



EGE ÜNİVERSİTESİ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KALSİYUM BAZLI DOĞAL ADSORBANLAR ve
DOĞAL HİDROKSİAPATİT İLE
SULU ÇÖZELTİLERDEN
STRONSIYUM GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Aysun BULUT

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Şule AYTAŞ

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 622.01.02

Sunuş Tarihi: 18.04.2013

EGE ÜNİVERSİTESİ NÜKLEER BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**KALSIYUM BAZLI DOĞAL ADSORBANLAR ve
DOĞAL HİDROKSİAPATİT İLE
SULU ÇÖZELTİLERDEN
STRONSIYUM GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Aysun BULUT

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şule AYTAŞ

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 622.01.02

Sunuş Tarihi: 18.04.2013

Bornova-İzmir

2013

Aysun BULUT tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “**Kalsiyum Bazlı Doğal Adsorbanlar ve Doğal Hidroksiapatit ile Sulu Çözeltilerden Stronsiyum Gideriminin İncelenmesi**” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 18.04.2013 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı :

Raportör Üye :

Üye :

ÖZET**KALSİYUM BAZLI DOĞAL ADSORBANLAR ve
DOĞAL HİDROKSİAPATİT İLE
SULU ÇÖZELTİLERDEN
STRONSIYUM GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

BULUT, Aysun

Yüksek Lisans Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şule AYTAŞ

Nisan 2013, 81 sayfa

Bu tez çalışmasında, tavuk kemiği, deniz kabuğu (*Donax trunculus*) ve yumurta kabuğu gibi doğal malzemelerden çıkılarak kalsiyum bazlı adsorbanlar ve hidroksiapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) adsorbanları hazırlanmış ve bu adsorbanların sulu çözeltilerden Sr(II) iyonlarının giderimindeki etkinliği incelenmiştir. Hazırlanan adsorbanların yapısal karakteristiklerinin aydınlatılması için FT-IR, XRD, SEM ve SEM-EDX analizleri gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan toz yapısındaki adsorbanlar ile sulu çözeltilerden Sr(II) iyonlarının giderimi için kesikli proses uygulanmıştır. Bu amaçla; temas süresi, V/m oranı, başlangıç Sr konsantrasyonu, başlangıç pH'si ve sıcaklık gibi önemli parametrelerde Sr(II) iyonlarının sulu çözeltilerden giderimi incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Elde edilen verilerden, adsorbanların Sr(II) giderimindeki kapasitesini belirlemek için % adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır. Bu değer, optimum koşullarda, tavuk kemiği bazlı adsorban (TK-HAp) için; % 39, deniz kabuğu bazlı adsorban (DK) için; % 59 ve yumurta kabuğu bazlı adsorban (YK) için; % 65 olarak bulunmuştur.

Stronsiyumun doğal adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonunun, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermlerine uygunluğu araştırılmış ve tavuk kemiği bazlı adsorban için bu üç izoterme uygunluk sağlanırken; deniz kabuğu ve yumurta kabuğu bazlı adsorbanların Freundlich ve D-R izotermlerine uyduğu saptanmıştır. Ayrıca tüm adsorbanlar için sıcaklığa bağlı termodinamik sabitler; ΔG , ΔS ve ΔH hesaplanmıştır ve adsorpsiyonun tavuk kemiği bazlı adsorban için endotermik, diğer adsorbanlar için ekzotermik olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Stronsiyum, adsorpsiyon, biyosorpsiyon, hidroksiapatit, doğal adsorban.

ABSTRACT**INVESTIGATION OF ADSORPTIVE REMOVAL OF SR(II)
IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY CALCIUM-BASED
SORBENTS AND NATURAL HYDROXYAPATITE**

BULUT, Aysun

MSc. in Institute of Nuclear Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Şule AYTAŞ

April 2013, 81 pages

In this study, calcium based sorbents and hydroxyapatite were prepared by using natural materials, such as, chicken bone, seashell (*Donax trunculus*) and eggshell. Effective removal of Sr(II) on these adsorbents from aqueous solutions was investigated. The structural characterizations of these adsorbents was carried out by FT-IR, XRD, SEM and SEM-EDX analyses.

