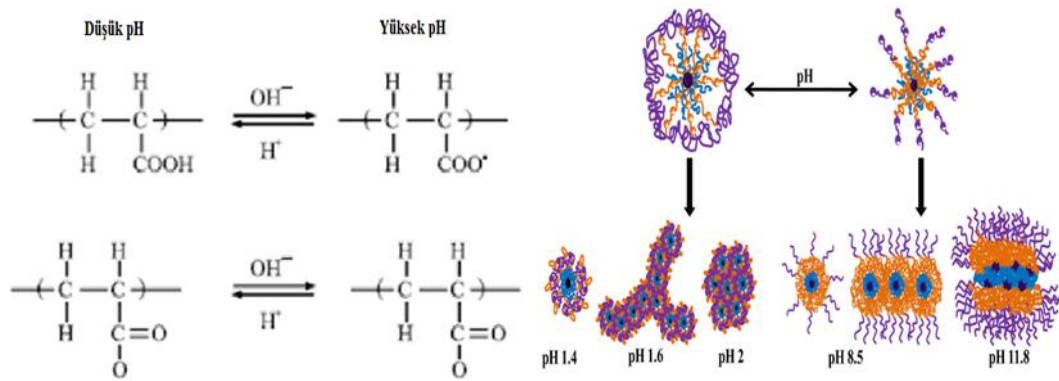
Şekil 2.8: Farklı LCST değerlerinde hidrofilik polimerin şişme ve büzülme davranışı.

2.6.2. pH'a Duyarlı Polimerler

İyonik yapıya sahip polimerler pH değişimlerine bağlı olarak şişme veya büzülme davranışı göstermektedir. Yapılarında karboksilik asitler ve primer aminler gibi yan gruplar, asidik, bazik gruplar veya sülfonik asit ve kuaterner amonyum tuzları gibi kuvvetli asit ve bazlar içeren polimerler pH değişmelerine bağlı olarak iyonlaşma eğilimi gösterirler. Yukarıda da ifade edildiği gibi bu şekilde pH değişmelerine bağlı olarak şişme ve büzülme davranışı gösteren polimerler pH'a duyarlı polimerler olarak ifade edilmektedir. Yürütülen çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan pH'a duyarlı polimerler akrilik asit ve metakrilik asittir.

Ortamın pH'ını arttırmak için NaOH ya da KOH ilavesi yapılabilir. Ortama baz ilave edildiğinde yani bazik ortam oluşturulduğunda farklı iyon grupları ortamda bulunacağından dolayı iyonizasyon gerçekleşir ve tuz oluşur. Aynı yüklü gruplar arasında itme meydana gelir ve bu itme kuvvetleri aracılığı ile bağlar arasındaki mesafe açılır ve polimer daha fazla su absorplar [21].

Ortam asidik yapıldığında yani pH düşürüldüğünde, ortamda aynı yapıda iyon olacağından dolayı iyonizasyon gerçekleşmez. Arada itme kuvvetleri de etkin olmayacağından dolayı bağlar arasındaki mesafe açılmaz ve fazla su absorplayamaz [21].



Şekil 2.9: pH değişimine bağlı olarak polimerin yapısı.

Tablo 2.1: pH'a duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler.

TÜR	MONOMER	ph-DUYARLI GRUP
ASİDİK	Akrilik asit	-COOH
	Metakrilik asit	-COOH
	Sodyum stiren sülfonat	-SO ₃ ⁻ Na ⁺
	Sülfoksietil metakrilat	-SO ₃ H
BAZİK	Aminoetil metakrilat	-NH ₂
	N, N-dimetilaminoetil metakrilat	-N(CH ₃) ₂
	N, N-dietilaminoetil metakrilat	-N(CH ₂ CH ₃) ₂

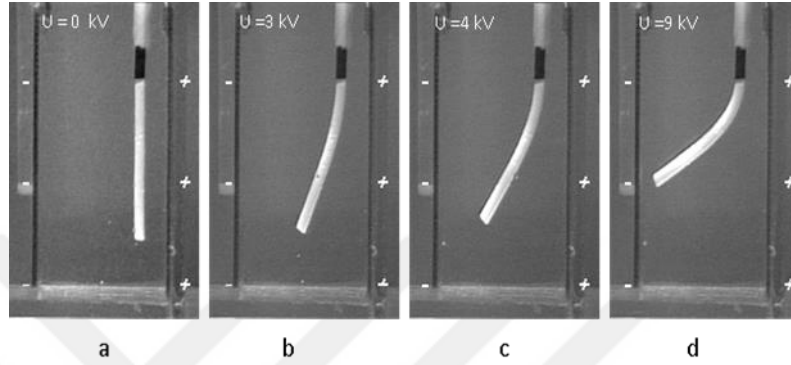
2.6.3. Manyetik Alana Duyarlı Polimerler

Manyetik alana duyarlı polimerler “ferrojeller” olarak da adlandırılabilir. Manyetik alana duyarlı bir polimer hazırlanırken belirli bir monomer seçmeye gerek yoktur. Burada asıl önemli olan polimerin çapraz bağlı yapılar içermesidir. Polimere sonradan ilave edilen dolgu maddeleri ile birlikte manyetiklik kazandırılabilir. Bunun için kullanılan dolgu maddesi olarak genellikle çözelti ortamında elde edilen Fe₃O₄ (manyetit) kullanılmaktadır. Poli (vinil alkol) polimeri yürütülen çalışmalarda yaygın olarak kullanılan bir polimerdir. Bu, çözelti halindeki polimerin Fe₃O₄ çözeltisi ile karıştırılıp daha sonra kurutulması ile elde edilmektedir [31].

2.6.4. Elektrik Alana Duyarlı Polimerler

Manyetik alana duyarlı polimerlerde olduğu gibi, elektrik alana duyarlı polimerlerde de belirli bir monomerin seçilmesine gerek yoktur. Elektrik alana duyarlı polimerler uygulanan elektrik akımına göre şişme veya büzülme davranışı gösterebilmektedir. Elektrik alana duyarlı bir polimer hazırlamak için, öncelikle monomerlerden polimer elde edilir ve belirli şartlar altında kurutulur. Daha sonra kurutulan polimer bir elektrolit içerisine konarak şişmesi sağlanır ve şişme olayı gerçekleştikten sonra polimer belirli boyutlarda kesilir. Bu işlemlerden sonra petri kabına belirli konsantrasyonlarda elektrolit çözeltisi olarak NaCl çözeltisi konur. Bu çözeltiye aralarında belli bir uzaklık bulunan iki

tane elektrot yerleştirilir. Kesilen polimer ise bu iki elektrotun tam ortasına gelecek şekilde yerleştirilir. Petri kabının altına beyaz bir kâğıt konur ve polimerin yeri işaretlenir. Elektrik alan uygulandığı zaman polimerin anoda veya katoda doğru hareket ettiği görülmektedir.



Şekil 2.10: Elektrik alan varlığında polimerin yönlenmesi.

2.6.5. Işığa Duyarlı Polimerler

Işığa duyalı polimerler görünür ışığa veya UV ışınlarına maruz kaldıklarında şişme ve büzülme davranışı gösteren polimerlerdir. Örnek olarak; yapılan bir çalışmada polimerin ağ yapısının içerisine bis (4-dimetilamino) fenil metil lökosiyanid molekülü ilave edilmiş ve hidrojel sentezlenmiştir. Bu elde edilen hidrojel UV ışınlarına maruz bırakıldığında siyanid iyonlarının meydana geldiği görülmüştür. Bu siyanid iyonlarının birbirini itmelerinin sonucu olarak da şişme olayının gerçekleştiği tespit edilmiştir. Işığın etkisi yok olduktan sonra ise şişmiş hidrojinin büzülmeye başladığı görülmüştür [28].

2.7. HİDROJELLERDE KARAKTERİZASYON

Çapraz bağlı hidrojellerin özelliklerinin belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerden yaygın kullanılanları; ısısız, mekanik ve spektroskopik özelliklerin belirlenmesinde ve şişme özelliklerinin tayininde kullanılan yöntemlerdir. Burada en yaygın olarak kullanılan spektroskopik yöntemlerden biri infrared spektroskopisidir. Bu yöntemin yanında UV-görünür bölge spektroskopisi ile NMR spektroskopisi gibi yöntemler de kullanılmaktadır.

2.7.1. Şişme Miktarının Tayin Edilmesi

Şişme özelliğine sahip olan çapraz bağlı polimerlerin şişme kinetiğinin incelenmesi gerekmektedir. Bunun için önce şişme eğrileri çizilmelidir. Şişme eğrileri, çapraz bağlı polimerin uygun çözücüye konulmasıyla kütledeki veya hacmindeki değişikliklerin zamana bağlı olarak nasıl değiştiğini göstermektedir [32].

%Şişme, aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır;

$$\% \text{ Şişme} = \frac{M_t - M_o}{M_o} \times 100 \quad (2.10)$$

Burada;

M_o : Başlangıçtaki kuru polimerin kütlesi (g)

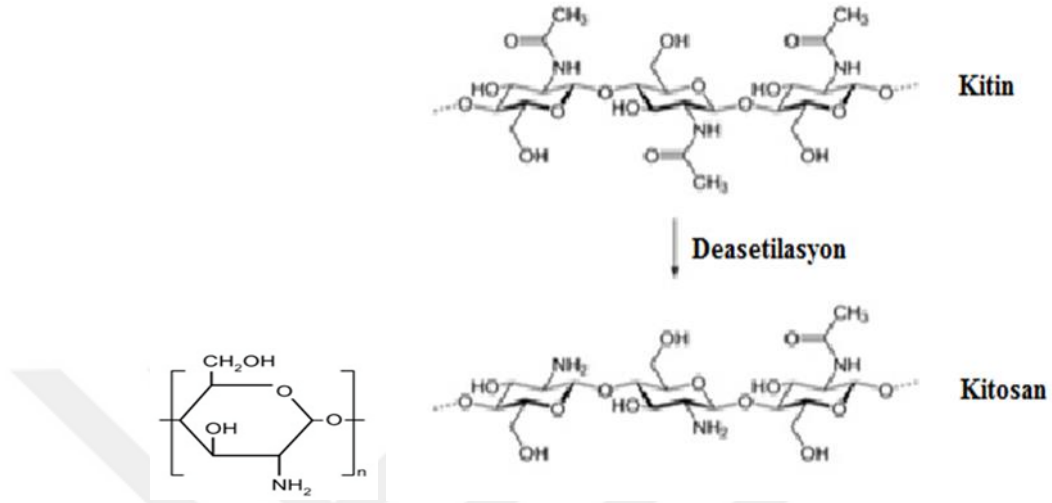
M_t : t zaman sonraki şişmiş polimerin kütlesi (g)

Hidrojel en yüksek şişme değerine denge durumunda ulaşır [21].

2.8. HİDROJELLERİN KULLANIM ALANLARI

İyonik kuvvet, elektrik alan, manyetik alan, ışık, sıcaklık ve pH gibi dış çevre şartlarındaki değişmelere kolaylıkla cevap verebildikleri için hidrojeller genellikle çocuk bezlerinde, kişisel bakım ürünlerinde, su tutucu ve yapay toprak gibi tarımsal uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aynı zamanda hidrojeller, proteinlerin saflaştırılması işlemi için elektroforezde, ayırma proseslerinde, yapay organ ve diğer biyomedikal malzeme yapımında ve ayrıca gıda sektöründe de yaygın olarak kullanılabilir [21, 33].

2.9. KİTOSAN HAKKINDA GENEL BİLGİLER



Şekil 2.11: Kitin ve kitosanın yapısı.

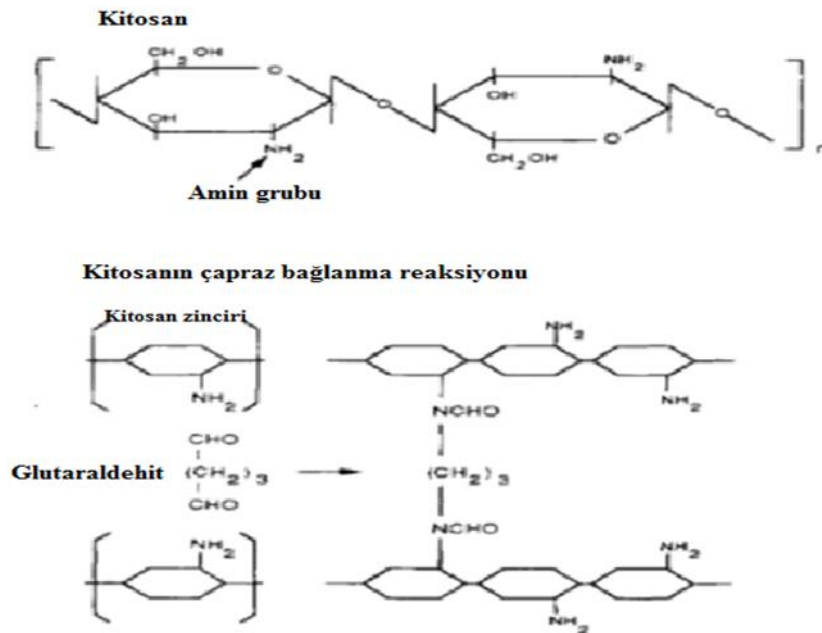
Selüloz dünyada en çok bulunan bir polimerdir. Kitin ise ikinci sırada yer almaktadır. Kitin; yengeç, karides gibi kabuklu deniz ürünlerinde ve aynı zamanda böceklerin iskelet yapısında ve mantarların hücre duvarlarında da bulunabilmektedir.

Kitosan, kitinin bir türevidir. Kitosan ilk kez 1811 yılında Bracannot tarafından keşfedilmiştir. Bracannot yaptığı çalışmalarda mantarlarda bulunan kitini sülfürik asitte çözme başaramamıştır. 1894 yılında ise Hoppe-Seyler kitini potasyum hidroksit içerisinde 180°C’de reaksiyona sokmuş ve bu yoldan kitosanı elde etmiştir.

Kitin polimerinin esas yapısı poli-[β-(1,4)-2-asetamid-2-deoksi-β-D-glukopiranoz] olup çok düşük miktarlarda 2-amino-2-deoksi-β-glukopiranoz monomerlerini de içerebilmektedir. Kitosan ise poli-[β-(1,4)-2-amino-2-deoksi-β-D-glukopiranoz] kimyasal yapısına sahiptir. Kitin, kitosan ve selüloz kimyasal olarak birbirine benzemelerine rağmen birtakım farklılıkları bulunmaktadır. Selülozun yapısında bulunan ikinci karbon atomuna bir hidroksil grubu (-OH) bağlı iken, kitinde bu karbon atomuna asetamid (-NHCOCH₃) grubu, kitosanda ise amin (-NH₂) grubu bağlıdır [34].

Kitinin deasetilasyonu işlemi sonucunda kitosan elde edilebilmektedir. Ağır metallerin ve radyoaktif bileşiklerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında kitosan bir adsorban olarak çok yaygın bir şekilde kullanılan bir polimerdir. Adsorpsiyon işlemi sırasında metal iyonlarının adsorpsiyonu kitosanın yapısında bulunan aktif hidroksil ve amin gruplarından kaynaklanmaktadır [35]. Bu tezde adsorpsiyon işleminde adsorban olarak kemik tozuna ilaveten kitosan radyoaktif sezyum iyonunun uzaklaştırılması için kullanıldı.

Kitosanın bazı avantajları bulunmaktadır. Bunlar; çok miktarda bulunması, zehirli olmaması, hidrofilik yani suyu seven bir yapıya sahip olması ve antibakteriyel özelliklere sahip olmasıdır. Yapılan çalışmalarda kitosanı daha kararlı hale getirebilmek için çapraz bağlayıcılar kullanılmıştır. Bu şekilde elde edilen çapraz bağlı kitosan daha güçlü mekanik özelliklere sahip olmaktadır [36, 37]. Bu tezde kitosanı daha kararlı hale getirmek için çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehit kullanıldı.



Şekil 2.12: Kitosanın glutaraldehit ile çapraz bağlanma prosesi.

2.9.1. Kitosanın Özelliklerine Etki Eden Parametreler

Kitosanın özelliklerine etki eden belirli parametreler aşağıda kısaca özetlenmiştir [34].

2.9.1.1. Deasetilasyon Derecesi

Yapıdaki asetil içeriğinin farklılığı kitin ve kitosan arasındaki en temel farktır. Deasetilasyon derecesi (DD), kitinde bulunan aminoasetil gruplarındaki asetil grubunun ne kadar uzaklaştırıldığına bir göstergesidir. Bu şekilde kitinin yapısındaki asetil grubunun uzaklaştırılması sonucunda geriye sadece amin grupları kalmaktadır. Kitinin %60'ın üzerinde deasetilasyona uğratılması sonucunda kitosan elde edilebilmektedir. Kitini çözebilmek için lityum klorür ve dimetilasetamid gibi toksikliği çok yüksek çözücüler kullanılmaktadır, ancak kitosan ise seyreltik asitler içerisinde bile kolaylıkla çözülebilmektedir. Bu tezde kitosani çözebilmek için %2'lik olarak hazırlanan seyreltik asetik asit çözeltisi kullanıldı. Kitosanda reaksiyona girebilecek aktif kısımlar amin gruplarıdır. Adsorpsiyon olayında metalin adsorplanması bu amin gruplarına kimyasal olarak bağlanması ile meydana gelmektedir.

2.9.1.2. Molekül Ağırlığı

Kitin ve kitosanın molekül ağırlıkları elde edildikleri kaynaklara ve deasetilasyon koşullarına göre değişkenlik gösterebilmektedir. Çözünmüş oksijenin ortamda bulunması sonucu kitosan parçalanır ve bu parçalanma kitosanın molekül ağırlığının düşmesine neden olmaktadır. Sıcaklığın çok yüksek olması da kitosanın molekül ağırlığını olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Sıcaklık 280°C ve daha da yukarıya çıkarıldığında kitosanın polimer zincirleri kopar ve parçalanmaya başlar ve bunun sonucunda da kitosanın molekül ağırlığı düşer.

2.9.1.3. Viskozite

Viskozite sıvıların akma karşı gösterdikleri direnç olarak ifade edilmektedir. Viskozite de kitosan için önemli bir parametredir. Kitosan çözeltisinin 4°C sıcaklıkta depolanması en kararlı viskoziteye sahip olduğunu göstermektedir.

2.9.1.4. Çözünürlük

Kitin çok fazla miktarda hidrojen bağı içerir ve yarı kristal bir yapıya sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı seyreltik asitler ve organik çözücülerde çözünmez. Kitosan katyonik bir yapıya sahip olduğundan dolayı 6.0'dan daha düşük pH'a sahip çözeltilerde

kolay bir şekilde çözünebilmektedir. Kitosanın inorganik asitler içerisindeki çözünürlüğü çok düşüktür. Yapılan çalışmalarda kitosanı çözebilmek için genelde seyreltik olarak asetik asit, formik asit ve laktik asit gibi asitler kullanılabilir. Bu asitler arasında en çok kullanılanı seyreltik asetik asittir. Bu tezde de kullanılan kitosanı çözebilmek için %2'lik seyreltik asetik asit çözeltisi kullanıldı ve 0.5-1 gram kitosanın manyetik karıştırıcıda yaklaşık 1 saat süre ile karıştırma sonucunda çözünebildiği ve jelimsi bir yapıya dönüştüğü gözlemlendi.

Kitosanın çözünürlüğünün yeterli seviyede olması için deasetilasyon derecesinin en az %75-80 olması gerekmektedir. Bu tezde %77 deasetilasyon derecesine sahip kitosan kullanıldı.

2.10. RADYOAKTİVİTE

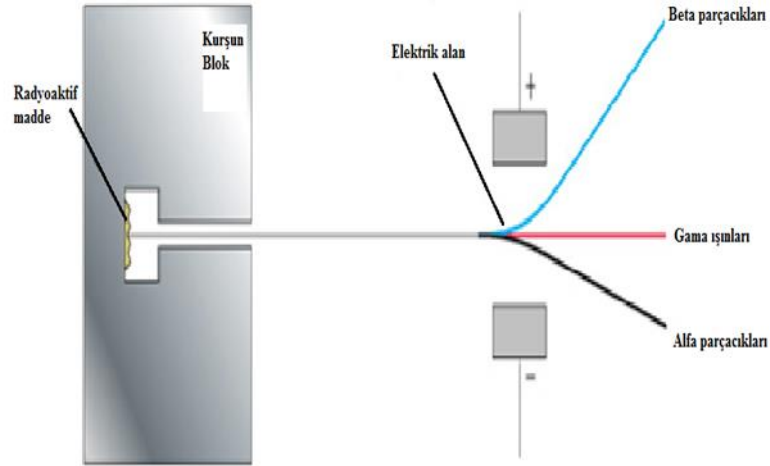
1896 yılında Henri Becquerel bazı maddeleri analiz ederken bu maddelerin bir ışımaya yaydıklarını tespit etmiş ve böylece radyoaktiviteyi bulmuştur. Henri Becquerel, bu incelediği maddelerin bazılarını öncelikle belirli bir süre güneş ışığında tutmuştur ve bu maddeleri sonra karanlık yere koymuş ve ışık yaydıklarını tespit etmiştir [2].

Pierre Curie ve Marie Curie yaptıkları çalışmalar sonucunda uranyum ve uranyum bileşiklerinin radyoaktif olduklarını tespit etmişlerdir. Bir çekirdeğin kararlı olması o çekirdeğin sahip olduğu proton ve nötron sayısına bağlıdır. 20'den küçük atom numarasına sahip ve proton sayısı nötron sayısına eşit çekirdekler en kararlı çekirdeklerdir. 83'ten daha büyük atom numarasına sahip olan ve nötron sayıları proton sayılarından çok olan çekirdekler de kararsız çekirdeklerdir. Bir çekirdekteki nötron/proton oranı arttıkça çekirdeğin kararlılığı azalır [2].

Radyoaktivite, radyoaktif olduğu bilinen herhangi bir cismin kendiliğinden parçalanması sonucunda, fotoğraf plaklarına etki eden, gazları iyonlaştırıp iletken hale gelmesini sağlayan ve buna benzer bir sürü olaya sebep olan radyoaktif ışınlar yayabilme özelliğidir. Radyoaktif bir çekirdeğin kendi kendine parçalanarak başka bir çekirdeğe dönüşmesine Bozunma, belirli bir yöntemle yapay olarak radyoaktif bir çekirdekten başka bir çekirdek elde edilmesine de transmütasyon denir [38].

Herhangi bir maddenin radyoaktif yapıya sahip olması atomik yapısından kaynaklanmaktadır. Radyoaktif maddelerden çıkan ışınlar üç farklı etki yapmaktadır. İlk olarak, hava veya diğer gazlar radyoaktif ışınlar ile etkileştikleri zaman iyonize olmaktadır ve bu şekilde iletken hale gelmektedirler. İkincisinde, yukarıda da ifade edildiği gibi radyoaktif ışınlar fotoğraf plaklarına etki etmektedirler. Son olarak ise, radyoaktif ışınlar bazı maddelerde lüminesans etki yapmaktadır [39].

α ve β ışınlarını Rutherford, γ ışınını ise P. Vilarde yaptıkları çalışmalar sonucunda tespit etmişlerdir. Doğal radyoaktif bir madde kurşun blok içerisindeki ince bir deliğe yerleştirilmiştir. Bu radyoaktif maddenin yaydığı ışınlara manyetik alan uygulanmış ve daha sonra fotoğraf plağı üzerine gönderilmiştir. Bu şekilde manyetik alandan geçen ışınların fotoğraf plağı üzerinde farklı yerlerde iz bıraktıkları tespit edilmiştir. Bu manyetik ışınlardan α ışınları manyetik alanda negatif kutuplara doğru, β ışınları pozitif kutuplara doğru sapma göstermektedir. Bu manyetik ışınlardan γ ışınları ise manyetik alanda herhangi bir sapma göstermezler [39].



Şekil 2.13: α , β ve γ ışınlarının manyetik alan varlığında fotoğraf plağına etkileri.

2.10.1. Radyoaktif Işımlar

Radyoaktif ışınlar aşağıdaki şekilde tanımlanabilmektedir [2, 38].

- Alfa (α) Işımları: (+2) elektrik yüküne sahip helyum çekirdekleridir. Alfa ışınlarının cisimleri delme güçleri oldukça düşük olmasına rağmen çok sayıda iyon oluşturabilmektedir. Alfa ışınları bir parça kâğıt ile durdurulabilmektedir. Alfa tanecikleri pozitif yüklü oldukları için elektrik ve manyetik alana yerleştirildikleri zaman negatif kutuplara doğru sapma gösterirler.
- Beta (β) Işımları: Negatif yüklü elektronlardan oluşmaktadırlar. Beta ışınları alfa ışınlarına göre daha büyük delme gücüne sahiptir ve 2-3 mm kalınlığındaki bir alüminyum levhadan geçebilmektedirler. Beta ışınları alfa ışınlarına göre daha az iyonlaştırıcıdırlar. Beta ışınları negatif yüklü ışınlar olduklarından dolayı elektrik ve manyetik alana yerleştirildikleri zaman pozitif kutuplara doğru sapma göstermektedirler.
- Gamma (γ) Işımları: Gamma ışınları kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik ışınlardır. Bir çekirdekte alfa veya beta ışınları meydana geldikten belli bir süre sonra çoğu zaman çekirdek uyarılmış hale geçer. Uyarılmış çekirdek normal haline dönerken kazandığı bu enerji fazlası çekirdekten bir taneciğin fırlatılması şeklinde olmadığı zaman bu olaya bir izomerik geçiş adı verilir ve bu sırada gamma ışını açığa çıkar. Gamma ışınlarının delme güçleri son derece yüksektir. Gamma ışınlarının bir elektrik yükü olmadığından dolayı elektrik ve manyetik alana yerleştirildiklerinde herhangi bir sapma göstermezler.

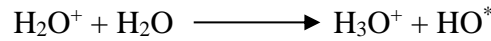
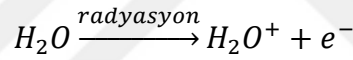
2.10.2. Radyasyonun Madde Üzerine Etkisi

Radyoaktif ışınlar madde içinden geçerken maddenin atom ve molekülleri ile etkileşir. Radyoaktif ışınlar elektronları ve molekülleri atomlardan ayırıp iyonlaştırmaya çalışırlar. Yayılma ve madde arasındaki tüm etkileşimler iyonlaşmaya neden olmamaktadır. Bazı durumlarda elektronlar daha yüksek atomik veya moleküler enerji seviyelerine yükseltilebilirler. Bu şekilde uyarılmış elektronların normal durumlarına dönmeleri de radyasyon oluşumuna neden olmaktadır.

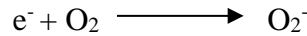
2.10.3. Radyasyonun Biyolojik Etkileri

Dünya üzerinde radyasyon seviyesi oldukça farklılık göstermektedir. Örneğin, yüksek tepelere çıkıldıkça radyasyon artmaktadır. Radyasyonun canlı maddeler üzerindeki etkisi diğer maddeler üzerindeki etkisi ile aynıdır. Yüksek miktarlarda iyonlaştırıcı radyasyonun canlı üzerinde ölümcül etkisi bulunmaktadır. Çok düşük miktarlarda radyasyona maruz kalındığı zaman bile genetik bozukluklar meydana gelebilmektedir. Radyasyona yüksek oranda maruz kalındığı zaman tiroid kanseri, lösemi, akciğer ve kemik kanserleri, erkek ve dişilerde kısırlık gibi ciddi hastalıklara neden olabilmektedir [2].

İyonlaştırıcı radyasyonlarda bulunan α ve β tanecikleri ve γ ışınları ilerledikleri yol üzerinde rastladıkları atom ve moleküllerden elektron koparırlar ve iyon ve radikaller oluştururlar. Radikaller bir ya da daha fazla çiftleşmemiş elektrona sahip olan molekül parçalarıdır. Bu radikaller oldukça kısa ömürlü ve çok reaktiftirler. Örneğin, su γ ışınlarına maruz bırakıldığında aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir [40].



Elektron hidrate haldeyken hemen su ile veya hidrojen iyonu ile etkileşerek bir atomik hidrojen, oksijenle etkileşerek süperoksit iyonu O_2^- (bir radikal) meydana getirir.



Dokularda süperoksit iyonları ve diğer serbest radikaller hücre zarlarına, enzimler ve DNA molekülleri gibi organik bileşiklere saldırırlar. Organik bileşikler kendi kendilerini iyonlaştırarak yüksek enerjili radyasyonla tahrip olurlar [40].

2.10.4. Radyoizotopların Kullanım Alanları

Düşük dozlara sahip radyoaktif ışınlar, özellikle γ ışınları kanser tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Radyoaktif ışınlar bütün hücreleri yok etmeye çalışır, ancak kanser tedavisi sırasında kanserli hücreler sağlıklı hücrelere oranla daha çabuk yok edilmektedir [2].

Radyoaktif ışınların yaydığı radyasyonlar radyasyona duyarlı olarak geliştirilen aletler tarafından kolayca tespit edilebilmektedir. Bu şekildeki radyoaktif ışınlar izleyici de denebilmektedir. İzleyici izotop maddeye fiziksel veya kimyasal işlemler uygulandığında maddede ne gibi değişikliklerin olduğu tespit etmek için kullanılabilir.

Radyoaktif izotoplar ayrıca kalp pili ve suni kalplerde de kullanılabilir. Plutonyum-238 radyoaktif izotopundan enerji alarak çalışan ilk kalp pili 1969 yılında bir köpeğe nakledilmiştir. Bu radyoaktif izotop 66 yıllık bir yarı ömre sahiptir.

Radyoaktif izotoplar aynı zamanda uydulara ve diğer uzay araçlarına yerleştirilen, ortamın ısını ve gerekli elektriği üretmek için geliştirilen nükleer reaktörler ve güneş pilleri gibi enerji kaynaklarında kullanılabilir.

2.10.5. Radyoaktif Atıklar ve Çevre Sorunları

Katı, sıvı ve gaz atıklar ve özellikle de radyoaktif atıklar doğal ortama oldukça zarar vermektedir. Şehirlerin büyümesi, tüketimin artması ve giderek artan sanayileşme ile birlikte atık miktarı da artmaktadır [2].

Radyoaktif atıklar düzenli ve yasalara uygun bir şekilde muhafaza edilmelidir.

2.11. SEZYUM HAKKINDA GENEL BİLGİLER

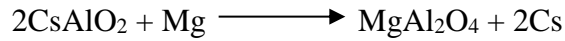
Sezyum, atom numarası 55, atom ağırlığı 132.9054, elektron düzeni [Xe] 6s¹ olan, +1 oksidasyon basamağına sahiptir ve periyodik cetvelde alkali metaller grubu içerisinde yer alır.



Şekil 2.14: Sezyum metali.

Doğada sezyum içeren minerallerden bazıları lepidolit ve polusit mineralleridir. Manitoba'daki Bernic gölü 300.000 ton civarında pollusit içermektedir ve bu pollusitin yaklaşık %20'si sezyumdur.

Kimyasal olarak sezyum elde edilebilmektedir. En yaygın yöntem sezyum şapının kalsinasyonu ile oluşan CsAlO_2 'nin magnezyum ile indirgenmesi işlemidir. Bu işlem aşağıdaki denklem ile gösterilebilir.

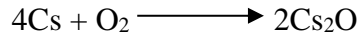


Sezyum, gümüş rengine sahip yumuşak bir metaldir. Erime noktası 28.4°C , kaynama noktası 678.7°C 'dir. 1.873 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir.

Sezyum elektronegatifliği en düşük olan elementtir. Soğuk su ile temas ettiğinde patlamaktadır. Bu patlama reaksiyonu -116°C 'deki buzla bile oluşabilmektedir.



Bu reaksiyonda meydana gelen sezyum hidroksit bilinen en kuvvetli bazdır. Sezyum oksijene karşı çok duyarlıdır ve oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda bile açık havada yanarak turuncu renkli sezyum oksit oluşturur [39].



Bu çalışmada Cs-137 izleyici izotopu kullanıldı. Bu izotopun yarılanma ömrü 30.17 yıldır. γ ışınları yaymaktadır ve bozunma enerjisi 661 keV'dur. Düşük ve yüksek enerjili piklere sahiptir.

^{137}Cs nükleer atıklardaki bileşenlerden biridir. Sezyum yüksek çözünürlüğe sahip olduğundan dolayı sulu ortamlarda kolay bir şekilde dağılabilmektedir ve bu yüksek çözünürlüğünden dolayı ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Sezyumun (Cs^+) düşük afiniteye ve yüksek maliyete sahiptir ve bundan dolayı çalışmalarda kullanımını oldukça kısıtlıdır [41].

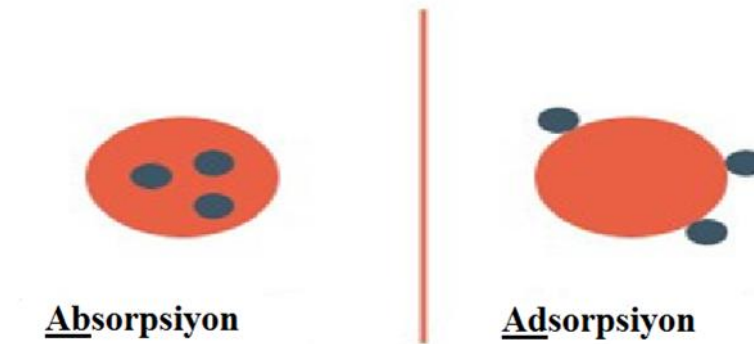
Yukarıda da ifade edildiği gibi sezyum yüksek çözünürlüğe sahip olduğundan dolayı çevredeki organizmalar ile kolay bir şekilde temas edebilmektedir. Bu şekilde radyoaktif sezyum besinler ve sular aracılığı ile vücuda girdiği zaman dokularda birikmeye başlar

ve sezyumun vücuttan temizlenmesi oldukça zor olmaktadır. Radyoaktif sezyuma bu yollarla uzun süre ve yüksek miktarlarda maruz kalmak hücrelerin yok olmasına ve kanser, genetik bozulmalar gibi çeşitli hastalıklara neden olabilmektedir [42, 43].

2.12. ADSORPSİYON

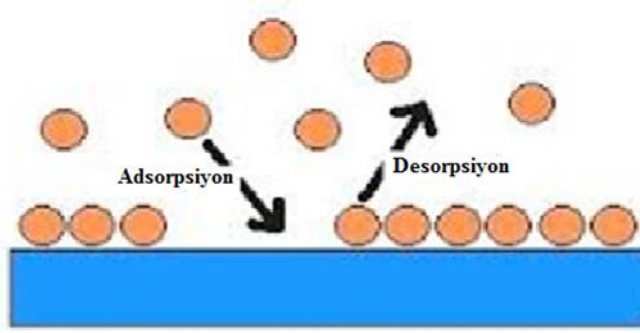
Bir katı veya sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişimine adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyon artışı olursa pozitif adsorpsiyon, konsantrasyon azalırsa negatif adsorpsiyon olarak ifade edilmektedir [2, 38].

Adsorpsiyon maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanır. Adsorbanın içinde bulunan iyonlar moleküller arası çekim kuvvetleri ile dengededir. Adsorban yüzeyindeki denkleşmemiş kuvvetler çözültideki maddeleri adsorbanın yüzeyine doğru çeker ve bu şekilde yüzeydeki denkleşmemiş kuvvetler dengelenmiş olur ve adsorpsiyon bu şekilde gerçekleşir.



Şekil 2.15: Absorpsiyon ile adsorpsiyon arasındaki fark.

Adsorpsiyon ile absorpsiyon birbirinden oldukça farklıdır. Absorpsiyonda absorplanan madde adsorbanın içine doğru yayılır. Adsorpsiyonda ise yukarıda da ifade edildiği gibi moleküllerin adsorbanın sınır yüzeyinde birikmesi ile gerçekleşmektedir [38].



Şekil 2.16: Adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları.

2.12.1. Adsorpsiyon Mekanizmaları

2.12.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe edilmiş moleküller adsorbanın yüzeyine Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona göre çok daha zayıftır. Fiziksel adsorpsiyonun seçiciliği azdır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka makromolekülerdir. Adsorpsiyon tersinir ve hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanmış moleküller yüzeyden kolay bir şekilde uzaklaştırılabilir ve bu uzaklaştırma da başka bir molekülün yerine geçmesi ile olmaktadır [38].

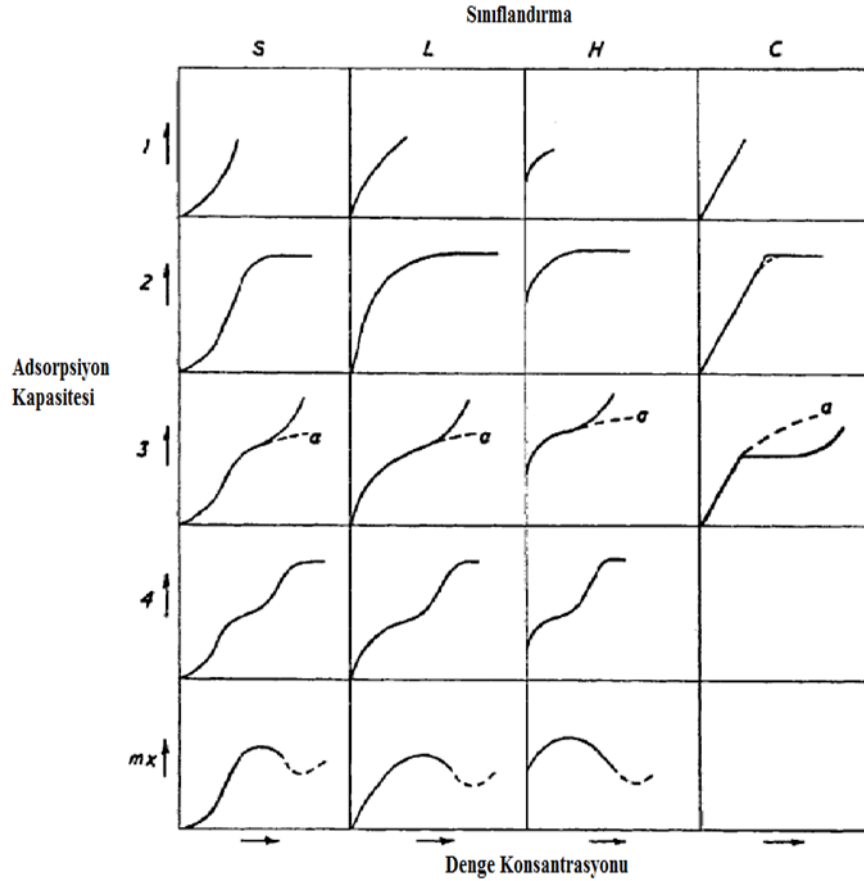
2.12.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorbe edilen moleküller ile adsorbanın yüzeyindeki moleküller ya da atomları arasında bir kimyasal reaksiyon ile meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanmış bir molekülü adsorban yüzeyinden uzaklaştırmak için çok yüksek enerji gerekmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka monomoleküler bir yapıya sahiptir. Kimyasal adsorpsiyon adsorbanın aktif merkez denilen kısımlarında gerçekleşmektedir [2, 38].