Batch process was applied for removal of Sr(II) ions from aqueous solutions via prepared powder adsorbents. For this purpose, the parameters, such as; contact time, V/m ratio, initial ion concentration, initial pH and temperature were investigated for Sr(II) removal from aqueous solutions and optimum conditions were determined. Adsorption efficiency was calculated from the obtained data in order to determine the capacity of adsorbents on Sr(II) ions removal. Under the optimized experimental conditions, adsorption efficiencies were 39% for chicken-bone (TK-HAp) based adsorbent, 59% for seashell (DK) based adsorbent and 65% for eggshell (YK) based adsorbent.

Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) models were applied to describe the adsorption isotherms of strontium by calcium based natural adsorbents. Chicken-bone based adsorbent was represented by these three models simultaneously. Seashell and eggshell based adsorbents were represented by Freundlich and D-R models. Additionally, temperature dependent thermodynamic constants, ΔG , ΔS and ΔH were calculated for all adsorbents. According to these constants, adsorption was endothermic for chicken-bone based adsorbent while for the other adsorbents were exothermic.

Keywords: Strontium, adsorption, biosorption, hydroxyapatite, natural adsorbent.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecimde gerek değerli fikirleri gerek tecrübesiyle derslerde ve laboratuvar çalışmalarında her daim yanımda olan, teşvik ve desteğiyle beni yönlendiren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Şule AYTAŞ'a teşekkür ederim. Tez çalışmamda bana her türlü olanağı sunarak çalışma kolaylığı sağlayan Nükleer Bilimler Enstitüsü Müdürü Sayın Prof. Dr. Perihan ÜNAK'a ve Nükleer Teknoloji Ana Bilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Hüseyin TEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince tecrübesini ve güler yüzünü benden esirgemeyen sevgili hocam Dr. Sabriye YUŞAN'a, değerleri fikirleri ve katkıları için Doç. Dr. Mahmoud ASLANI'ye, ICP-OES analizlerini özveriyle gerçekleştiren Uzman Dr. Şenol SERT'e ve Nükleer Teknoloji Ana Bilim Dalında yüksek lisans/doktora tez çalışmalarını yapan tüm arkadaşlarıma manevi destekleri için teşekkür ederim.

Tez yazım aşamasında materyal desteğini gördüğüm sevgili kardeşim Ahmet BULUT'a, eğitim hayatım boyunca en büyük destekçilerimden olan annem Gülperi BULUT'a, beni sevgiyle büyüten dünyanın en fedakâr babası Subay BULUT'a ve ailemin çok değerli bütün üyelerine sevgileri ve destekleri için teşekkür ederim.

Bana bilimde aşkı, aşkta bilimi yaşatan sevgili Nihat Ege ŞAHİN'e kalpten teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	5
2.1 Stronsiyum ve Özellikleri.....	5
2.1.1 Stronsiyum izotopları	5
2.1.2 Radyoaktif Stronsiyum-90	6
2.2 Radyoaktif Atık Kaynakları ve Türleri	7
2.3 Adsorpsiyon	8
2.3.1 Adsorpsiyon izotermi.....	9
2.3.2 Adsorpsiyon termodinamiği	13
2.3.3 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	14
2.4 Biyosorpsiyon.....	15

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.4.1 Biyosorbentler	15
2.5 Hidroksiapatit.....	16
3.MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1 Materyal	19
3.2 Adsorbanların Hazırlanması	20
3.2.1 DK adsorbanın hazırlanması	20
3.2.2 YK adsorbanın hazırlanması	20
3.2.3 TK-HAp adsorbanın hazırlanması	21
3.2.4 DK-HAp adsorbanın hazırlanması	21
3.2.5 YK-HAp adsorbanın hazırlanması	21
3.3 Kullanılan Cihazlar	21
3.3.1 ICP-OES (İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi)	21
3.3.2 FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi) spektroskopisi	23
3.3.3 XRD (X-ışını kırınımı)	25
3.3.4 SEM (Taramalı elektron mikroskopu), SEM-EDX (Enerji saçılımlı X-ışınları spektroskopisi)	26
3.4 Adsorbanların pH_{PZC} Tayini	28