2.12.2. Adsorpsiyon Tipleri

Çözeltilerden adsorpsiyon olayında sıvı-gaz, sıvı-sıvı ve sıvı-katı olmak üzere üç çeşit ara yüzey bulunmaktadır. Saf maddeler belirli şartlar altında kullanılacak olursa adsorplanmış fazın homojen olması gerekmektedir. Ancak, adsorban olarak kullanılan

çoğu katıların heterojen olduğu bilinmektedir. Çözeltideki adsorpsiyon çalışmaları genellikle denge koşulları ve adsorpsiyon izotermi ile ilgili çalışmalardır [73].



Şekil 2.17: Adsorpsiyon izotermi tipleri [73].

Çeşitli adsorpsiyon izotermi vardır ve bunlar L-, S-, H- ve C- tipi izoterm olmak üzere dört grupta toplanabilmektedir.

L- Tipi Adsorpsiyon İzotermi: Bu izoterm Langmuir adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Bu adsorpsiyon çeşidinde başlangıç eğimi çözeltideki madde konsantrasyonu ile artmaz. Bu özellik, adsorbata yüzey aşırısı arttıkça adsorpsiyon yüzeyinin artan miktarı ve düşük konsantrasyondaki maddenin, adsorbana yüksek rölatif ilgisinden kaynaklanmaktadır. İzoterm derişim eksenine konkavdır.

S- Tipi Adsorpsiyon İzotermi: Katı çözeltilisi içerisindeki maddenin konsantrasyonu ile artan bir başlangıç eğimiyle karakterize edilmektedir. S- tipi izoterm şu şekilde meydana gelebilmektedir:

- Çözücü kuvvetli bir şekilde adsorbe edilirse,
- Adsorplanmış tabakalar içerisindeki moleküller arası çekim kuvvetleri fazla ise,
- Adsorbat monofonksiyonel ise,

Monofonksiyonel terimi ile kastedilen, bir aromatik ya da beşten fazla karbon atomu olan alifatik sistemde molekülün tek bir bağlanma noktasına sahip olmasıdır. Adsorplanan madde misel oluşturmaz. S- tipi izoterm, tercih edilmeyen bir adsorpsiyon tipidir.

H- Tipi Adsorpsiyon İzotermi: L- tipi adsorpsiyon izoterminin aşırı uç şeklidir. Çok seyreltik çözeltilerde bile adsorban ile adsorbat arasında çok yüksek etkileşim bulunmaktadır. Bu izoterm tipinde, başlangıç eğimi çok büyüktür. Adsorplanan madde ile katı faz arasındaki yüksek etkileşim, aralarındaki spesifik etkileşim veya adsorpsiyon sistemine katkıda bulunan Van der Waals etkileşimleri ile oluşmaktadır.

C- Tipi Adsorpsiyon İzotermi: Mümkün olan maksimum adsorpsiyona ulaşana kadar, katı çözeltilisinde madde konsantrasyonundan bağımsız ve sabit kalan eğim ile karakterize edilebilmektedir. Bu tip izoterm, maddenin ara yüzey ile dışındaki çözelti arasında sabit dağılımı ile veya adsorbatın yüzey fazlarının artışı ile adsorpsiyon yüzeyinin orantılı olarak artmasından elde edilmektedir.



Şekil 2.18: Adsorpsiyon için karakteristik izoterm şekli.

2.12.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir.

2.12.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi adsorplanmış moleküllerin birbiriyle etkileşim içinde olduğu heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için kullanılmaktadır ve adsorplanan madde miktarı konsantrasyon ile sonsuza kadar artmaktadır [44].

Freundlich adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [45, 46].

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.11)$$

$$\log(q_e) = \frac{1}{n} \cdot \log(C_e) + \log(K_F) \quad (2.12)$$

Burada;

K_F : Adsorptif bağ şiddeti ile ilgili Freundlich izoterm sabiti $[(\text{mol/g}) (\text{L/mol})^{1/n}]$

$1/n$: Yüzey heterojenliği ile ilgili adsorpsiyon yoğunluk faktörü

C_e : Dengedeki madde konsantrasyonu (mol/L)

q_e : Adsorbanın dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)

Burada $\log(C_e)$ ile $\log(q_e)$ arasında çizilen grafiğin eğiminden $1/n$ sabiti ve kesme noktasından da K_F sabiti bulunabilmektedir.

“n” değeri 1-10 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir [47].

2.12.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi adsorplanmış moleküllerin birbirleri ile etkileşimde olmadığı homojen yüzeylerde meydana gelen tek tabakalı adsorpsiyonlar için kullanılmaktadır [44].

Langmuir izotermi şu varsayımları kabul etmektedir [2, 38];

- Yüzeyde tek tabakalı bir adsorpsiyon gerçekleşmektedir.
- Belirli bir zamanda adsorplanan madde miktarı, desorplanan madde miktarına eşittir.
- Yüzey adsorpsiyonun gerçekleşebileceği aktif kısımlar içermektedir.
- Başlangıçta adsorpsiyon hızlı bir şekilde gerçekleştiği için adsorplanan moleküllerin sayısının artar ve belirli bir sürenin sonunda dengeye ulaşır ve böylece adsorpsiyon hızı azalır.

Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilebilir [45, 47, 48].

$$\frac{1}{q_e} = \left[\frac{1}{(q_m \cdot K_L)} \right] \cdot \left[\frac{1}{C_e} \right] + \left[\frac{1}{q_m} \right] \quad (2.13)$$

Burada;

C_e : Dengedeki madde konsantrasyonu (mol/L)

q_e : Adsorbanın dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)

q_m : Adsorban tarafından adsorplanan maksimum madde miktarı (mol/g)

K_L : Adsorpsiyon serbest enerjisi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti

Burada $1/C_e$ ile $1/q_e$ arasında grafik çizildiğinde grafiğin eğiminden K_L ve q_m değerleri hesaplanabilmektedir.

Langmuir izotermi için, R_L , boyutsuz ayırım faktörü izotermin elverişli olup olmadığını belirlemek için kullanılır ve aşağıdaki eşitlik ile gösterilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_o} \quad (2.14)$$

Burada; C_o , başlangıç madde konsantrasyonu (mol/L); K_L , Langmuir sabitidir. Burada;

- $R_L > 1$ ise; elverişsiz
- $R_L = 1$ ise; doğrusal
- $0 < R_L < 1$ ise; elverişli
- $R_L < 0$ ise; irreversible (tersinmez)

2.12.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi

D-R izoterm modeli adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olduğunu belirlemek için kullanılmaktadır. D-R eşitliğinin doğrusal şekli aşağıdaki gibidir [44, 49,74].

$$q_e = q_D \cdot e^{-K_{DR}\varepsilon^2} \quad (2.15)$$

$$\ln q_e = \ln q_D - K_{DR}\varepsilon^2 \quad (2.16)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.17)$$

Burada;

q_D : Teorik doygunluk (adsorpsiyon) kapasitesi

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mol/g)

C_e : Dengedeki madde konsantrasyonu (mol/L)

ϵ : Polanyi potansiyeli

K_{DR} : Adsorbat molekülü başına temel adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabit

R : Evrensel gaz sabiti (8.314 J/molK)

T : Mutlak sıcaklık (K)

Burada; ϵ^2 ile $\ln(q_e)$ arasında grafik çizildiği zaman lineer bir çizgi verir ve bu lineer çizginin eğiminden K_{DR} ve kesim noktasından da q_D hesaplanabilmektedir.

D-R model için K_{DR} değeri adsorpsiyon serbest enerjisini E (kJ/mol) verir.

$$E = \frac{1}{(2 \cdot K_{DR})^{1/2}} \quad (2.18)$$

Burada $E = 8-16$ kJ/mol arasında ise kimyasal adsorpsiyon, $E < 8$ kJ/mol ise fiziksel adsorpsiyon gerçekleşmektedir.

2.12.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Gözenekli adsorbanlarda adsorpsiyon üç aşamada meydana gelmektedir. İlk aşama, çözelti içindeki toplu geçiştir, bu karıştırma nedeniyle hızlıdır. İkinci aşama, adsorbatın varsayılan bir film tabakasından difüzyonunu içeren film geçiştir. Üçüncü aşama ise adsorbat molekülleri adsorbanın gözeneklerinde difüzyon yoluyla gözenek hacmine göre ve gözenekli yüzey boyunca aktif adsorpsiyon bölgesine dağılmasıdır.

Adsorbatın çözelti içindeki geçişi genellikle çok hızlıdır. Bu nedenle genel adsorpsiyon hızına etkisi yok denecek kadar küçük olmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği analizleri en uygun hız eşitliğini ve hız sabitlerini belirlemek için yapılmaktadır [50-54].

Birinci derece adsorpsiyon için hız denklemi aşağıda verilmiştir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2.19)$$

Bu denklemin doğrusal formu şu şekildedir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (2.20)$$

Burada;

q_e : Denge de adsorplanan madde miktarı (mol/g)

q_t : Belirli bir t zamanında adsorplanan madde miktarı (mol/g)

k_1 : Birinci derece adsorpsiyon denge hız sabiti (dk^{-1})

t ile $\ln(q_e - q_t)$ arasında grafik çizildiğinde eğim k_1 birinci derece hız sabitini, kesim noktası ise $\ln(q_e)$ 'yi vermektedir.

İkinci derece kinetik denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (2.21)$$

Burada; q_t ve q_e , sırasıyla belirli bir t zamanında ve dengedeki adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarlarıdır (mol/g); k_2 , adsorpsiyon için ikinci derece hız sabitidir (g/mol.dk). Bu eşitliğin doğrusal hali aşağıdaki gibidir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.22)$$

t ile t/q_t arasında çizilen grafiğin eğiminden $1/q_e$ ve kesim noktasından da $1/k_2 q_e^2$ bulunur.

2.12.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Gibbs fonksiyonu, tersinir bir reaksiyonda ısının hangi oranda işe dönüştüğünü vermektedir. Gibbs serbest enerji değişimi aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (2.23)$$

Bu bağıntı bir reaksiyonun kendiliğinden oluşup oluşmadığını göstermektedir. Entalpi, sabit basınçtaki bütün olaylarda iç enerji ve sistemle çevresi arasındaki işi açıklayan bir fonksiyondur. Entropi ise evrenin iş yapma yeteneğindeki değişikliğin bir ölçüsüdür.

Dengede entropi değişimi sıfır olmaktadır. Bu durumda;

$$\Delta G^o = -RT \ln K_D \quad (2.24)$$

Burada;

T: Mutlak sıcaklık (K)

R: Gaz sabiti (kJ/molK)

K_D : Denge sabiti

Her iki denklem de eşitlenirse;

$$-RT \ln K_D = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.25)$$

$$\ln(K_D) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.26)$$

1/T ile $\ln(K_D)$ arasında grafik çizildiği zaman elde edilen doğrunun eğiminden ΔH° ve kesim noktasından da ΔS° değerleri hesaplanabilmektedir [55-58].

2.12.6. Dağılım Katsayısı

Dağılım katsayısı aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$K_D = \frac{C_o - C_e}{C_e} x \frac{V}{m} \quad (2.27)$$

ya da

$$K_D = \frac{A_o - A}{A} x \frac{V}{m} \quad (2.28)$$

Burada;

C_o : Başlangıç konsantrasyonu (mol/L)

C_e : Denge konsantrasyonu (mol/L)

V: Çözelti hacmi (L)

m: Adsorban miktarı (g)

A_o : Standart aktivite

A: Örnek aktivitesi

Adsorpsiyonda dağılım katsayısı ifadesi, çözeltideki denge sabiti olarak da ifade edilebilmektedir [59, 60].

2.12.7. Adsorplayıcı Maddeler (Adsorbanlar)

Radyoaktif maddelerin ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında en kullanışlı yöntemlerden biri adsorpsiyondur. Bu yöntemin ucuz olması ve kolay bir şekilde uygulanabilmesi gibi avantajları bulunmaktadır. Adsorpsiyon işlemi için ağaç ve meyve kabukları, toprak çeşitleri, kemik tozları, aktif kömür, hidroksiapatit gibi çeşitli adsorbanlar kullanılabilir [61].

2.13. SEZYUM ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Adsorban olarak nikel hekzasiyanoferrat ile modifiye edilmiş ceviz kabukları kullanılarak sulu ortamdan sezyumun adsorpsiyonu incelenmiştir. Denge adsorpsiyon kapasitesi 0.5 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetik verileri incelenmiş ve adsorpsiyonun en iyi şekilde ikinci derece kinetik modele uyduğu saptanmıştır. Adsorpsiyon izoterm modelleri incelenmiş ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelinin sezyumun adsorpsiyonu için elverişli olduğu bulunmuştur. Termodinamik veriler incelenmiş ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği ve endotermik olduğu belirlenmiştir [63].

Metal iyonlarının adsorpsiyonu için nano yapıda α -MnO₂ örnekleri kullanılmıştır. Sonuçlar, sulu çözeltilerden Cs⁺, Co²⁺ ve Pb²⁺ uzaklaştırılması için α -MnO₂ iyi bir

adsorban olduğunu göstermiştir ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 72.5, 25.5 ve 233 mg/g olarak bulunmuştur. α -MnO₂, Pb²⁺ için yüksek afiniteye sahiptir, fakat sodyum iyonlarının varlığında ve geniş pH aralığında Cs⁺ ve Co²⁺ adsorpsiyonunda etkili olmuştur. Adsorpsiyon izotermleri ile uyumlu olduğu görülmüştür [64].

Adsorban olarak trietilen-tetraamin ile modifiye edilmiş manyetik kitosan kullanılarak sulu ortamdan toryum iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Toryum iyonunun adsorpsiyonu için optimum şartlar pH 4.0 ve adsorpsiyonun dengeye gelme süresi de 60 dk olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetik verileri incelenmiş ve adsorpsiyonun en iyi şekilde ikinci derece kinetik modele uyduğu görülmüştür. FT-IR analizi yapılarak yapıdaki amin ve hidroksil gruplarının aktif kısımlar olduğu saptanmıştır. Adsorpsiyon izoterm modelleri incelenmiş ve Langmuir izoterm modelin elverişli olduğu saptanmıştır. Termodinamik veriler incelenmiş ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği ve endotermik olduğu görülmüştür [65].

Adsorban olarak dietilentriamin fonksiyonel grupları içeren manyetik kitosan reçine kullanılarak uranyumun adsorpsiyonu incelenmiştir. Temas süresi arttıkça uranyumun adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı ve 120 dakikada adsorpsiyonun dengeye ulaştığı görülmüştür. Adsorpsiyon pH 3.5 değerinde maksimum değere ulaşmıştır. Adsorpsiyon izoterm verileri incelenmiş ve en iyi şekilde Sips izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Kinetik veriler incelenmiş ve buradan en iyi şekilde ikinci derece kinetik modele uyduğu saptanmıştır [66].

Çapraz bağlayıcı olarak epiklorhidrin kullanılarak hazırlanan çapraz bağlı manyetik kitosan adsorbanlar hazırlanmıştır. Bu adsorban kullanılarak uranyumun adsorpsiyonu incelenmiştir. Çapraz bağlı manyetik kitosan üzerine uranyumun adsorpsiyonu için optimum şartlar pH 5 ve adsorpsiyonun dengeye gelme süresi 120 dk olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon izoterm modelleri incelenmiş ve en elverişli modelin Langmuir izoterm modeli olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetik verileri incelenmiş ve en iyi şekilde ikinci derece eşitliğe uyduğu saptanmıştır. Çapraz bağlı manyetik kitosan üzerine uranyumun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 161.3 mg/g olarak hesaplanmıştır [67].

Adsorban olarak alanin ve serin ile modifiye edilmiş manyetik kitosan nanoparçacıklar hazırlanmıştır. Manyetik parçacıkların kristal boyutu 11-13 nm olarak ölçülmüştür. Adsorbanın uranil adsorpsiyonu pH 3.6'da en iyi sonucu vermiştir. Adsorpsiyon izoterm modelleri incelenmiş ve Langmuir izoterm modelinin elverişli olduğu bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri alanin ile modifiye edilmiş adsorban için 85 mg U/g, serin ile modifiye edilmiş adsorban için 116 mg U/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik veriler incelendiğinde en iyi şekilde ikinci derece kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Termodinamik veriler incelenmiş ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği ve ekzotermik olduğu belirlenmiştir [49].

Adsorban olarak manyetit kullanılarak sezyum, baryum ve europyum iyonlarının adsorpsiyonu analiz edilmiştir. Adsorpsiyon batch metoda göre yürütülmüştür. Bu çalışmada silika gibi safsızlıkların sezyumun adsorpsiyonunu önemli bir şekilde etkileyebildiği saptanmıştır. Bu çalışmada baryum ve europyum iyonlarının manyetit üzerinde iyi bir şekilde adsorbe olduğu saptanmıştır [68].

Potasyum titanyum silikat-kalsiyum aljinat bileşiminde boncuk halindeki adsorbanlar sulu ortamdan rubidyum ve sezyum iyonlarının adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri rubidyum ve sezyum için 1.55 ve 1.47 mmol/g olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada, sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir [69].

Hidroksiapatit minerali içeren hayvan kemikleri Sr^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için adsorban olarak kullanılmıştır. Stronsiyum'un adsorpsiyonunda iyon değişimi yöntemi kullanılmıştır. Adsorpsiyon izoterm modelleri incelenmiş ve buradan Freundlich izoterm modelinin Langmuir izoterm modele kıyasla daha iyi sonuç verdiği saptanmıştır. Adsorpsiyon kinetikleri de incelenmiş ve ikinci derece kinetik modelin en iyi şekilde sonuç verdiği saptanmıştır [70].

Fosfat ile modifiye edilmiş montmorillonat sulu ortamdan kobalt, stronsiyum ve sezyum iyonlarının adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılmıştır. Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm modelleri incelenmiştir. Adsorpsiyonun en iyi şekilde Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu saptanmıştır. Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırası sezyum > kobalt > stronsiyum şeklindedir. Dubinin-Radushkevich izoterm modelinden enerji değeri $E < 8$

kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir. Ancak, sezyum iyonu için kimyasal adsorpsiyonun gerekleştiiği saptanmıştır [71].

Çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehit kullanılarak çapraz bağlı manyetik kitosan boncuklar hazırlanmış ve bu boncuklar sulu ortamdan sezyum iyonunun adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Bu alışmada; Langmuir, Freundlich, Tempkin, Redlich-Peterson ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri incelenmiştir. Langmuir adsorpsiyon izoterminden maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 3.86 mg/g olduğu saptanmıştır. Adsorpsiyonun izoterm modellerinden Freundlich adsorpsiyon izoterm modeline en iyi şekilde uyduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada, çapraz bağlı manyetik kitosanın sezyumun adsorpsiyonu için elverişli bir adsorban olduğu yapılan incelemelerden görölmüştür [44].

Boncuk şeklindeki adsorbanlar sulu ortamdan rubidyum ve sezyum iyonlarının adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Rubidyum ve sezyum iyonlarının adsorban üzerine adsorpsiyon hızının fazla olduğu ve adsorpsiyonun sıcaklık arttıkça daha iyi bir şekilde meydana geldiği görölmüştür. Rubidyum ve sezyum iyonlarının adsorpsiyon aktivasyon enerjileri 42.5-62.5 kJ/mol ve 19.0-31.0 kJ/mol olarak bulunmuştur. pH 3.5-4.5 değerlerinde dengedeki adsorpsiyon miktarının maksimuma ulaştığı görölmüştür [72].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

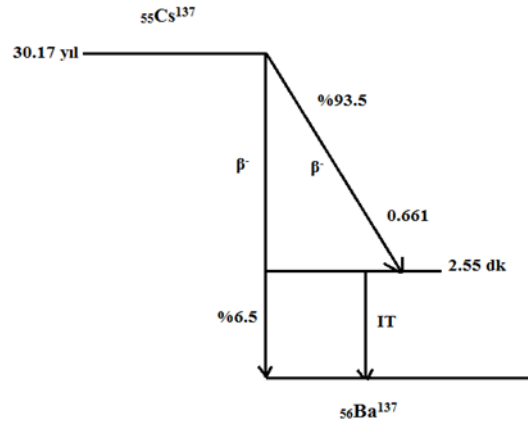
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Formülü	Markası	Genel Özellikler
Kitosan	$(C_6H_{11}O_4N)_n$	Sigma	Asetilasyon derecesi: %77
Sezyum Klorür	CsCl	Merck	Molekül ağırlığı: 166.35 g/mol
Sodyum Hidroksit	NaOH	Merck	%30'luk sulu çözelti
Hidroklorik Asit	HCl	Merck	0.22 M sulu çözelti
Glutaraldehit	$C_5H_8O_2$	Merck	0.3 M sulu çözelti
Asetik Asit	CH_3COOH	Merck	%2'lik sulu çözelti
Etil Asetat	$C_4H_8O_2$	Merck	%99.5'lik sulu çözelti
Demir (II) Klorür	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	Merck	Toz halinde
Demir (III) Klorür	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Merck	Toz halinde

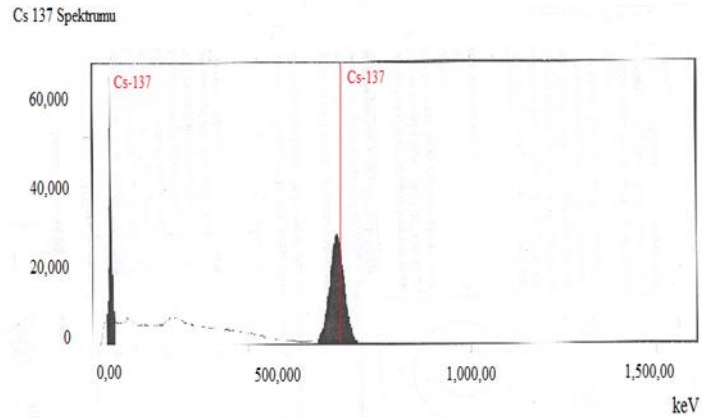
3.2. KULLANILAN RADYOİZOTOP

^{137}Cs - yarılanma ömrü 30.17 yıl, γ ışını yayar ve bozunma enerjisi 662 keV' dur.

(Standart aktivitesi 185 MBq olup, Amersham International Ltd. den temin edilmiştir.)



Şekil 3.1: Sezyumun bozunma şeması.



Şekil 3.2: Gama sayıcısından elde edilen sezyum spektrumu.

3.3. KULLANILAN EKİPMANLAR

3.3.1. Mekanik Karıştırıcı

Filmlerin ve boncukların sentezlenmesi amacıyla Holdolph Instruments D-91126 Schwabach Type-RZR 1 marka mekanik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 3.3: Mekanik karıştırıcı.

3.3.2. Manyetik Karıştırıcı

Filmlerin ve boncukların sentezlenmesi amacıyla WiseStir Feedback Control Digital Timer Function marka ısı ayarlı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 3.4: Isı ayarlı manyetik karıştırıcı.

3.3.3. Santrifüj

Deneyleerde Janetzki T 32 A marka santrifüj cihazı kullanılmıştır.



şekil 3.5: Santrifüj cihazı.

3.3.4. Etüv

Deneyleerde max. 220°C'ye kadar ayarlanabilen etüv kullanılmıştır.



şekil 3.6: Etüv.

3.3.5. Hassas Terazi

Deneyleerde tartım işlemlerinin yapılabilmesi için Radwag AS 220/C/2 marka hassas terazi kullanılmıştır.



şekil 3.7: Hassas terazi.

3.3.6. Termostatlı alkalayıcı

Deneyleerde alkalama işlemleri için GFL 1083 marka termostatlı çalkalayıcı kullanılmıştır.



şekil 3.8: Termostatlı alkalayıcı.

3.3.7. Laboratuvar Malzemeleri

Deneysel çalışmalarda cam malzemeler, mikro pipet, havan, özel test tüpleri gibi laboratuvar araç ve gereçleri de kullanılmıştır.



Şekil 3.9: Deneyde kullanılan laboratuvar malzemeleri.

3.4. ANALİZ CİHAZLARI

3.4.1. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR)

Çalışmalarda kullanılan adsorbanların adsorpsiyon öncesi ve sonrası analizleri Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10: FTIR spektroskopisi cihazı.

3.4.3. X-Işını Kırınım Cihazı (XRD)

Deneysel çalışmalarda kullanılan adsorbanların yapısal karakterizasyonu X-ışını kırınım cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.11: XRD cihazı.

3.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi Cihazı (SEM-EDS)

Deneyde kullanılan adsorbanların analizleri taramalı elektron mikroskobu-X ışını spektroskopisi cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.12: SEM-EDS cihazı.

3.4.4. Gama Sayıcısı

Deneyde sezyumun yayınladığı gama ışınlarını saymak için MoI-Image marka gama sayıcısı kullanılmıştır.



Şekil 3.13: Gama sayıcısı.

3.5. ADSORBANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Kuzu uyluk kemikleri saf su ile kaynatılarak yağ ve proteinler uzaklaştırılarak temizleme işlemi yapıldı ve daha sonra etüvde 105°C' de 24 saat kurutuldu. Kurutulan kemikler maksimum yüzey alanı elde etmek amacıyla 40µ altı partikül boyutuna öğütüldü.

Genel olarak hayvan kemiklerinde olduğu gibi kuzu kemiği de %70-76 hidroksiapatit ($[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$), %9-11 karbon ve %7-9 kalsiyum karbonat içeriğine sahiptir [62].

Bu çalışmada kuzu uyluk kemiği toz haline getirilerek ve kitosan polimeri ile kompozit oluşturularak adsorban olarak kullanıldı.

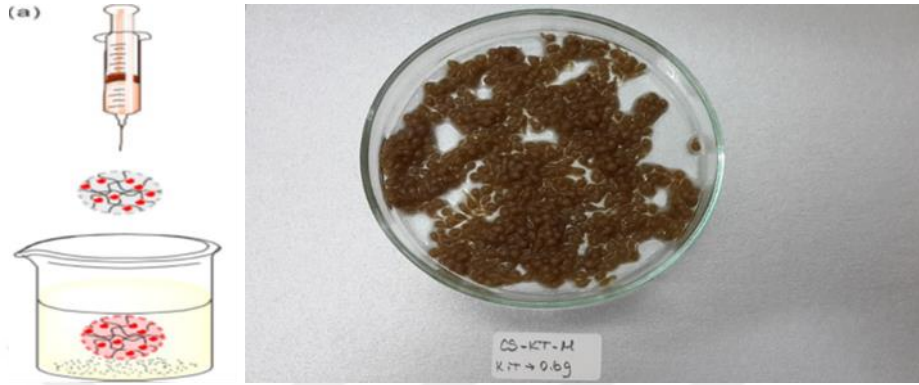


Şekil 3.14: Kuzu uyluk kemiği (kaynatma ve temizleme işlemi öncesi ve sonrası).

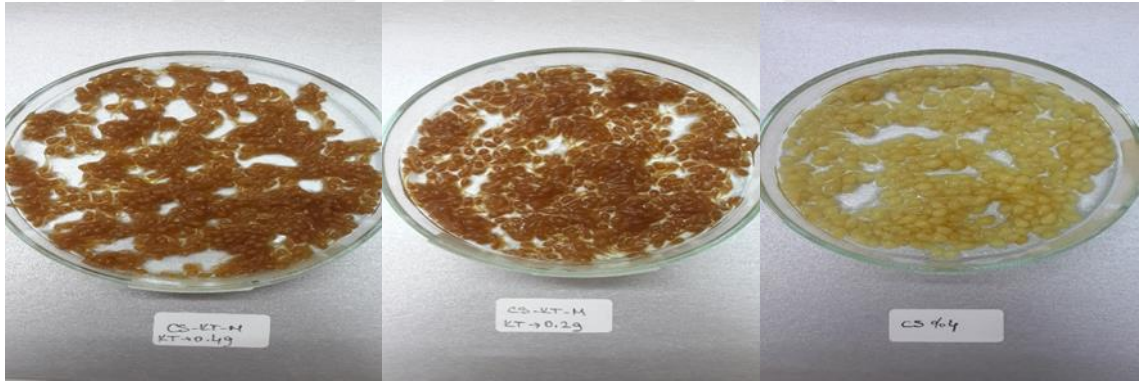
0.5 g (%2' lik) kitosan üzerine 25 ml %2' lik asetik asit ilave edildi ve manyetik karıştırıcıda yaklaşık 1 saat süre ile 1000 rpm devirde karıştırıldı ve homojen karışım elde edildi. Elde edilen bu homojen karışım üzerine 0.1 gram kemik tozu ilave edildi ve tekrar manyetik karıştırıcıda aynı devirde yarım saat karıştırıldı. Elde edilen homojen karışım petri kabına dökülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Bu şekilde film halinde kitosan + kemik tozu elde edilmiştir. Bu film oluşturma işlemi 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 ve 0.6 gram kemik tozu miktarları için de yapılmıştır.

1 g kitosan (%4' lük) üzerine 25 ml %2' lik asetik asit çözeltisi ilave edildi ve manyetik karıştırıcıda 1000 rpm devirde yaklaşık 1 saat süre ile karıştırıldı. Elde edilen homojen karışım üzerine 0.4 gram kemik tozu ilave edildi ve aynı şekilde 1000 rpm devirde yaklaşık yarım saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen homojen karışım içerisine $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzları belirli miktarlarda ilave edildi (%3' lük Fe_3O_4 oluşacak şekilde) ve mekanik karıştırıcıda yaklaşık yarım saat karıştırıldı. Daha sonra 7.5 ml etil asetat içeren %30' luk NaOH çözeltisi (koagülasyon ortamı olarak) hazırlandı. Daha önce hazırlanan kitosan + kemik tozu + Fe_3O_4 karışımı, mekanik karıştırıcıda 10. devirde 3 saat boyunca karıştırılarak hazırlana NaOH çözeltisi içerisine 5 ml' lik enjektör yardımı ile damlatılarak boncuk oluşumu sağlandı. Elde edilen boncuklar NaOH çözeltisinde çıkarıldı ve bol destile su ile nötral pH' a kadar yıkandı. Daha sonra boncuklar çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirmek amacı ile 0.3M asitli glutaraldehit çözeltisi içerisine kondu ve beklemeye alındı. Daha sonra boncuklar bu çözeltiden çıkarıldı ve oda sıcaklığında tüm suyunu kaybedene kadar kurumaya bırakıldı. Boncuklar daha sonra adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere 40μ altı partikül

boyutuna öğütüldü. Bu boncuk oluşturma işlemi 0.2 gram ve 0.6 gram kemik tozu miktarları için de yapılmıştır.



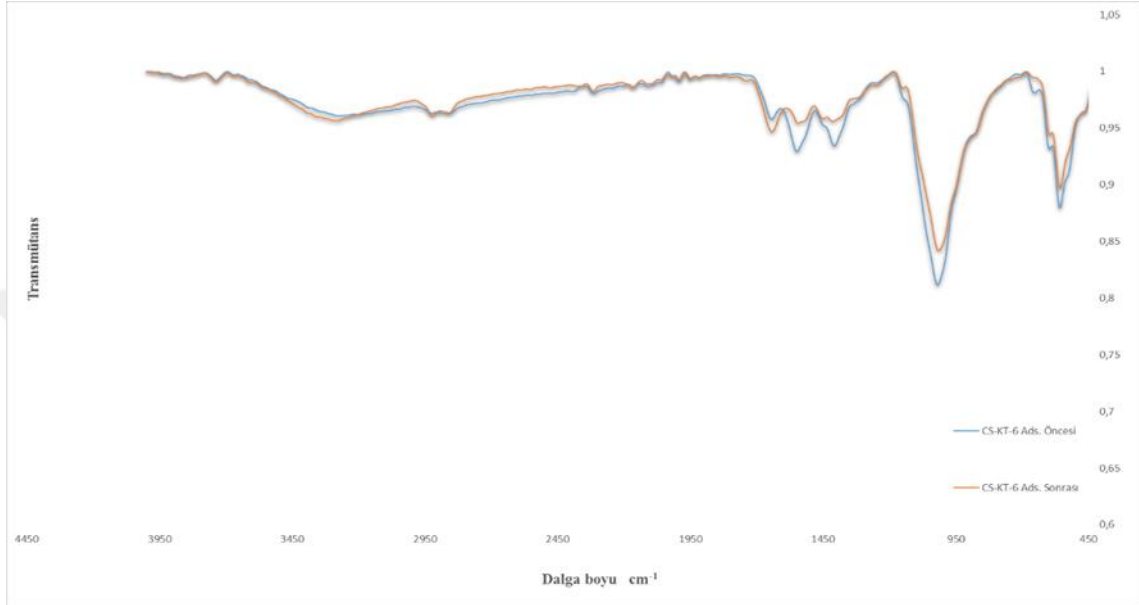
Şekil 3.15: Enjektör ile damlatılarak boncuk oluşumu (yaklaşık 4-5cm mesafeden damlatılmıştır) ve kitosan + Fe_3O_4 + 0.6 g kemik tozu içeren boncuk.



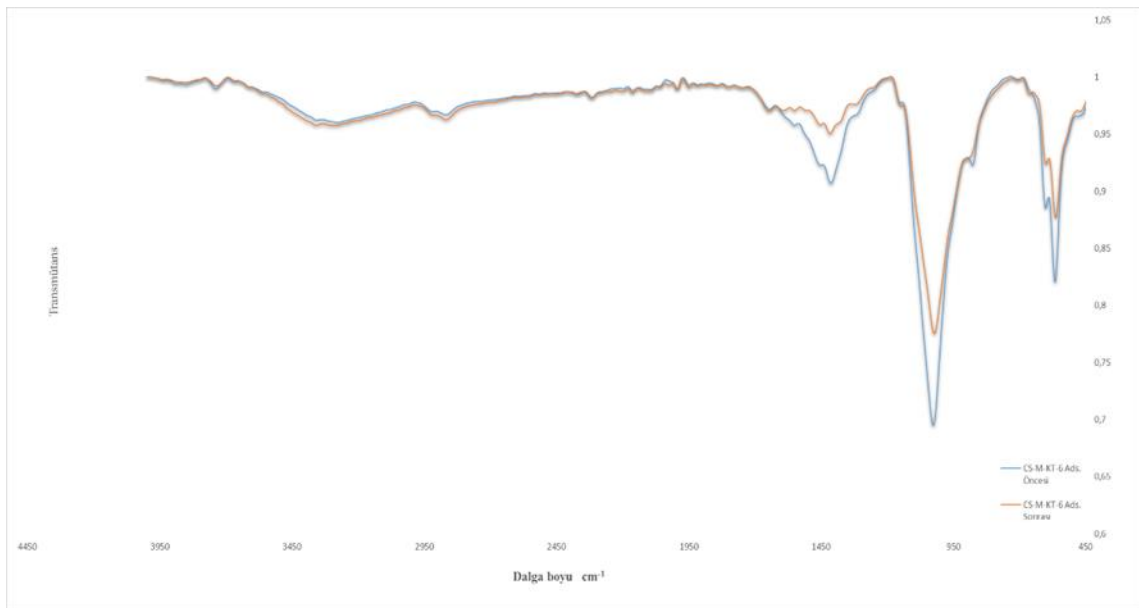
Şekil 3.16: Kitosan + Fe_3O_4 + 0.4 g kemik tozu içeren boncuk, kitosan + Fe_3O_4 + 0.2 g kemik tozu içeren boncuk ve saf kitosan boncuk.

1 g kitosan (%4' lük) üzerine 25 ml %2' lik asetik asit çözeltisi ilave edilmiştir ve manyetik karıştırıcıda 1000 rpm devirde yaklaşık 1 saat boyunca karıştırılmıştır. 7.5 ml etil asetat içeren %30' luk NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra manyetik karıştırıcıda 1000 rpm' de karıştırılarak elde edilen kitosan jeli 5 ml' lik enjektör yardımı ile NaOH çözeltisi içerisine damlatılarak boncuk oluşumu sağlanmıştır. Elde edilen boncuklar NaOH çözeltisinden çıkarıldı ve bol destile su ile nötral pH' a kadar yıkandı. Daha sonra boncuklar 0.3M asitli glutaraldehit çözeltisine çapraz bağlanma için kondu

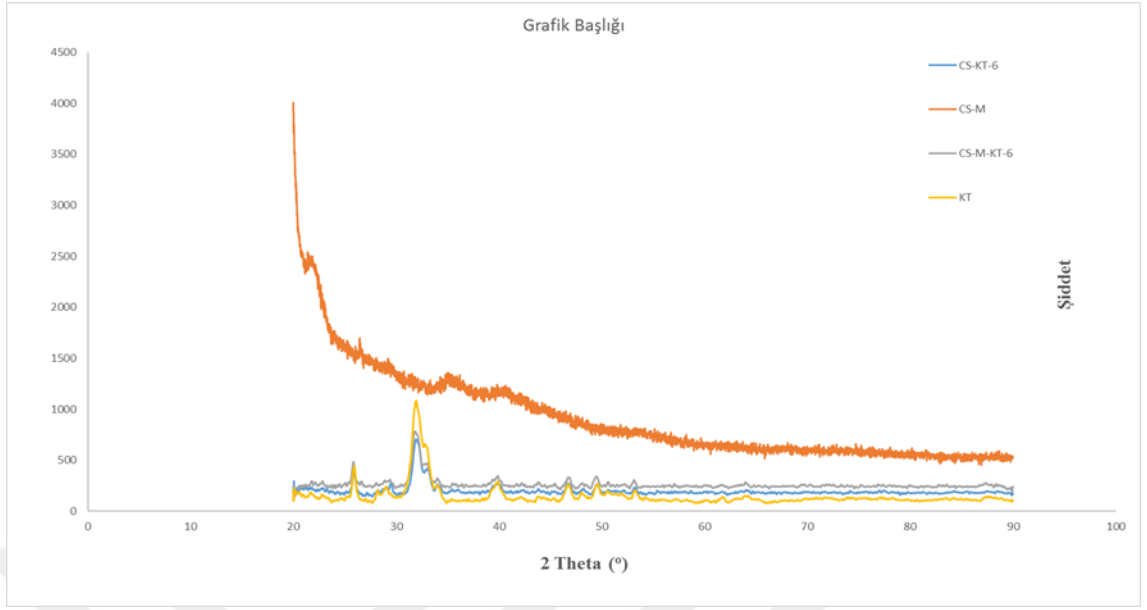
ve beklemeye alındı. Boncuklar daha sonra çözeltiden çıkarıldı ve oda sıcaklığında tüm suyunu kaybedene kadar kurumaya bırakıldı. Kuruyan boncuklar adsorpsiyon denemelerinde kullanmak üzere 40μ altı partikül boyutuna öğütüldü.