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.5 Stronsiyum Alım Denemeleri	28
3.6 Uygulamalar	29
3.6.1 Matriks iyonlar içeren ortamlarda adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi	29
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	30
4.1 Adsorbanların Yapısal Karakterizasyonları	30
4.1.1 FT-IR spektrumundan elde edilen bulgular	30
4.1.2 XRD sonuçları	33
4.1.3 SEM ve SEM-EDX sonuçları	35
4.2 Adsorbanların pH_{PZC} Tayini Sonuçları	44
4.3 Optimum Sr Alım Koşullarının İncelenmesi	48
4.3.1 Çalkalama süresinin etkisi.....	48
4.3.2 pH etkisi	50
4.3.3 Sr konsantrasyonunun etkisi.....	52
4.3.4 V/m oranının etkisi.....	54
4.3.5 Sıcaklığın etkisi.....	55
4.4 Optimum Sr Alım Koşulları	57

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.5 Sr Adsorpsiyonunda Termodinamik Özelliklerin İncelenmesi	58
4.6 Sr Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması	61
4.6.1 Langmuir izotermi.....	61
4.6.2 Freundlich izotermi	63
4.6.3 Dubinin-Radushkevich izotermi	65
4.7 Matriks İyonların Sr Adsorpsiyonuna Etkisi	67
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	70
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	80

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 HAp'ın kristal yapısı	17
3.1 <i>Donax trunculus</i> türü deniz kabukları.	20
3.2 FT-IR spektrometresinin şematik diyagramı.	24
3.3 X ışını kırınımı tekniği.....	26
3.4 SEM'in şematik yapısı.....	27
4.1 DK adsorbana ilişkin FT-IR spektrumu.	31
4.2 YK adsorbana ilişkin FT-IR spektrumu.	31
4.3 TK-HAp adsorbana ilişkin FT-IR spektrumu.	32
4.4 a) DK adsorbana ilişkin b) YK adsorbana ilişkin XRD desenleri.....	33
4.5 TK-HAp adsorbana ilişkin XRD deseni.	34
4.6 DK-HAp adsorban için XRD deseni.	35
4.7 YK-HAp adsorban için XRD deseni.	35
4.8 DK adsorbana ilişkin SEM görüntüleri.	36
4.9 DK-HAp adsorbana ilişkin SEM görüntüleri.....	37
4.10 YK adsorbana ilişkin SEM görüntüleri.	38
4.11 YK-HAp adsorbana ilişkin SEM görüntüleri.....	39
4.12 TK-HAp adsorbana ilişkin SEM görüntüleri.	40

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.13 DK-HAp adsorbana ait SEM görüntüsü.	41
4.14 DK-HAp adsorbana ait EDX sonuçları.	41
4.15 YK-HAp adsorbana ait SEM görüntüsü.	42
4.16 YK-HAp adsorbana ait EDX sonuçları.	42
4.17 TK-HAp adsorbana ait SEM görüntüsü.	43
4.18 TK-HAp adsorbana ait EDX sonuçları.	43
4.19 DK adsorbana ait $pH_{ilk}-pH_{son}$ grafiği.	44
4.20 DK adsorbana ait $pH_{ilk}-\Delta pH$ grafiği.	45
4.21 YK adsorbana ait $pH_{ilk}-pH_{son}$ grafiği.	45
4.22 YK adsorbana ait $pH_{ilk}-\Delta pH$ grafiği.	45
4.23 TK-HAp adsorbana ait $pH_{ilk}-pH_{son}$ grafiği.	46
4.24 TK-HAp adsorbana ait $pH_{ilk}-\Delta pH$ grafiği.	46
4.25 DK-HAp adsorbana ait $pH_{ilk}-pH_{son}$ grafiği.	46
4.26 DK-HAp adsorbana ait $pH_{ilk}-\Delta pH$ grafiği.	47
4.27 YK-HAp adsorbana ait $pH_{ilk}-pH_{son}$ grafiği.	47
4.28 YK-HAp adsorbana ait $pH_{ilk}-\Delta pH$ grafiği.	47
4.29 DK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi.	48