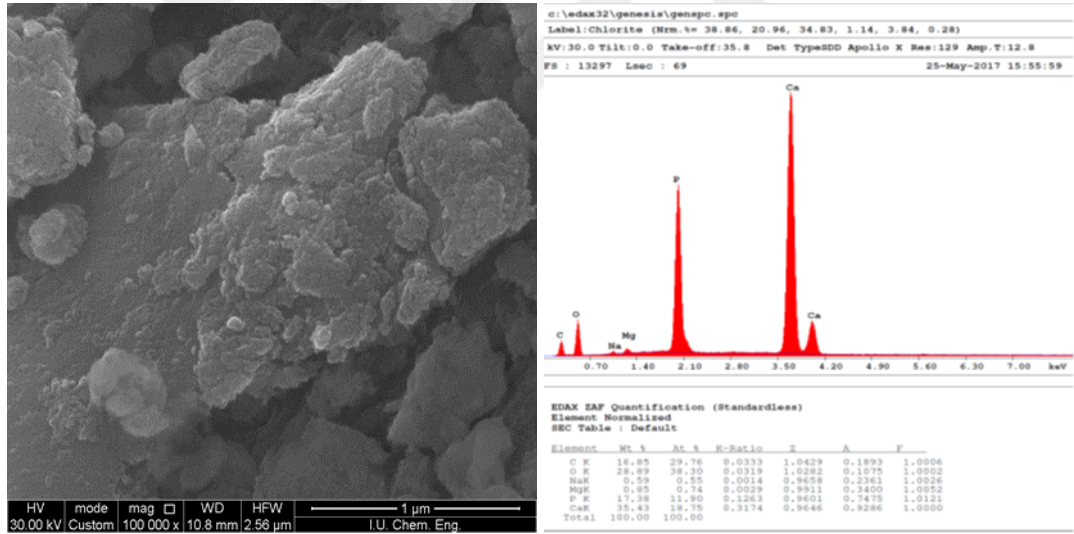
Şekil 3.17: CS-KT-6 örneği için adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.



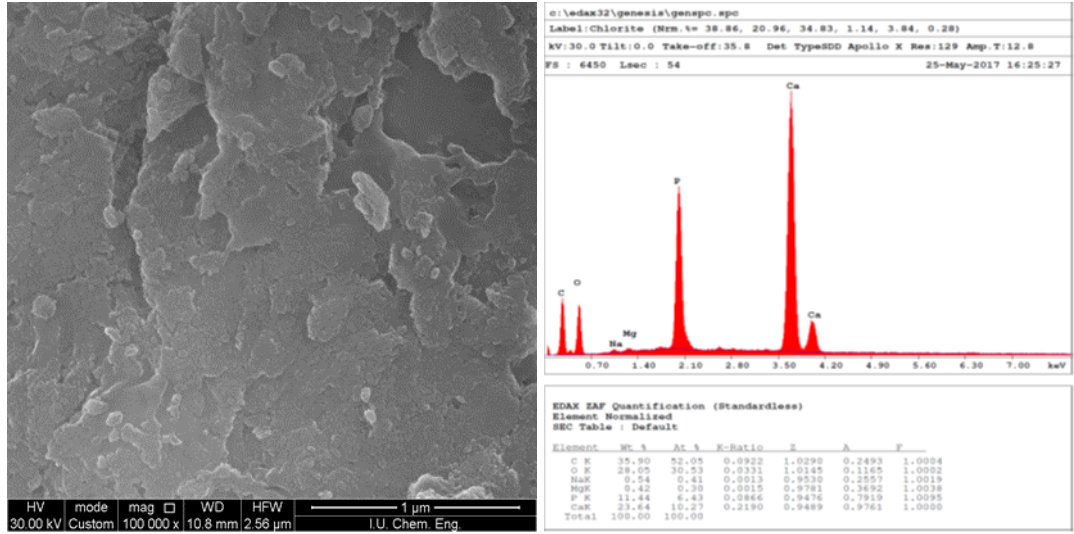
Şekil 3.18: CS-M-KT-6 örneği için adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.



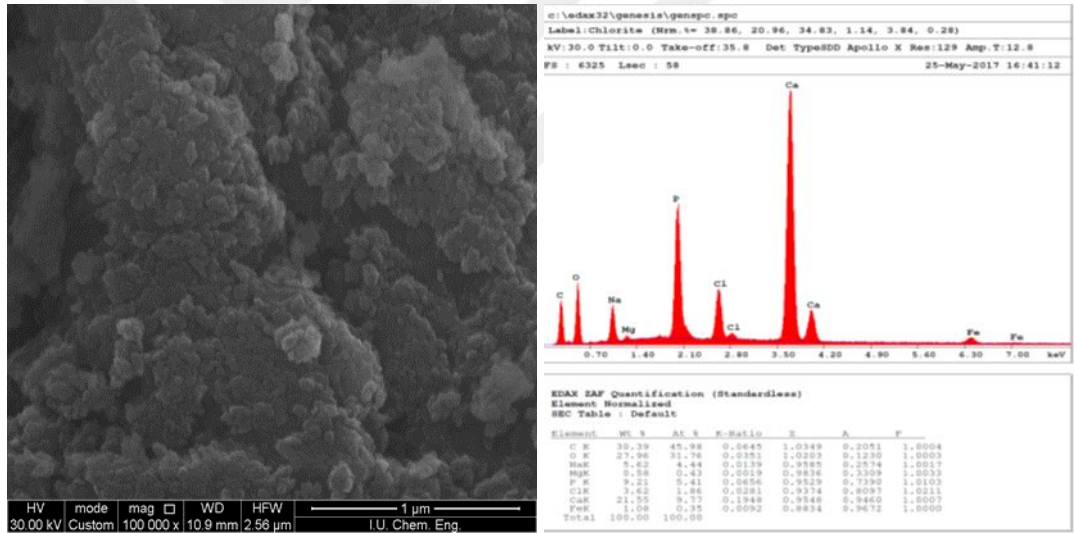
Şekil 3.19: Farklı örnekler için XRD spektrumları.



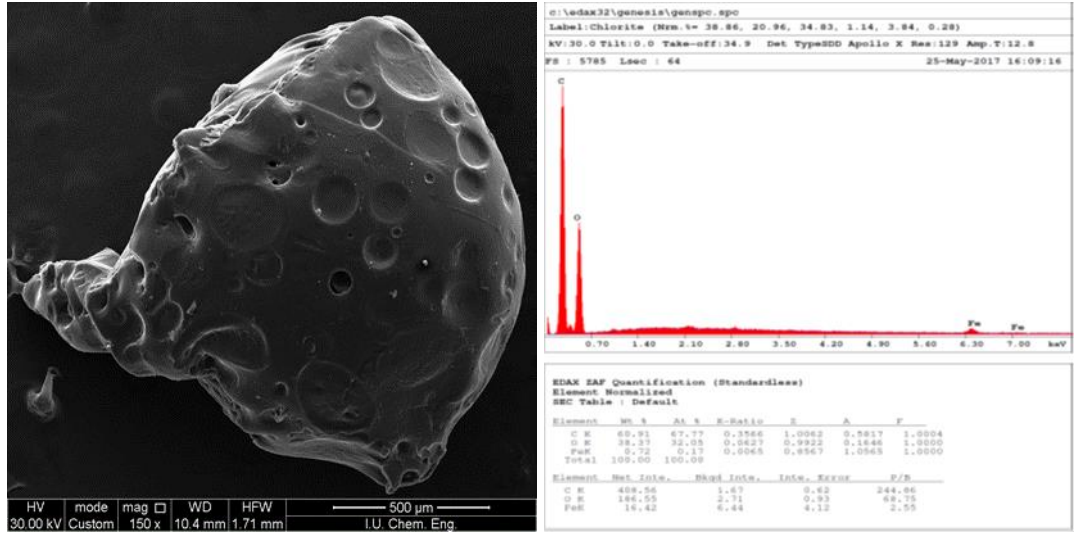
Şekil 3.20: Kemik tozu için SEM-EDS görüntüleri.



Şekil 3.21: CS-KT-6 örneği için SEM-EDS görüntüleri.



Şekil 3.22: CS-M-KT-6 örneği için SEM-EDS görüntüleri.



Şekil 3.23: CS-M örneği için SEM-EDS görüntüleri.

3.6. DENEYİN YAPILIŞI

Sezyum klorür çözeltisinin başlangıç konsantrasyonları (1×10^{-2} , 5×10^{-3} , 1×10^{-3} , 5×10^{-4} , 2×10^{-4} , 1×10^{-4} , 5×10^{-5} M) olarak hazırlandı. Bu çözeltilere aktivitesi 3000-4000 sayım/dakika olan izleyici ^{137}Cs izotopu ilave edildi. 0.01 gram olarak tartılan iki farklı adsorban örnekleri üzerine 3 mL sezyum çözeltisi ilave edilerek pH 5.18-5.25 aralığında 25°C ve 50°C olarak iki farklı sıcaklıkta 3 dakika ile 48 saat arasında farklı sürelerde termostatlı-çalkalayıcı su banyosunda çalkalandı. Daha sonra örnekler santrifüj cihazında 10 dakika santrifüjlendi. Sezyumun adsorpsiyonunu tayin etmek için sıvıdan 1 mL alınarak sayım yapmak için özel tüplere konuldu. Sezyumun adsorpsiyon miktarını hesaplayabilmek için örnekler gama sayıcısında 10 dakika boyunca sayıldı.

Bu ölçümlerde % adsorpsiyon miktarı şu şekilde hesaplandı:

$$\% A = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;

A_0 : Standart çözeltinin dakikadaki sayım sayısı

A: Adsorpsiyondan sonra ölçülen çözeltinin dakikadaki sayım sayısı

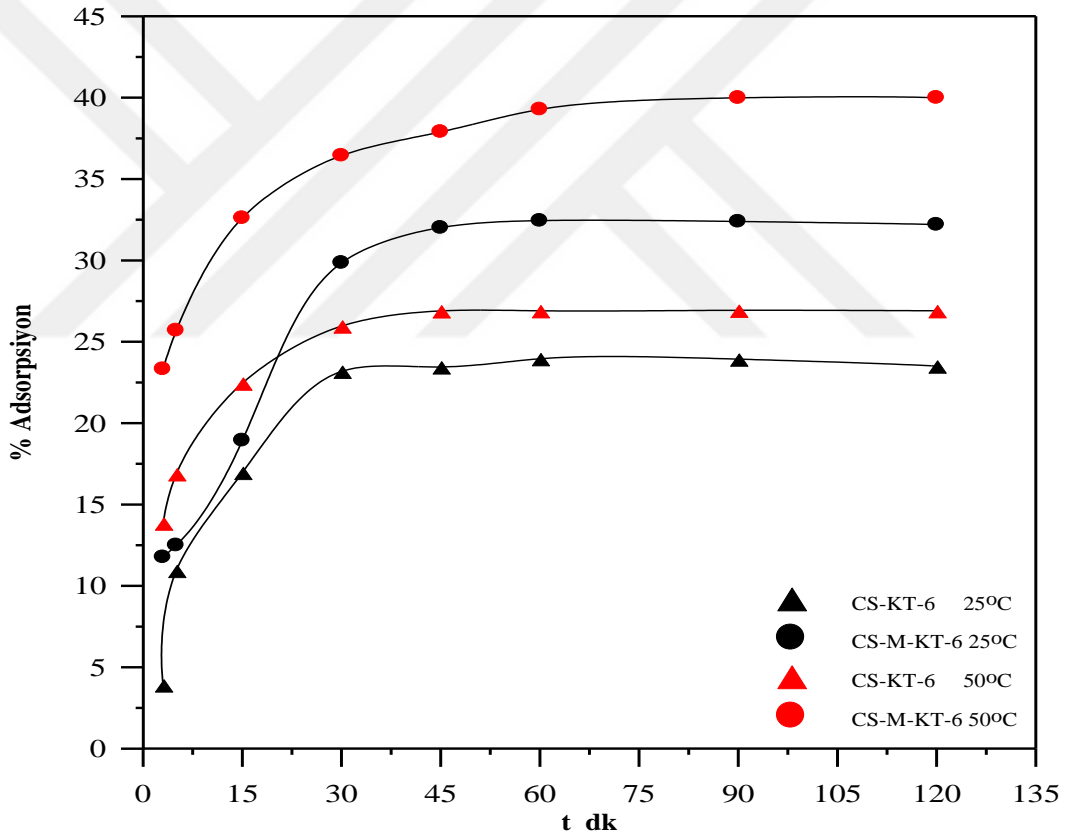
%A: Yüzde adsorpsiyon oranı

Adsorpsiyonun zamanla değişimini incelemek için 1×10^{-3} M sezyum çözeltileri hazırlandı. 3, 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika sürelerde adsorpsiyon deneyleri yukarıda açıklandığı gibi yapıldı.

4. BULGULAR

4.1. ADSORPSİYON Dengeye GELME SÜRESİNİN TAYİNİ

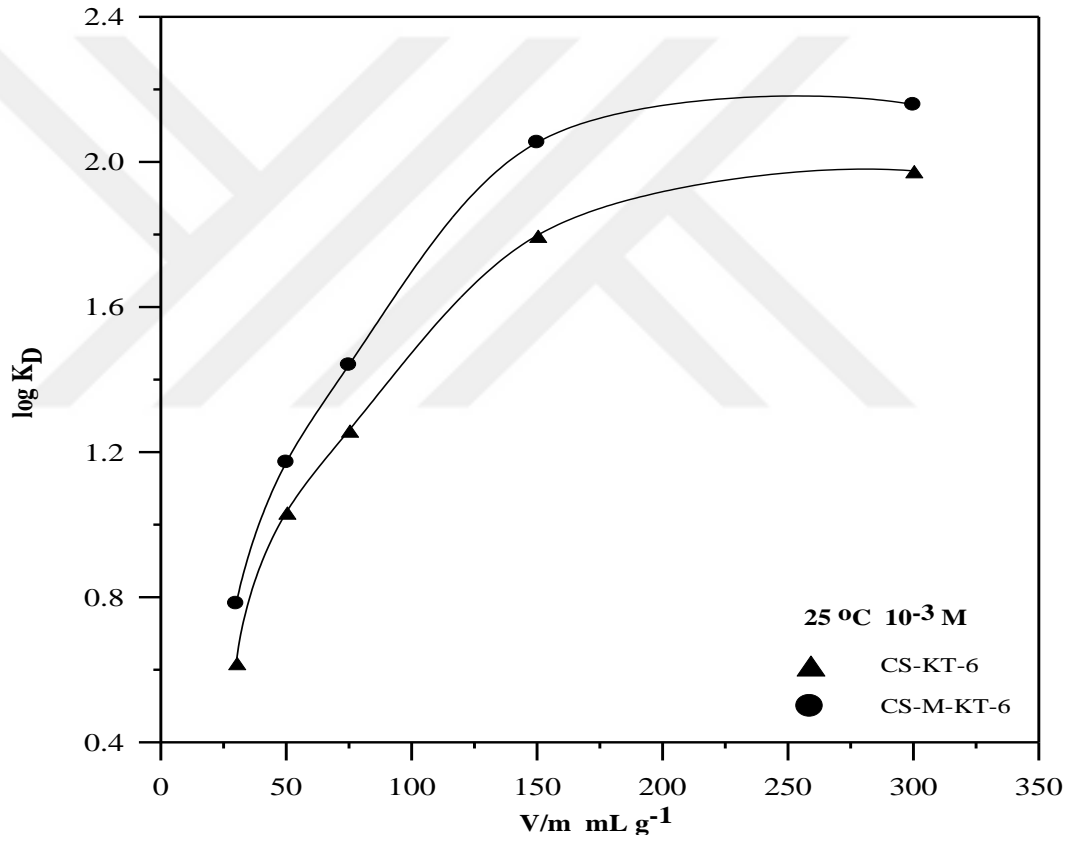
Dengeye gelme süresini tayin etmek için 25°C ve 50°C'de 1×10^{-3} M radyoaktif sezyum çözeltisi kullanarak 3 dakika ile 48 saat arasında çalışıldı. Dengeye gelme süresi 60 dakika olarak belirlendi.



Şekil 4.1: Farklı örnekler üzerinde sezyum iyon adsorpsiyonunda dengeye gelme süresinin tayini.

4.2. DAĞILIM KATSAYISINA BAĞLI OLARAK V/M ORANININ TAYİNİ

Sezyum çözeltisinin oda koşullarında (25°C) iki farklı adsorban üzerinde yapılan adsorpsiyon deneylerinde V/m oranını tayin etmek için hacim sabit tutularak madde miktarları değiştirildi. 25°C’de 1×10^{-3} M sezyum çözeltisinden 3 mL alınarak 0.01 g, 0.02 g, 0.04 g, 0.06 g ve 0.1 g tartılan adsorbanlar üzerine ilave edildi. İki farklı adsorban için $\log(K_D)$ ile V/m değerleri arasında çizilen grafikten V/m değeri 300 mL/g alınarak tüm adsorpsiyon deneylerine uygulandı.

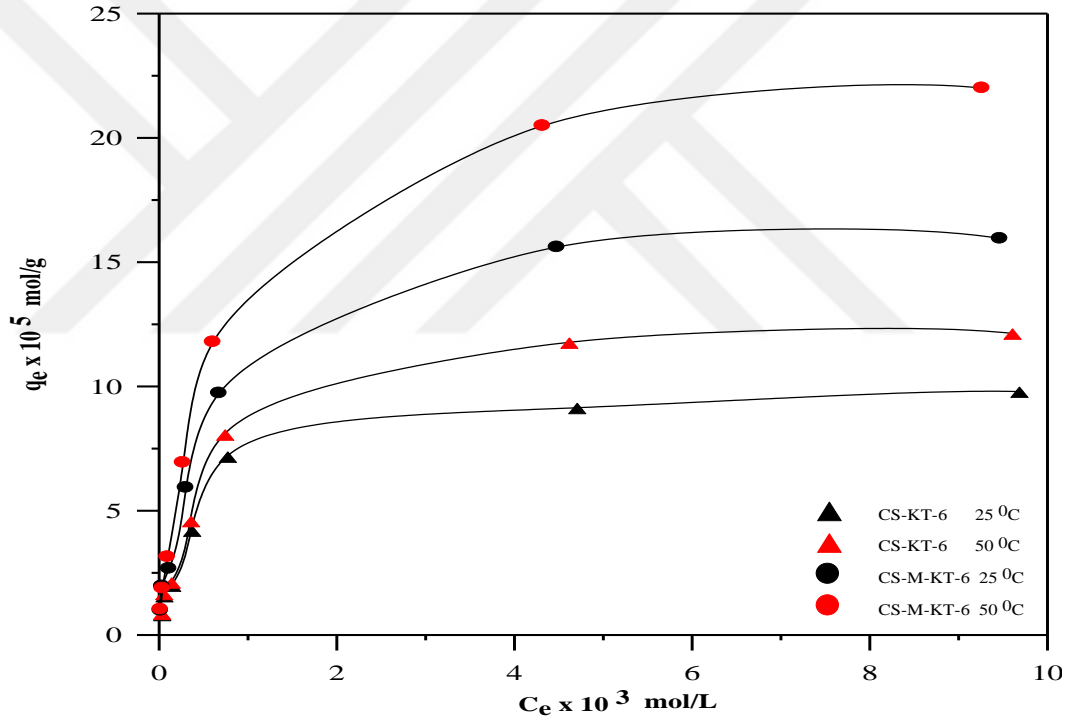


Şekil 4.2: Farklı örnekler üzerinde sezyum iyon adsorpsiyonunda V/m oranı ile dağılım katsayısının değişimi.

4.3. ADSORPSİYON SONUÇLARININ ADSORPSİYON İZOTERMLERİNE UYGULANMASI

4.3.1. Denge Sezyum İyonu Konsantrasyonu Etkisi

Başlangıç konsantrasyonları 1×10^{-2} M, 5×10^{-3} M, 1×10^{-3} M, 5×10^{-4} M, 2×10^{-4} M, 1×10^{-4} M ve 5×10^{-5} M olan CsCl çözeltilerinin denge konsantrasyonları ile adsorpsiyon kapasitesi arasında çizilen grafikten adsorpsiyonun L tipi izoterme uyduğu belirlendi.



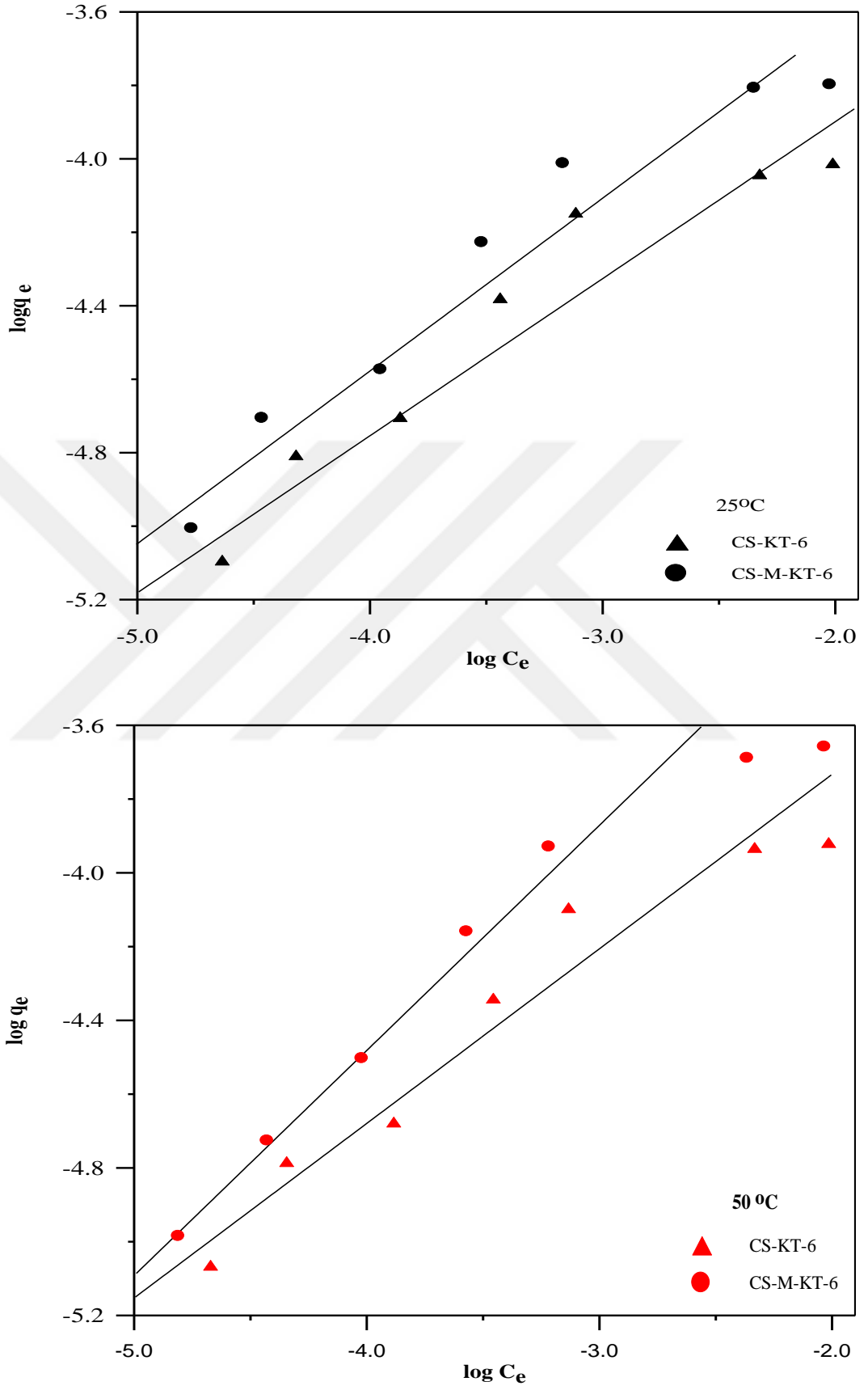
Şekil 4.3: Farklı örneklerin adsorpsiyonu üzerine sezyum iyonu denge konsantrasyonu etkisi.

4.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzoterminin İncelenmesi

Deneysel sonuçlar iki farklı örnek ve iki farklı sıcaklık için Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineer şekline uygulandı ve $\log C_e$ ile $\log q_e$ arasında çizilen grafiklerin eğiminden ve ordinatı kesme değerlerinden “n” ve “ K_F ” sabitleri hesaplandı. Tablo 4.1’de görüldüğü gibi her iki örnek için de farklı sıcaklıklarda “n” değeri 1-10 değerleri arasında bulundu. Sonuçlar tablo 4.1’de verildi.

Tablo 4.1: Freundlich adsorpsiyon izoterminin sabitleri.

Sabitler	Sıcaklık (°C)			
	25		50	
	CS-KT-6	CS-M-KT-6	CS-KT-6	CS-M-KT-6
$K_F \times 10^3 \text{ (molg}^{-1}) \text{ (Lmol}^{-1})^{1/n}$	4.58	1.59	1.63	9.12
n	1.69	2.16	1.69	1.63
R^2	0.974	0.989	0.975	0.996



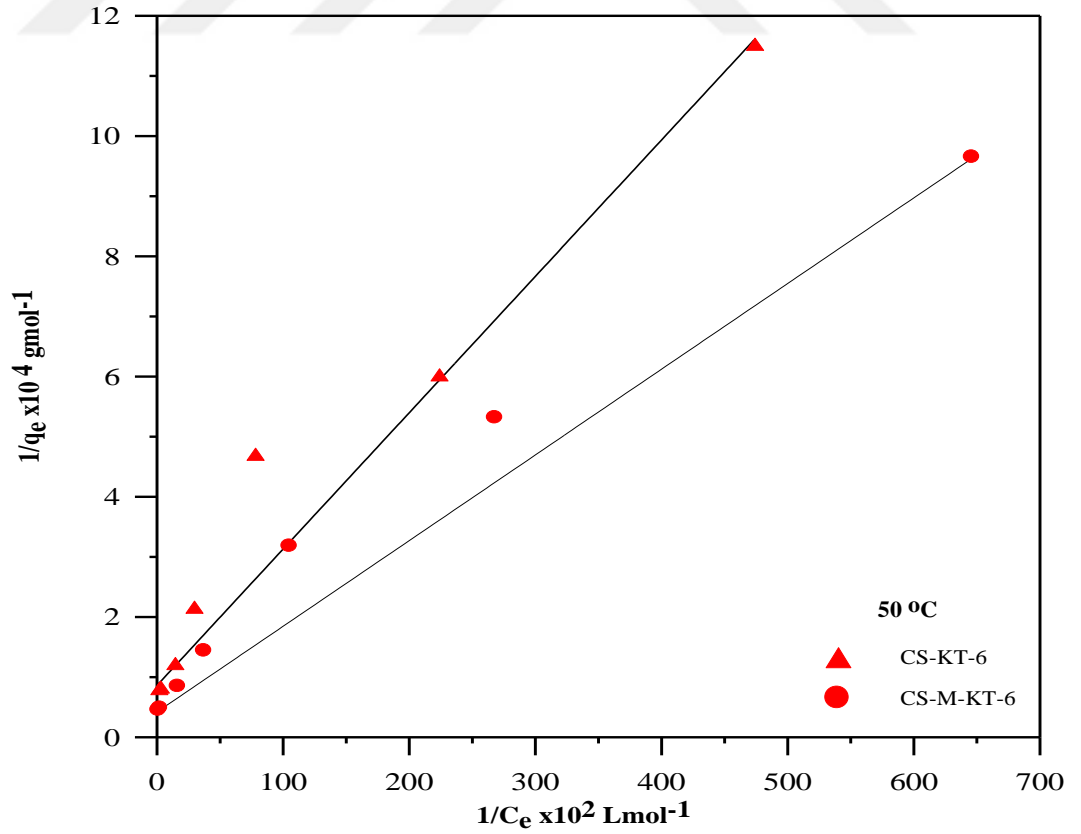
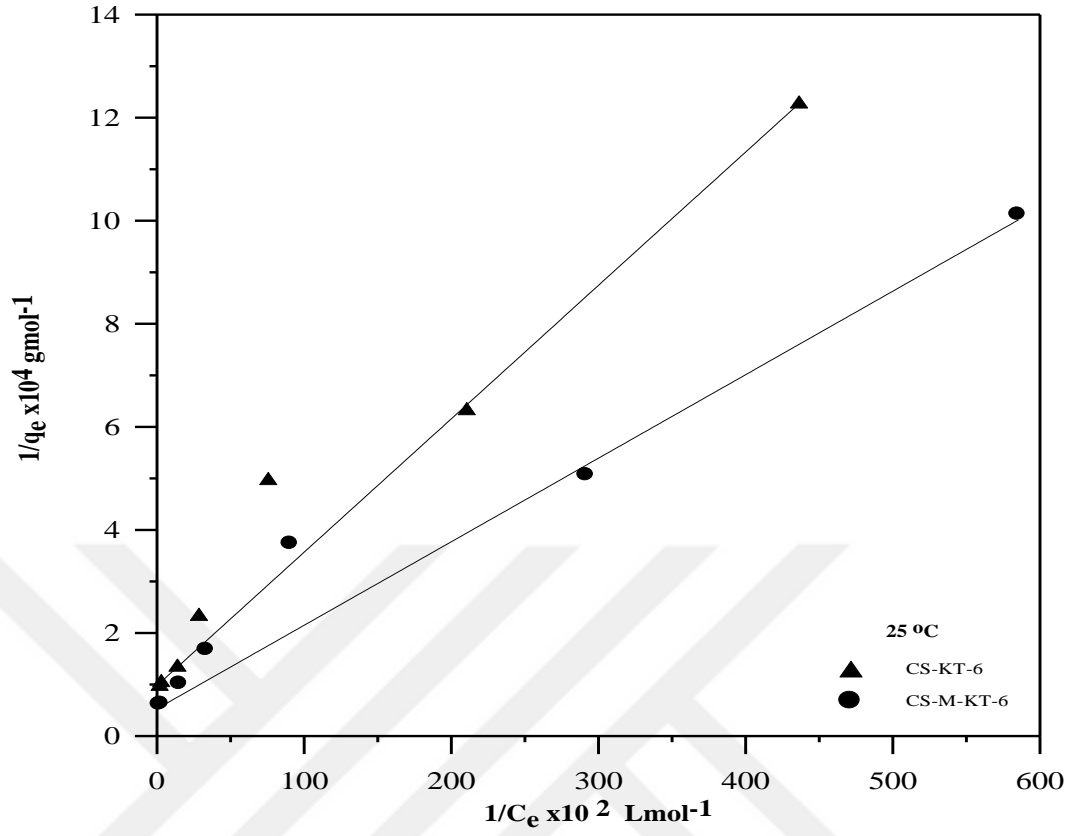
Şekil 4.4: 25°C ve 50°C'de Freundlich adsorpsiyon izotermleri.

4.3.3. Langmuir Adsorpsiyon İzoterminin İncelenmesi

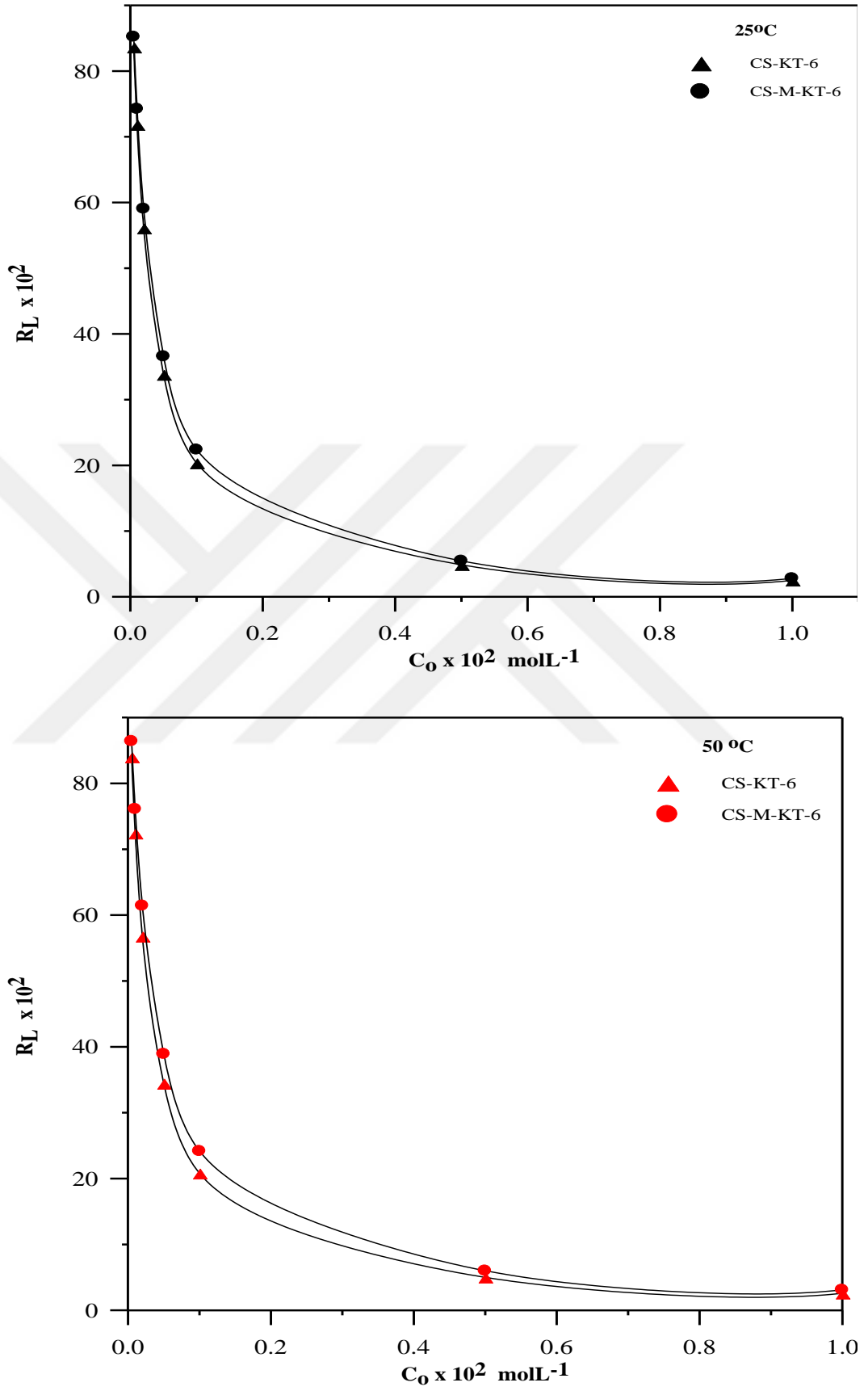
Deneysel sonuçlar iki farklı örnek ve iki farklı sıcaklık için Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineer şekline uygulandı. $1/C_e$ ile $1/q_e$ arasında çizilen grafiğin eğiminden ve ordinatı kesme değerlerinden “ q_m ” maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile “ K_L ” adsorpsiyon serbest enerjisi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti hesaplandı. Sonuçlar tablo 4.2’de verildi.

Tablo 4.2: Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri.

Sabitler	Sıcaklık (°C)			
	25		50	
	CS-KT-6	CS-M-KT-6	CS-KT-6	CS-M-KT-6
$K_L \times 10^3$ (Lmol ⁻¹)	3.92	3.47	3.81	3.14
$q_m \times 10^{-4}$ (molg ⁻¹)	0.98	1.79	1.16	2.24
R^2	0.999	0.999	0.999	0.999



Şekil 4.5: 25°C ve 50°C’de Langmuir adsorpsiyon izotermi.