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.30 YK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi.	49
4.31 TK-HAp adsorban için, Sr adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi. .	49
4.32 DK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna pH'nin etkisi.	50
4.33 YK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna pH'nin etkisi.	51
4.34 TK-HAp adsorban için, Sr adsorpsiyonuna pH'nin etkisi.	51
4.35 DK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.	52
4.36 YK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.	52
4.37 TK-HAp adsorban için, Sr adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.	53
4.38 DK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna V/m oranının etkisi.	54
4.39 YK adsorban üzerinde Sr adsorpsiyonuna V/m oranının etkisi.	54
4.40 TK-HAp adsorban için, Sr adsorpsiyonuna V/m oranının etkisi.	55
4.41 DK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.	56
4.42 YK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.	56
4.43 TK-HAp adsorban için, Sr adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.	57
4.44 Stronsiyumun DK adsorban üzerine adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafığı.	58
4.45 Stronsiyumun YK adsorban üzerine adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafığı.	59

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.46 Stronsiyumun TK-HAp adsorban üzerine adsorpsiyonunda $1/T'$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği.	61
4.47 Stronsiyumun TK-HAp adsorban üzerine adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi.	62
4.48 Stronsiyumun DK adsorban üzerine adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi.	64
4.49 Stronsiyumun YK adsorban üzerine adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi.	64
4.50 Stronsiyumun TK-HAp adsorban üzerine adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi.	65
4.51 Stronsiyumun DK adsorban üzerine adsorpsiyonu için D-R adsorpsiyon izotermi.	66
4.52 Stronsiyumun YK adsorban üzerine adsorpsiyonu için D-R adsorpsiyon izotermi.	66
4.53 Stronsiyumun TK-HAp adsorban üzerine adsorpsiyonu için D-R adsorpsiyon izotermi.	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Sr-90 ve Y-90'ın radyoaktif özellikleri.	7
2.2 Kalsiyum fosfat fazları.	18
4.1 Sırası ile DK ve YK adsorbanlara ait FT-IR pikleri.	30
4.2 TK-HAp adsorbana ait FT-IR spektrumunda gözlenen pikler.	32
4.3 DK-HAp adsorbanın kimyasal bileşimi.	41
4.4 YK-HAp adsorbanın kimyasal bileşimi.	42
4.5 TK-HAp adsorbanın kimyasal bileşimi.....	44
4.6 Optimum koşullar ve bu koşullardaki maksimum % adsorpsiyon değerleri	57
4.7 Stronsiyumun DK adsorban üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.	59
4.8 Stronsiyumun YK adsorban üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.....	60
4.9 Stronsiyumun TK-HAp adsorban üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.	61
4.10 Sr(II)'un DK, YK ve TK-HAp adsorbanlar üzerinde adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermi sabitleri.	67
4.11 Sr adsorpsiyonuna matriks iyonların etkisi (Diğer metallerin derişiminin Sr derişiminden düşük olduğu durumda).	68
4.12 Sr adsorpsiyonuna matriks iyonların etkisi (Diğer metallerin derişiminin Sr derişimi ile aynı olduğu durumda).	68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Ci	Curie (Radyoaktivite birimi).
MeV	Milyon elektron volt.
HAp	Hidroksiapatit.
 <u>Kısaltmalar</u>	
TAEK	Türkiye Atom Enerjisi Kurumu.
U.S.EPA	United States Environmental Protection Agency.
DK	Deniz kabuğundan hazırlanan adsorban.
YK	Yumurta kabuğundan hazırlanan adsorban.
TK-HAp	Tavuk kemiğinden hazırlan adsorban.
DK-HAp	DK adsorbanın modifiye edilmesiyle hazırlanan adsorban.
YK-HAp	YK adsorbanın modifiye edilmesiyle hazırlanan adsorban.