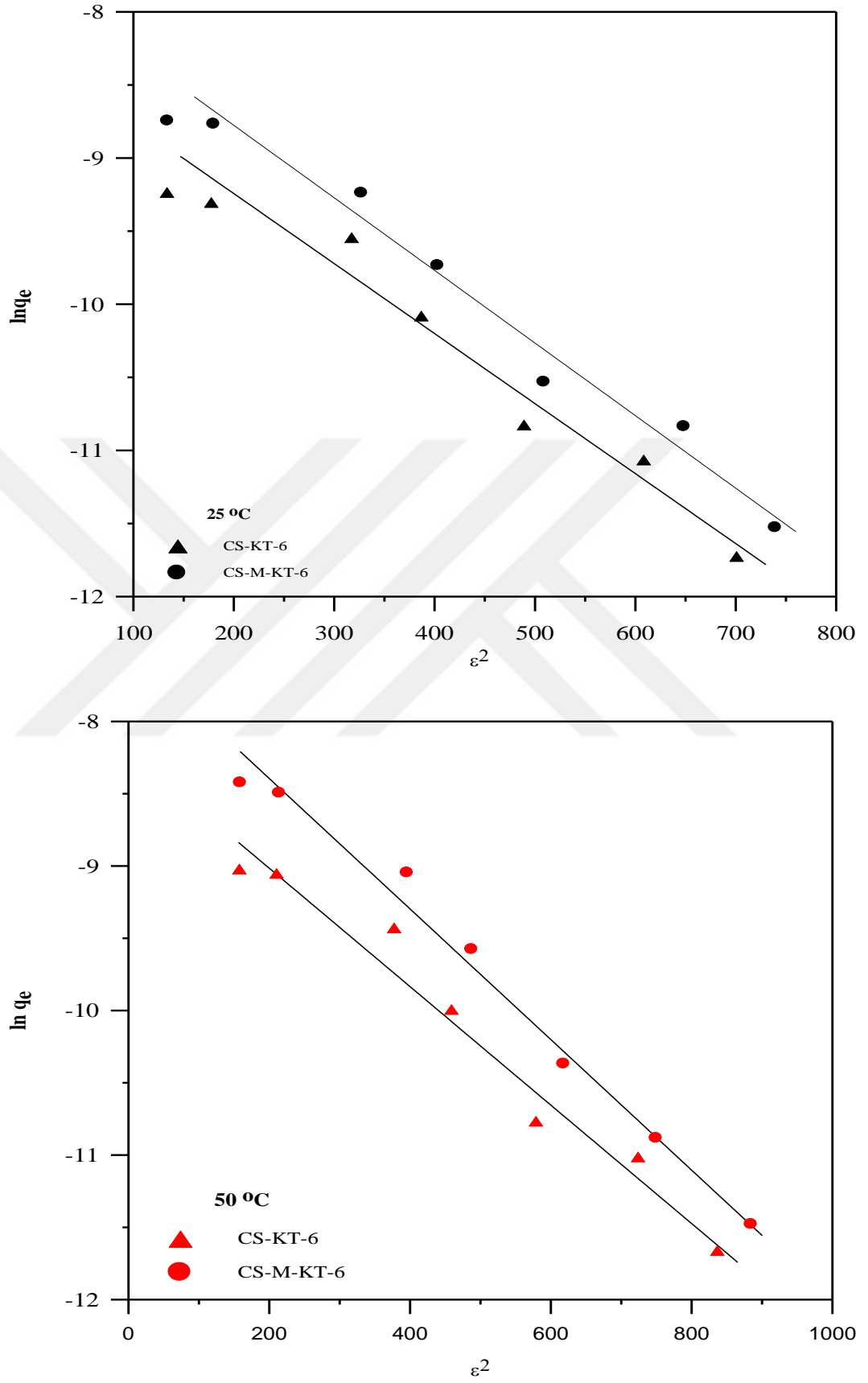
Şekil 4.6: 25°C ve 50°C’de sezyum adsorpsiyonu için ayırım faktörü.

4.3.4. D-R Adsorpsiyon İzoterminin İncelenmesi

Deneysel sonuçlar iki farklı örnek ve iki farklı sıcaklık için D-R adsorpsiyon izoterminin lineer şekline uygulandı. ε^2 ile $\ln q_e$ arasında çizilen grafikten adsorpsiyon enerji değeri E (kJ/mol) ve q_m (mol/g) değerleri hesaplandı. Sonuçlar tablo 4.3'te verildi.

Tablo 4.3: D-R adsorpsiyon izoterm sabitleri.

Sabitler	Sıcaklık (°C)			
	25		50	
	CS-KT-6	CS-M-KT-6	CS-KT-6	CS-M-KT-6
$q_m \times 10^{-4}$ (molg ⁻¹)	2.52	4.17	2.75	5.58
E (kJmol ⁻¹)	10.23	10.04	11.05	10.53
R ²	0.963	0.978	0.983	0.996



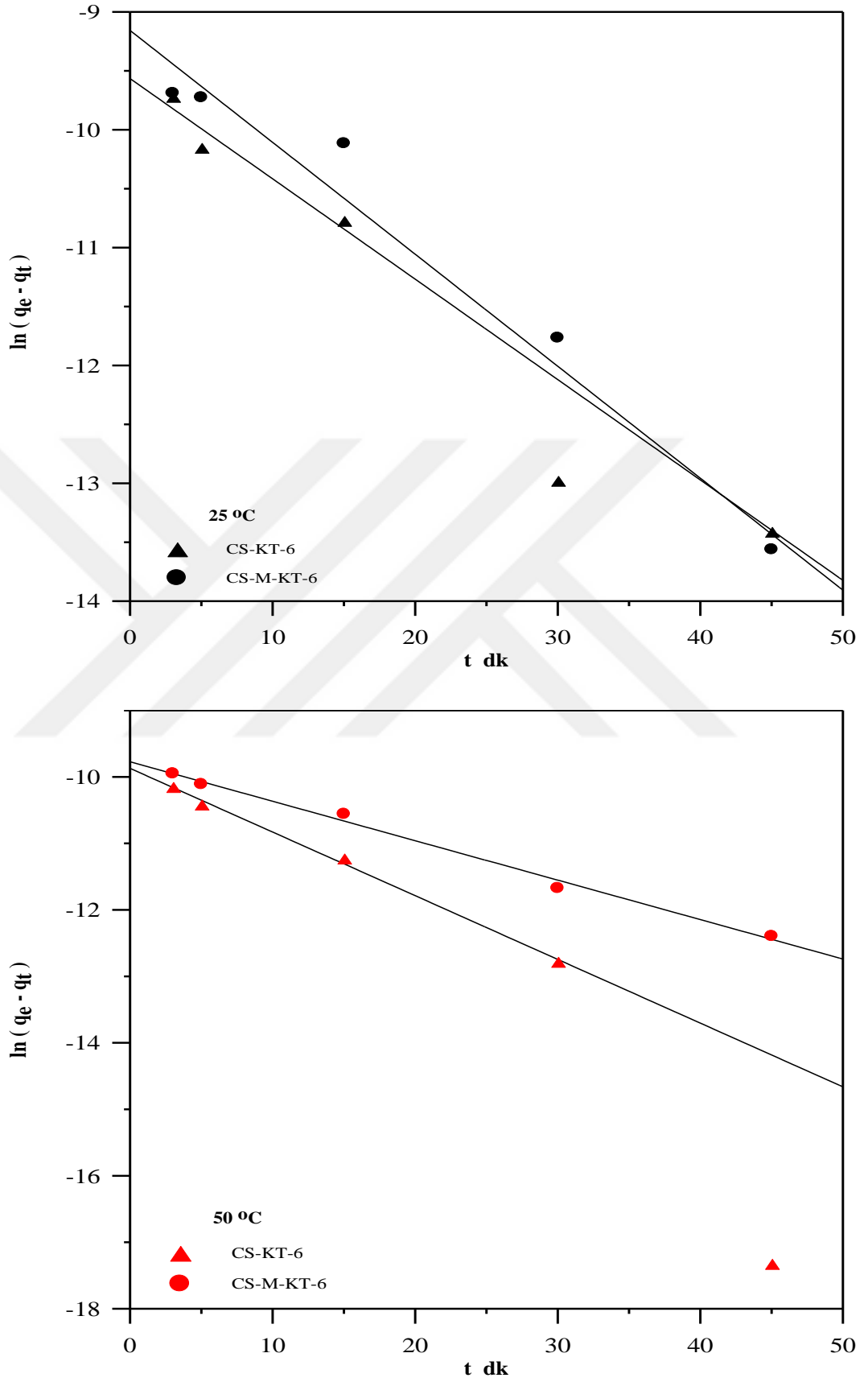
Şekil 4.7: 25°C ve 50°C'de D-R adsorpsiyon izotermi.

4.4. SEZYUM ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

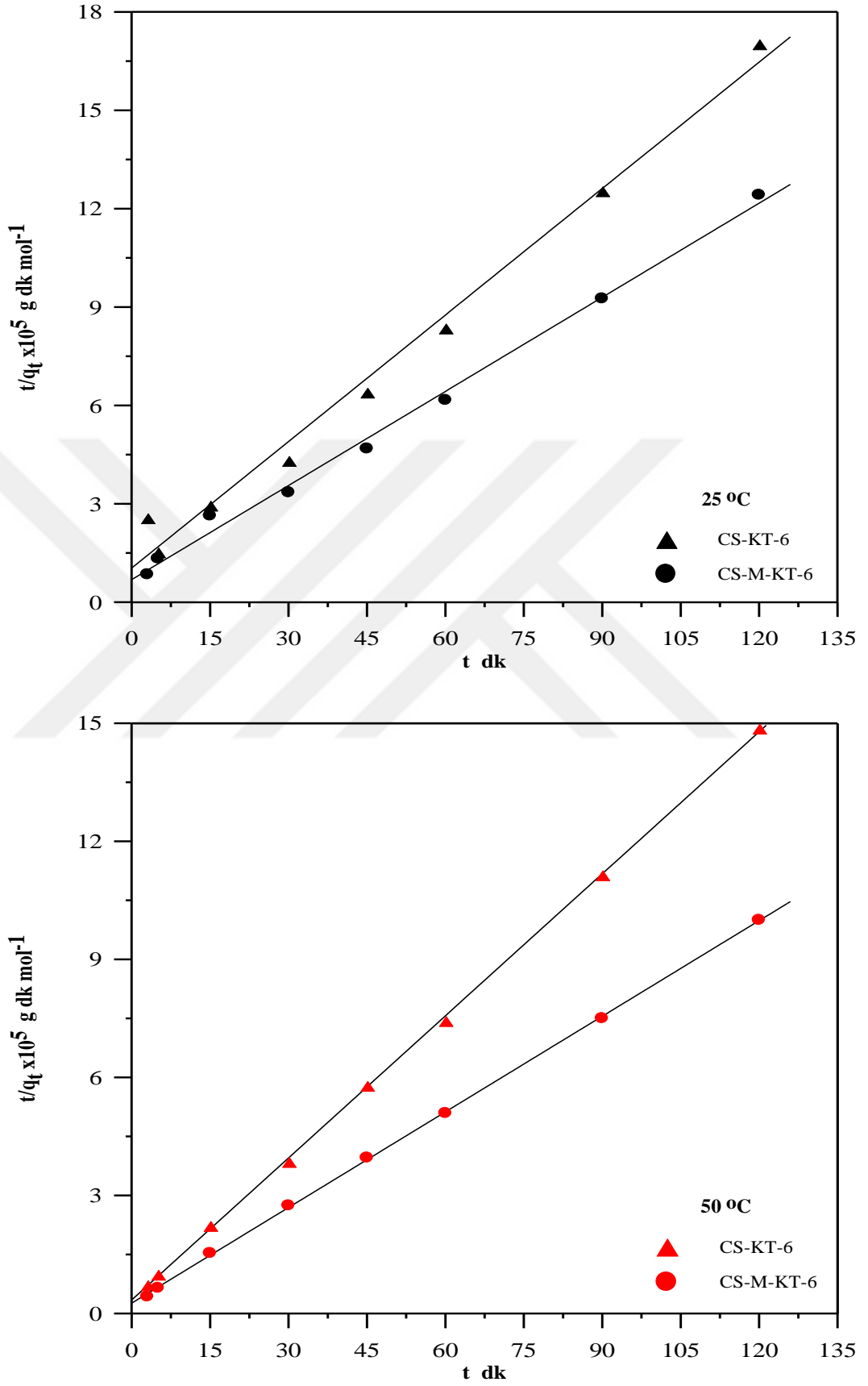
Adsorpsiyon kinetiği zamana bağlı olarak iki farklı sıcaklıkta 10^{-3} M CsCl çözeltisi için incelendi. Deneysel veriler birinci derece kinetik modelin lineer şekline uygulanarak t ile $\ln(q_e - q_t)$ arasında çizilen grafiğin eğiminden hız sabiti k_1 (dk^{-1}) değeri ve kesim noktasından da q_e mol/g değeri hesaplandı. Elde edilen sabitler tablo verildi. Aynı şekilde deneysel veriler ikinci derece kinetik modelin lineer şekline uygulanarak t ile t/q_t arasında çizilen grafiğin kesim noktasından hız sabiti k_2 ($gmol^{-1}dk^{-1}$) değeri ve eğiminden q_e değeri hesaplandı. Elde edilen veriler tablo 4.4'te verildi.

Tablo 4.4: Deneysel sonuçlar üzerine birinci derece ve ikinci derece kinetik modelin uygulanması ile elde edilen kinetik parametreler.

Sıcaklık (°C)	Adsorban	$q_e \times 10^{-5}$ (molg ⁻¹) (doney.)	Birinci derece			İkinci derece		
			$k_1 \times 10^{-2}$ (dk ⁻¹)	$q_e \times 10^{-5}$ (molg ⁻¹) (hesap.)	R ²	$k_2 \times 10^3$ (gmol ⁻¹ dk ⁻¹)	$q_e \times 10^{-5}$ (molg ⁻¹) (hesap.)	R ²
25	CS-KT-6	7.18	8.52	7.01	0.995	1.58	7.78	0.989
	CS-M-KT-6	9.73	9.50	10.54	0.971	1.33	10.45	0.995
50	CS-KT-6	8.07	9.58	5.16	0.997	4.32	8.31	0.999
	CS-M-KT-6	11.78	5.93	5.70	0.993	2.50	12.34	0.999



Şekil 4.8: 25°C ve 50°C'de birinci derece adsorpsiyon kinetiği grafiği.



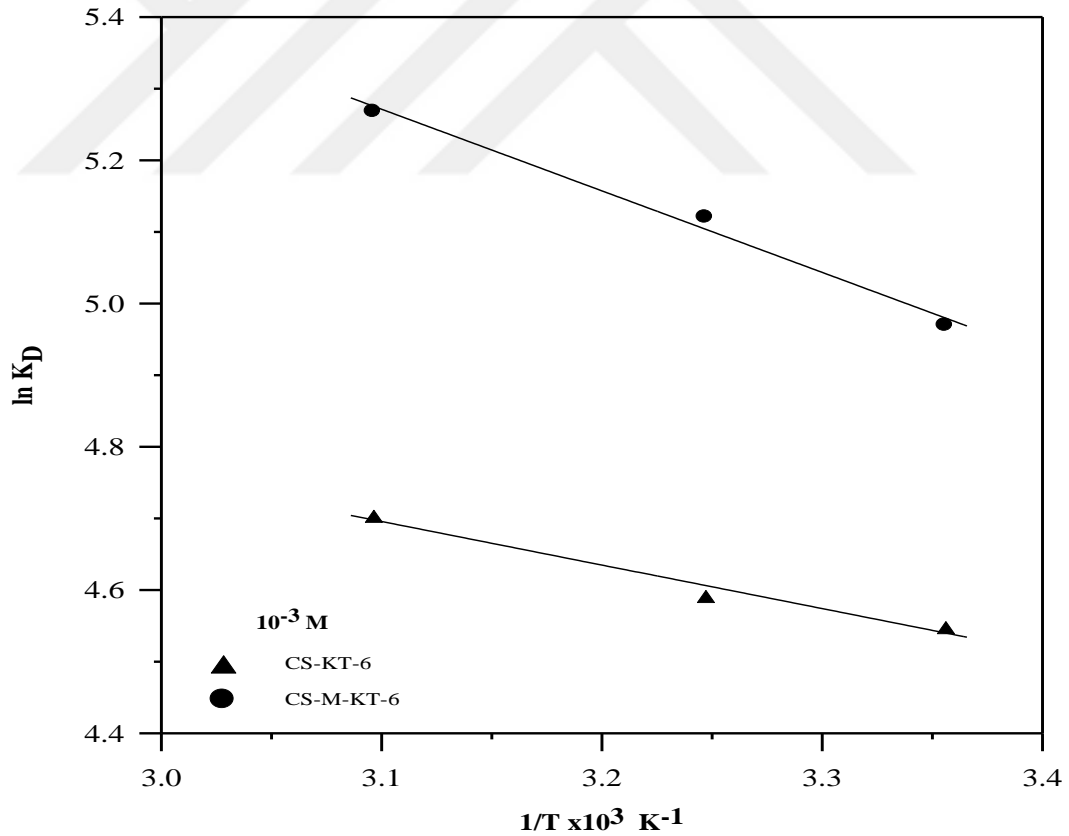
Şekil 4.9: 25°C ve 50°C’de ikinci derece adsorpsiyon kinetiği grafiği.

4.5. TERMODİNAMİK FONKSİYONLARIN HESAPLANMASI

Termodinamik parametrelerden entalpi, entropi, Gibbs serbest enerji parametreleri adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olup olmadığını belirler. Termodinamik parametreler $1/T$ ile $\ln K_D$ arasında çizilen grafiklerden entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerji değerleri üç farklı sıcaklık için hesaplandı. Sonuçlar tablo 4.5'te verildi.

Tablo 4.5: Deneysel sonuçlardan elde edilen termodinamik parametreler.

Sabitler	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJmol ⁻¹)		
			298 K	308 K	323K
CS-KT-6	5.06	54.72	-11.24	-11.79	-12.61
CS- M- KT-6	9.46	73.17	-12.34	-13.08	-14.17



Şekil 4.10: Farklı örnekler üzerine sezyumun adsorpsiyonunda $1/T$ - $\ln K_D$ grafiği.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi, ilk dakikalarda hızlı adsorpsiyon olduğu ve daha sonra her iki örnek için de 60 dakikada dengeye geldiği görüldü. Kısa sürede dengeye gelmesi bu adsorbanların ekonomik ve endüstriyel olarak uygulanabilirliği ve yüksek verimliliğe sahip olduğunu söyleyebiliriz.

Şekil 4.3’te görüldüğü gibi lineer olmayan ve L tipine uygun izoterm elde edildi. Bu sonuç, adsorbanların adsorplanan maddeye olan ilgisinin yüksek olduğunu göstermiştir. Düşük başlangıç sezyum konsantrasyonlarında, adsorban üzerinde bulunan mevcut bağlanma bölgelerinin sezyum çözeltisi için adsorbanın boş aktif kısımlarını içeren elektrostatik etkileşimlerden dolayı iyonlar tarafından işgal edildiği söylenebilir. Adsorbanın yüzeyinin doyması ile adsorpsiyon kapasitesinin değişmediği söylenebilir. Ayrıca, sıcaklık artışına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görüldü. Aynı zamanda, Fe₃O₄ içeren adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu bulundu.

Freundlich adsorpsiyon izotermi adsorplanmış moleküllerin birbiriyle etkileşim içinde olduğu heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için kullanılmaktadır ve adsorpsiyon çözelti konsantrasyonu ile artmaktadır. Bu çalışmada 1/n değeri 1’den küçük olduğu için yüzeyin daha fazla heterojen olduğunu göstermektedir. Bu değer aynı zamanda adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi adsorplanmış moleküllerin birbirleri ile etkileşimde olmadığı homojen yüzeylerde meydana gelen tek tabakalı adsorpsiyonlar için kullanılmaktadır. Tablo 4.2’de görüldüğü gibi CS-KT-6 ve CS-M-KT-6 örnekleri için maksimum adsorpsiyon kapasitesi, q_m ve adsorpsiyon serbest enerjisi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti, K_L değerleri sırasıyla 25°C’de $0.98 \times 10^{-4} \text{ molg}^{-1}$, $1.79 \times 10^{-4} \text{ molg}^{-1}$; $3.92 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}$, $3.47 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}$ ve 50°C’de $1.16 \times 10^{-4} \text{ molg}^{-1}$, $2.24 \times 10^{-4} \text{ molg}^{-1}$; $3.81 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}$, $3.14 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}$ olarak hesaplandı. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak arttığı, buna karşılık adsorpsiyon serbest enerjisi ile

ilgili Langmuir izoterm sabitinin azaldığı gözlemlendi. Ayrıca, demir içeren adsorbanda maksimum adsorpsiyon kapasitesinin diğerine göre iki farklı sıcaklıkta da daha yüksek olduğu, buna karşılık adsorpsiyon serbest enerjisi ile ilgili Langmuir izoterm sabitinin ise daha düşük olduğu gözlemlendi. R_L değeri çalışılan tüm konsantrasyonlarda 0-1 arasında olduğu görüldü. Bu durum adsorpsiyonun her iki örnek için de sezyumun iyonunun adsorpsiyonu için elverişli olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon enerjisi adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi verir. Yapılan çalışmada E değeri 10-11 kJ/mol arasında bulunduğu için adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal adsorpsiyon sınırında olduğunu söyleyebiliriz. Tablo 4.3’de görüldüğü gibi CS-KT-6 ve CS-M-KT-6 örnekleri için maksimum adsorpsiyon kapasitesi, q_m değerleri sırasıyla 25°C’de 2.52×10^{-4} mol/g, 4.17×10^{-4} mol/g; 50°C’de 2.75×10^{-4} mol/g, 5.58×10^{-4} mol/g olarak hesaplandı. Bu değerlerin Langmuir adsorpsiyon izoterminden elde edilen değerler ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu görüldü. Değerler 1’den küçük bulundu. Bu durumun adsorbanın mikrogözeneklere sahip olduğunu ve yüzeyin heterojenliğinin adsorbat-adsorban arasındaki etkileşim yanında gözenek yapısından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

Tablo 4.4’te görüldüğü gibi kinetik parametrelerden korelasyon katsayısı (R^2) değerlerine bakıldığında ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu görüldü. İkinci derece kinetik modelden hesaplanan q_e değeri ile deneysel q_e değeri karşılaştırıldığında sonuçların uyumlu olduğu görüldü. Bu modele göre, hızı belirleyen adımın kimyasal adsorpsiyon olabileceğini ve adsorpsiyon davranışının metal iyonları ile adsorban arasındaki değerlik elektronları alışverişi ile gerçekleşebileceğini söyleyebiliriz.