1. GİRİŞ

Endüstriyel aktivitelerin artışı ile ağır metaller, yapay bileşikler ve sıvı nükleer atıklar gibi kirleticilerin sularda birikmesiyle bazı ekosistemler bozulmakta ve çevresel kirlilikler şiddetlenmektedir. Bu tip kirleticilerin sularda birikmesiyle bunların insan sağlığı üzerindeki potansiyel zararları artmaktadır. Atık sulardan kirletici unsurların uzaklaştırılması gerekliliği, ekonomik ve etkili yöntemlerin geliştirilmesini dolayısıyla yeni teknolojilerin oluşturulmasını gerekli kılmıştır.

Çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal yöntemler ve membran prosesleri, endüstriyel atıklar için en çok tercih edilen yöntemlerdir. Bunlara alternatif olarak gelişen bir diğer yöntem ise biyolojik malzeme (biyokütle) ile adsorpsiyon yani biyosorpsiyondur. Genel tanım olarak; bir çözültiden biyokütle ile metalin uzaklaştırılması biyosorpsiyon olarak tanımlanır.

Biyosorpsiyon ilk olarak 1949 yılında Ruchhoft tarafından aktif çamur ile atık sudan ^{239}Pu ayrılması için kullanılmıştır (Volesky and Holan, 1995). O günden bu yana dek atık sulardan ağır metallerin ve radyonüklitlerin ayrılması için, algler, mayalar, mantarlar, canlı/cansız mikroorganizmalar gibi birçok biyomalzeme adsorban olarak kullanılmıştır.

Literatüre bakıldığında, sulu çözültülerden ağır metallerin ve radyonüklitlerin gideriminde, kalsiyum bazlı doğal adsorbanların ve doğal/sentetik hidroksiapatitin biyosorbent olarak kullanıldığı çalışmaların son yıllarda giderek arttığı görülmektedir. Lee et al. (1998), CaCO_3 yapılı yengeç kabuğu tozlarıyla sentetik sulu çözültiden Pb^{2+} iyonlarının giderimini incelemiş ve giderim mekanizmasını belirlemişlerdir. Bir diğer çalışmada, Moore vd. (2001), inek kemiği ve balık kılçığından elde ettikleri Ca bazlı apatit ile U ve Sr sorpsiyonunu araştırmış, K_d değerlerini hesaplamış ve her iki adsorban için de U gideriminin Sr gideriminden üç kat daha fazla gerçekleştiğini saptamışlardır.

Banat vd. (2000), yaptıkları çalışmada, hayvan kemiğinden elde edilen toz adsorbanla, kesikli sistem kullanılarak Zn giderimi incelenmiş, adsorpsiyon izotermi oluşturulmuş ve termodinamik çalışmalar yapılmıştır. Bir diğer çalışmada, hayvan kemikleri iki farklı ön işleme tabi tutularak adsorban haline getirilmiş ve Sr giderimi mekanizması ve etkinliği araştırılmıştır (Smiciklas et al., 2010).

Tsai vd. (2006), tavuk yumurtası kabuğu ve yumurta kabuğu membranının, sulu çözültiden metilen mavisi uzaklaştırılmasındaki etkinliğini araştırmış ve kullandıkları adsorbanların CaCO_3 yapısında olduğunu FT-IR analizleriyle desteklemişlerdir.

Witoon (2011), yumurta kabuğundan kalsinasyon ile CaO bazlı adsorban sentezlemiş ve bu adsorbanı CO₂ için sorbent olarak kullanmıştır. Başka bir çalışmada, yumurta kabuğundan ekstrakte edilen karbonat hidroksiapatit ile sulu çözeltilerden Cd²⁺ ve Cu²⁺ iyonları giderimi üzerine çalışılmış, adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir (Zheng et al., 2007). Liao vd. (2010), yumurta kabuğundan elde ettikleri karbonat hidroksiapatit ile yaptıkları başka bir çalışmada ise Pb²⁺ giderimini incelemişler ve adsorpsiyon kinetiğini belirlemişlerdir.

Hindistan'da yapılan bir çalışmada, Puri sahilinden toplanan bivalve türü deniz kabuklarıyla, sulu çözeltilerden, organik bir kirletici olan malakit yeşili boyası giderimi üzerine çalışılmış ve adsorpsiyona ait kinetik ve termodinamik çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Chowdhury and Saha, 2010).

Tonsuaadu vd. (1997), yaş metot kullanarak Mg ve Na ile substitue edilmiş karbonat-floroapatit sentezleyerek, bu adsorbanın sulu çözeltilerden Cd²⁺ ve Mn²⁺ giderimindeki etkinliğini araştırmışlar, sentezledikleri adsorbanları XRD, IR ve BET analizleriyle karakterize etmişlerdir.

Sulu çözeltilerden lizozom ve albümin proteinlerinin giderimi için yapılan bir çalışmada, sığır kemiği bazlı hidroksiapatit ve yaş metotla sentezlenen HAp adsorbanlar kullanılarak, adsorpsiyon veriminin 273-1073 K arasında, sıcaklıkla değişimi incelenmiş ve asidik proteinlerin gideriminde, sığır kemiğinden elde edilen HAp'ın sentetik HAp'tan daha yüksek adsorpsiyon verimine sahip olduğu belirtilmiştir (Akazawa et al., 1998).

Baybaş ve Ulusoy (2012), sentetik olarak elde ettikleri HAp ile poliakrilamid polimerini kompozit haline getirerek bir adsorban elde etmiş ve bu adsorban ile sulu çözeltilerden UO₂²⁺ ve Th⁴⁺ giderimini araştırmışlardır.

Smiciklas et al. (2000), sentetik hidroksiapatit için, kesikli denge tekniğini kullanarak, sıfır yükleme noktası pH'si (pH_{PZC}) tayini gerçekleştirmiş, sentetik HAp üzerinde Cd(II) ve Sr(II) iyonlarının giderimini araştırmış ve Cd(II) giderim veriminin Sr(II) giderim veriminden yaklaşık 4 kat daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Başka bir çalışmalarında ise, bazı iki değerlikli metal iyonlarının HAp ile giderimi araştırılmış ve adsorpsiyon verimleri sırasıyla şu şekilde bulunmuştur; Pb²⁺ > Cd²⁺ > Zn²⁺ > Sr²⁺ (Smiciklas et al., 2008).

Roskopfova vd. (2012), sulu çözeltilerden nikel gideriminde, yaş metotla sentezledikleri sentetik HAp ile ticari HAp'ın sorpsiyon kabiliyetini araştırmış ve adsorpsiyon prosesini kesikli yöntem ve ⁶³Ni radyoaktif izotopu kullanarak radyo izleyici yöntem ile gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri veriler sonucunda, Ni(II) adsorpsiyonu için sentetik HAp'ın ticari HAp'tan daha etkili bir adsorban

olduğunu belirtmişlerdir. Bir diğer çalışmalarında ise, sentetik HAp ile Sr(II) giderimini aynı yöntemleri kullanarak incelemişlerdir (Roskopfova et al., 2011).

Nano yapıli biohidroksiapatit sentezi için, Sidhu vd. (2011), *serratia sp.* bakterisinin kalsiyumfosfatı biyoakümülyasyon ile bünyesine alması özelliğinden faydalanmış ve elde ettikleri Bio-HAp ile sulu çözeltilerden Sr(II) giderimini incelemişlerdir. Adsorpsiyon verimi sonuçlarını ticari HAp ile kıyasladıklarında, Bio-HAp'ın ticari HAp'tan 7 kat daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır.