Tablo 4.5’ten görüldüğü üzere; farklı örnekler üzerine sezyumun adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik olduğu gözlemlendi. Entropi değerlerine bakıldığı zaman her iki örnekte de pozitif çıktığı görüldü. Bu değere göre, adsorpsiyon işlemi boyunca katı-sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını ve adsorban ile sezyum iyonu arasında yapısal bir değişimin olabileceğini söyleyebiliriz. Gibbs serbest enerji değerlerinin negatif çıkması bu adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Daha negatif değerler sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyonun daha iyi bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir.

CS-KT-6 örneğinin FTIR spektrumunda 3293 cm^{-1} 'de görülen geniş bandın O-H ve N-H gerilme titreşimlerini gösterdiğini söyleyebiliriz. Bu bandın, geniş (yaygın) oluşu moleküller arası hidrojen bağlarının varlığını belirtmektedir. 2861 cm^{-1} 'deki bandın $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarındaki $-\text{CH}$ gerilme titreşimlerini gösterdiğini söyleyebiliriz. 1638 cm^{-1} 'deki C=N pikin glutaraldehit ile kitosanın amin grubu arasında çapraz bağlanmanın olduğunu, 1645 cm^{-1} 'deki bant CS-KT-6'da deasetillenmeden kalan N-asetil gruplarındaki C=O gerilme titreşimlerini gösterdiği söylenebilir. 1548 cm^{-1} 'deki bant ise $-\text{NH}_2$ gruplarındaki N-H eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1431 ve 1403 cm^{-1} 'deki bantlar, $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarındaki simetrik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1297 ve 1268 cm^{-1} 'deki bantlar, sırasıyla N-H deformasyonu ve C-N gerilme titreşimini gösterir. 1147 cm^{-1} 'deki bant, kitosandaki C-3'e bağlı sekonder hidroksil grubundaki C-O gerilme titreşimi; 1016 ve 890 cm^{-1} 'de bantlar ise C-6'daki primer hidroksil grubundaki C-O gerilme titreşiminden, aynı zamanda 1016 ve 600 cm^{-1} 'deki pikler kemik tozunda bulunan fosfat grubundan kaynaklanmaktadır. 560 cm^{-1} 'deki pikin Fe-O grubundan kaynaklandığını söyleyebiliriz. CS-M-KT-6 örneğinin FTIR spektrumunda da aynı piklerde çok az kayma olduğu görülmektedir.

CS-M-KT-6 örneğinde +1 değerlikli sezyum iyonunun daha iyi bir şekilde adsorplanmasının nedenini yapıda bulunan demirden kaynaklandığını XRD sonuçlarına bakarak görebiliriz. XRD grafiğine bakıldığında örneklerin yaklaşık olarak 26° , $32-35^\circ$, 40° , 47° , 50° ve 54° de pikler verdiği görülmektedir.

Kemik tozu, CS-KT-6, CS-M-KT-6 ve CS-M örneklerinin SEM-EDS görüntülerine bakıldığında kitosan-kemik tozu yapısının homojen bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Demir içeriğinin CS-M-KT-6 örneğinde CS-M örneğine kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir. Demir miktarı arttırıldıkça EDS piklerinin daha belirgin olduğunu söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

- [1]. Basan, S., 2013, *Polimer kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 978-605-344-063-5.
- [2]. Soydan, A.B., Aroğuz, A.Z., Saraç, A.S., Yıldırım, H., Kilislioğlu, A., Bereket, G., 2013, *Fizikokimya çözümlü ve yanıtli problemleri*, Der Yayınevi, İstanbul, 978-975-353-405-5.
- [3]. Colombani, D., 1997, Chain-growth control in free radical polymerization, *Progress in polymer science*, 22, 1649-1720.
- [4]. Özkahraman, B., 2009, *Sıcaklığa duyarlı kopolimerik hidrojeller ile sulardan boyar madde ve ağır metal uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [5]. Keleş, S., 2004, *Nişasta graft kopolimerlerinin ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [6]. Saçak, M., 2005, *Polimer teknolojisi*, Baran Ofset, Ankara.
- [7]. Baysal, B., 1981, *Polimer kimyası*, Çağlayan Basımevi, Ankara.
- [8]. Akar, A., 1982, *Polimer kimyasına giriş*, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul.
- [9]. Tsuruta, T., 2001, *Polimer kimyası*, Seç Yayınevi, İstanbul, 975-7670316.
- [10]. Vana, P., Christopher, B.K., Davis, P.T., and Matyjaszewski, K., 2004, *Encyclopedia of polymer science and technology*, John Wiley & Sons, New York, 11, 359-473.
- [11]. Misra, G.S. and Bajpai, U.D.N., 1982, Redox polymerization, *Progress polymer science*, 8, 61-131.
- [12]. Saraç, A.S., 1999, Redox polymerization, *Polymer science*, 24, 1149.
- [13]. Palit, S.R., Konar, R.S., 1964, Permanganate-oxalic acid as an initiator of acrylonitrile polymerization in aqueous media: (III) Kinetics degree of polymerization, *Journal of polymer science part A*, 2(4), 1731-1748.
- [14]. Palit, S.R., Konar, R.S., 1962, Permanganate- $H_2C_2O_4$ as an initiator in aqueous media: (I) The initiating radical and general features, *Journal of polymer science*, 57, 609-615.

- [15]. Köytepe, S. and Seçkin, T., 2006, Poliimit-smektit nanokompozitlerin hazırlanması ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, *Journal of clay science and technology*, 1(1), 7-16.
- [16]. Al, E., 2008, *Nişasta esaslı nanokompozit hidrojellerin hazırlanması ve uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [17]. Beşergil, B., 2003, *Polimer kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [18]. Pişkin, E., 1987, *Polimer teknolojisine giriş*, İnkılap Kitabevi, İstanbul.
- [19]. Byrne, M.E., Park, K. and Peppas, N.A., 2002, Molecular imprinting within hydrogels, *Advanced drug delivery reviews*, 54, 149-161.
- [20]. Barati, A., Norouzi, H., Sharafaddinzadeh, S. and Davarnejad, R., 2010, Swelling kinetics modeling of cationic methacrylamide-based hydrogels, *World applied sciences journal*, 11(11), 1336-1341.
- [21]. Gürdağ, G., 2015, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Programı, *Uyarıya duyarlı polimerler*, Ders Notları.
- [22]. Khare, A.R. and Peppas, N.A., 1993, Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogel in controlled release, *Advanced drug deliver review*, 11, 1-35.
- [23]. Chung, T.S., Zhang, X.Z., Yang, Y.Y. and Ma, K.X., 2001, Preparation and characterization of response macroporous poly(N-isopropyl acrylamide) hydrogels, *Langmuir*, 17, 6094-6099.
- [24]. Kim, S.J., Lee, C.K., Lee, Y.M. and Kim S.I., 2003, Preparation and characterization of thermosensitive poly (N-isopropylacrylamide) / poly(ethylenoxide) semi interpenetrating polymer networks, *Journal of applied polymer science*, 90, 3032-3036.
- [25]. Ostroha, J., Pong, M., Lowman, A. and Dan, N., 2004, Controlling the collapse/swelling transition in charged hydrogels, *Biomaterials*, 25, 4345- 4353.
- [26]. Champ, S., Xue, W. and Huglin, M.B., 2000, Concentrating aqueous solutions of water soluble polymers by thermoreversible swelling of poly[(N-isopropylacrylamide)-co-(acrylic acid)] hydrogels, *Macromolecular chemistry physics*, 201, 931-940.
- [27]. Molloy, P.J., Smith, M.J., Cowling, M.J., 2000, The effects of salinity and temperature on the behaviour of polyacrylamide gels, *Materials and design*, 21, 169-174.
- [28]. Qui, Y., Park, K., 2001, Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Advanced drug delivery reviews*, 53, 321-339.

- [29]. Zhang, X.Z. and Zhuo, R.X., 2000, Novel synthesis of temperature-sensitive poly (N-isopropylacrylamide) hydrogel with fast deswelling rate, *European polymer journal*, 36, 643-645.
- [30]. Huglin, M.B., Liu, Y. and Velada, J.L., 1997, Thermoreversible swelling behaviour of hydrogels based on N-isopropylacrylamide with acidic comonomers, *Polymer*, 38, 5785-5791.
- [31]. Varga, Z., Filipcsei, G., Szilagy, A. and Zrinyi, M., 2005, Electric and magnetic field structured smart composites, *Macromolecular symposia*, 227(1), 123-134.
- [32]. Alexev, V., Budtova, T., Buyanov, A., Emenko, G. and Frenkel, S., 1999, Swelling induced changes of polyelectrolyte gels, *Polymer*, 40, 2975-2979.
- [33]. Nichifor, M. and Zhu, X.X., 2003, Copolymers of N-alkylacrylamides and styrene as new thermosensitive materials, *Polymer*, 44, 3053-3060.
- [34]. Demir, A., Seventekin, N., 2009, Kitin, kitosan ve genel kullanım alanları, *Tekstil teknolojileri elektronik dergisi*, 3, 92-103.
- [35]. Jinfang, L., Qian, L., Ruihua, H. and Guodong, W., 2016, Synthesis of a novel Ce(III)-incorporated cross-linked chitosan and its effective removal of fluoride from aqueous solution, *Journal of rare earths*, 34, 1053-1061.
- [36]. Sanlier, S.H., Ak, G., Yilmaz, H., Ozbakir, G. and Cagliyan, O., 2013, Removal of textile dye, direct red 23, with glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan beads, *Preparative biochemistry & biotechnology*, 43, 163-176.
- [37]. Rorrer, G.L., Hsien, T. and Way, J.D., 1993, Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water, *Industrial and engineering chemistry research*, 32, 2170-2178.
- [38]. Berkem, A.R., Baykut, S., Berkem, M.L., 1993, *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, 975-404-204-7.
- [39]. Baykut, F., 1993, *Modern genel anorganik kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 975-404-354-X.
- [40]. Chang, R., 1998, *Chemistry*, A Division of The McGraw-Hill Companies, North America, 0-07-011644-X.
- [41]. Sakamoto, S. and Kawase, Y., 2016, Adsorption capacities of poly- γ -glutamic acid and its sodium salt for cesium removal from radioactive wastewaters, *Journal of environmental radioactivity*, 165, 151-158.
- [42]. Yu, H., Hu, J., Liu, Z., Ju, X., Xie, R., Wang, W. and Chu, L., 2017, Ion-recognizable hydrogels for efficient removal of cesium ions from aqueous environment, *Journal of hazardous materials*, 323, 632-640.

- [43]. Awual, M.R., Suzuki, S., Taguchi, T., Shiwaku, H., Okamoto, Y. and Yaita, T., 2014, Radioactive cesium removal from nuclear wastewater by novel inorganic and conjugate adsorbents, *Chemical engineering journal*, 242, 127-135.
- [44]. Chen, Y. and Wang, J., 2016, Removal of cesium from radioactive wastewater using magnetic chitosan beads cross-linked with glutaraldehyde, *Journal of nuclear science and technology*, 27, 43-49.
- [45]. Hyder, A.H.M.G., Begum, S.A. and Egiebor, N.O., 2015, Adsorption isotherm and kinetic studies of hexavalent chromium removal from aqueous solution onto bone char, *Journal of environmental chemical engineering*, 3, 1329-1336.
- [46]. Pan, X., Wang, J. and Zhang, D., 2009, Sorption of cobalt to bone char: Kinetics, competitive sorption and mechanism, *Desalination*, 249, 609-614.
- [47]. Bazargan-Lari, R., Zafarani, H.R., Bahrololoom, M.E. and Nemati, A., 2014, Removal of Cu(II) ions from aqueous solutions by low-cost natural hydroxyapatite/chitosan composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of the taiwan institute of chemical engineers*, 45, 1642-1648.
- [48]. İsmail, Z.Z. and AbdelKareem, H.N., 2015, Sustainable approach for recycling waste lamb and chicken bones for fluoride removal from water followed by reusing fluoride-bearing waste in concrete, *Waste management*, 45, 66-75.
- [49]. Galhoum, A.A., Mahfouz, M.G., Atia, A.A., Abdel-Rehem, S.T., Nabawia, A.G., Vincent, T. and Guibal, E., 2015, Amino acid functionalized chitosan magnetic nanobased particles for uranyl sorption, *Industrial and engineering chemistry research*, 54, 12374-12385.
- [50]. Ho, Y.S. and McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*, 34, 451-465.
- [51]. Haribabu, E., Upadhya, Y.D. and Upadhyay, S.N., 1993, Removal of phenols from effluents by fly ash, *International journal of science and technology*, 28, 38-46.
- [52]. Celebi, O., Kilikli, A. and Erten, H.N., 2009, Sorption of radioactive cesium and barium ions onto solid humic acid, *Journal of hazardous materials*, 168, 695-703.
- [53]. Ho, Y.S. and McKay, G., 1998, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical engineering journal*, 70, 115-124.
- [54]. Qiu, H., LV, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W. and Zhang, Q., 2009, Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of zhejiang university science A*, 10, 716-724.
- [55]. Rahmati, A., Ghaemi, A. and Samadfam, M., 2012, Kinetic and thermodynamic studies of uranium (VI) adsorption using amberlite IRA-910 resin, *Annals of nuclear energy*, 39, 42-48.

- [56]. Nilchi, A., Saberi, R., Moradi, M., Azizpour, H. and Zarghami, R., 2011, Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN composite ion exchanger from aqueous solution, *Chemical engineering journal*, 172, 572-580.
- [57]. Zuo, L., Yu, S., Zhou, H., Jiang, J. and Tian, X., 2011, Adsorption of Eu (III) from aqueous solution using mesoporous molecular sieve, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 288, 579-586.
- [58]. Zhang, X., Jiao, C., Wang, J., Liu, Q., Li, R., Yang, P. and Zhang, M., 2012, Removal of uranium (VI) from aqueous solutions by magnetic schiff base: Kinetic and thermodynamic investigation, *Chemical engineering journal*, 198-199, 412-419.
- [59]. Khan, S.A., Reman, R.U. and Khan, M.A., 1995, Adsorption of Cs(I), Sr(II) and Co(II) on Al₂O₃, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 190, 81-96.
- [60]. Sert, Ş. and Eral, M., 2010, Uranium adsorption studies on aminopropyl modified mesoporous sorbent (NH₂ – MCM – 41) using statistical design method, *Journal of nuclear materials*, 406, 285-292.
- [61]. Ali, I., Asim, M. and Khan, T.A., 2012, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *Journal of environmental management*, 113, 170-183.
- [62]. Chen, Y., Chai, L. and Shu, Y., 2008, Study of arsenic (V) adsorption on bone char from aqueous solution, *Journal of hazardous materials*, 160, 168-172.
- [63]. Ding, D., Zhao, Y., Yang, S., Shi, W., Zhang, Z., Lei, Z. and Yang, Y., 2013, Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue-walnut shell: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies, *Water research*, 47, 2563-2571.
- [64]. Abdullah, J.A., Lafi, A.G.A., Masri, W.A., Amin, Y. and Alnama, T., 2016, Adsorption of cesium, cobalt, and lead onto a synthetic nano manganese oxide: Behavior and mechanism, *Water air soil pollut*, 227-241.
- [65]. Xu, J., Zhou, L., Jia, Y., Liu, Z. and Adesina, A.A., 2015, Adsorption of thorium(IV) ions from aqueous solution by magnetic chitosan resins modified with triethylenetetramine, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 303, 347-356.
- [66]. Xu, J., Chen, M., Zhang, C. and Yi, Z., 2013, Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution by diethylenetriamine-functionalized magnetic chitosan, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 298, 1375-1383.
- [67]. Huang, G., Zou, L., Su, Y., Lv, T. and Wang, L., 2016, Adsorption of uranium (VI) from aqueous solutions using cross-linked magnetic chitosan beads, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 307, 1135-1140.
- [68]. Catalette, H., Dumonceau, J. and Ollar, P., 1998, Sorption of cesium, barium and europium on magnetite, *Journal of contaminant hydrology*, 35, 151-159.

- [69]. Li, B., Liu, H., Ye, X., Li, S. and Wu, Z., 2014, Rubidium and cesium ion adsorption by a potassium titanium silicate-calcium alginate composite adsorbent, *Separation science and technology*, 49, 1076-1085.
- [70]. Smiciklas, I., Dimovic, S., Sljivic, M., Plecas, I., Loncar, B. and Mitric, M., 2010, Resource recovery of animal bones: Study on sorptive properties and mechanism for Sr^{2+} ions, *Journal of nuclear materials*, 400, 15-24.
- [71]. Ma, B., Oh, S., Shin, W.S. and Choi, S., 2011, Removal of Co^{2+} , Sr^{2+} and Cs^+ from aqueous solution by phosphate-modified montmorillonite (PMM), *Desalination*, 276, 336-346.
- [72]. Ye, X., Wu, Z., Li, W., Liu, H., Li, Q., Qing, B., Guo, M. and Ge, F., 2009, Rubidium and cesium ion adsorption by an ammonium molybdophosphate-calcium alginate composite adsorbent, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 342, 76-83.
- [73]. Giles, C. H., MacEvan, T. H., Nakhwa, S. N. and Smith, D., 1957, *Proc. 2nd Internat. Congr. Surface Activity*, 3, 457.
- [74]. Sheha, R. R. and Metwally, E., 2007, Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption onto magnetic chitosan, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 354-361.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Birol IŞIK
Doğum Yeri	Eyüp / İstanbul
Doğum Tarihi	12.11.1991
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05345013530
E-Posta Adresi	19birol91@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	2013

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Ana Bilim Dalı
Programı	Fiziksel Kimya Tezli Yüksek Lisans Programı
Mezuniyet Tarihi	2017