Hidroksiapatit ve trikalsiyumfosfat (TCP) ile yapılan bir çalışmada, hücre kültürü ortamından serum proteinlerinin adsorpsiyonu, sodyumdodesil sülfat-poliakrilamid jel elektroforez, kemilüminesans ve gaz kromatografisi yöntemleri kullanılarak karşılaştırılmış ve protein adsorpsiyonuna pH'nin etkisi incelenmiştir (Sharpe et al., 1996). Corami vd. (2007) ise sentetik HAp yüzeyinde Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunu, tekli ve çoklu metal ortamlarında gerçekleştirmiş ve hem Cu(II)'nin hem de Zn(II)'nin, Zn-Cu ikili sistem içerisinde adsorpsiyon veriminin azaldığını belirtmişlerdir.

Chattanathan (2009), tez çalışmasında, kedibalığı kılçığını ısıl ön işleme tabi tutmuş ve elde ettiğı doğal HAp ile kontamine yeraltı sularından uranyum giderimini, kesikli proses kullanarak gerçekleştirmiştir. Ayrıca farklı boyutlarda toz haline getirdiğı HAp adsorbanlar ile kolon çalışması gerçekleştirmiş ve bu toz adsorbanların çoklu bariyer sistemlerinde kullanıma uygun olduğunu belirtmiştir. Başka bir çalışmada, kontamine yeraltı sularından uranyum giderimi için HAp kullanılmış ve proses sonucunda immobilize uranyum-fosfat kompleks mineralinin oluştuğı, giderimin bu mekanizmayla gerçekleştiğı belirtilmiştir (Simon et al., 2008).

Sulu çözeltilerden iki değerlikli Cd(II) ve Cu(II) iyonları giderimi için yapılan bir çalışmada, doğal ve sentetik HAp kullanılmış, kesikli yöntem ve kolon prosesi uygulanarak, farklı iki iyonun giderimini etkileyen parametreler belirlenmiştir (Fernane et al., 2008). Kanel vd. (2011) ise kontamine yeraltı sularından U(VI) iyonlarının giderimi için nano-HAp sentezlemiş ve sentezledikleri HAp'ın SEM ve XRD analizlerini gerçekleştirek, adsorbanların 50 nm'den küçük olduğunu belirtmişlerdir.

Kaçan E. ve Kütahyalı C. (2011) tekstil atık su arıtma çamurundan ürettikleri aktif karbon ile stronsiyumun selektif adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Kaplan U. ve Altaş Y. (2008), sıvı nükleer atıklardan stronsiyumun uzaklaştırılmasında hidrolizlenmiş poliakrilonitril fiberin kullanılabilirliğinin incelemişlerdir.

Kalsiyumhidroksiapatit, kemiklerin ana malzemesidir ve atık hayvan kemiklerinin değerlendirilmesiyle eldesi kolay ve etkili bir adsorban kazanmak mümkün olabilmektedir. Aynı şekilde yumurta kabuğu, deniz kabuğu gibi doğal atıkların da kalsiyum bazlı (CaCO_3) olmasından faydalanılarak, birtakım ön işlemlerle HAp ve CaO adsorbanların elde edilmesi mümkün olabilmekte ve bunların atık sulu çözeltilerden, radyonüklitlerin, ağır metallerin, organik kirleticilerin giderilmesindeki etkinlikleri araştırılmaktadır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, yüksek biyoyuymumluluğu ile tanınan bir biyoseramik olan hidroksiapatit (HAp) ve kalsiyumoksit bazlı adsorbanlar, deniz kabuğu, yumurta kabuğu, tavuk kemiği gibi doğal birtakım malzemelerden çıkılarak, fiziksel ve kimyasal ön işlemler ile hazırlanmıştır. Adsorbanlar DK (deniz kabuğundan çıkılarak hazırlanan adsorban), YK (yumurta kabuğundan çıkılarak hazırlanan adsorban), TK-HAp (tavuk kemiğinden çıkılarak hazırlanan adsorban), DK-HAp (DK adsorbanın modifiye edilmesiyle hazırlanan adsorban) ve YK-HAp (adsorbanın modifiye edilmesiyle hazırlanan adsorban) şeklinde kodlanmış ve bundan sonraki bölümlerde bu isimlerle nitelendirilmişlerdir.

Hazırlanan toz adsorbanların yapı analizleri SEM (Taramalı elektron mikroskobu), EDX (Enerji saçılımlı X-ışınları spektroskopisi), XRD (X-ışını kırınımı) ve FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi) spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve adsorbanların yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

DK, YK ve TK-HAp adsorbanın sulu çözeltilerden Sr(II) giderimindeki etkinliğinin belirlenmesi için kesikli proses uygulanarak optimum sorpsiyon koşulları belirlenmiştir. Bu optimum koşullarda DK-HAp ve YK-HAp ile ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen verilerin adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmış ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Stronsiyum ve Özellikleri

Stronsiyumun kimyası kalsiyumun kimyasına benzerdir. Stronsiyum küçük miktarlarda da olsa oldukça yaygın bulunan bir elementtir ve magmatik kayalar minerallerinde, kalsiyum ve potasyumla yer değiştirebilir (Hem, J.D., 1985).

Stronsiyum (kimyasal sembolü Sr) hava ile temas ettiğinde hızlı bir şekilde sarımsılaşan gümüşümsü bir metaldir. 1790'da, İskoçya'da Adair Crawford ve William Cruikshank stabil stronsiyumu mineral strontianite içerisinde saptamışlardır. Metalik stronsiyum ise 1808 yılında Sir Humphry Davy tarafından mineralinden izole edilmiştir.

Stronsiyumun stabil ve radyoaktif izotopları fiziksel anlamda aynı özellikler gösterirler. Metalik stronsiyum tıpkı kurşun metali gibi yumuşak bir metaldir. Kimyasal reaktivitesi oldukça yüksek olduğundan doğada sadece bileşikleri halinde bulunur. İlk kesildiğinde parlak gümüşümsü bir yüzeye sahip olan metalik stronsiyum, çabucak havayla reaksiyona girer ve rengi sarıya döner. İnce kesilmiş stronsiyum hava ile temas ettiğinde patlar ve alev oluşturur. Bu yüksek reaktivitesi dolayısıyla, genellikle kerosen içerisinde muhafaza edilir (U.S. Environmental Protection Agency, 2012).

Stronsiyum doğada başlıca selestit (SrSO_4) ve strontianit (SrCO_3) mineralleri şeklinde bulunur ve yer kabuğunun % 0.025'lik kısmını oluşturur.

Stronsiyumun çeşitli ticari ve araştırma amaçlı kullanım alanları vardır. Bazı optik malzemelerin yapımında ve yaydığı kırmızı ışıktan yararlanılarak, işaret fişekleri, havai fişekler gibi piroteknik aletlerin yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca stronsiyum elektron tüplerindeki oksijen eliminatörlerinde ve renkli televizyon tüplerinin camlarının yapımında da kullanılmaktadır (Argonne National Laboratory, 2006).

2.1.1 Stronsiyum izotopları

Stronsiyum doğada dördü kararlı olmak üzere on altı izotopu halinde bulunur. En yaygın bulunan formu doğal stronsiyumun % 83'ünü oluşturan stronsiyum-88'dir. Diğer kararlı izotopları stronsiyum-84 (% 0.6), stronsiyum-86 (% 9.9) ve stronsiyum-87 (% 7.0)'dir. Diğer on iki izotopu radyoaktiftir. Sr-89 nükleer reaktörlerin etrafında bulunabilmesine ve Sr-85'in endüstride ve ilaç sektöründe kullanılmasına rağmen Sr-90 doğadaki en önemli radyoaktif izotoptur (Argonne National Laboratory, 2006).

2.1.2 Radyoaktif Stronsiyum-90

Radyoaktif Sr-90 diğer birçok radyonüklid gibi 1940'larda atom bombasının geliştirilmesi için yapılan nükleer denemeler sonucunda keşfedilmiştir. Sr-90, nükleer reaktörler ve nükleer silahlar içerisindeki uranyum ve plütonyumun fisyonu sonucu oluşan bir yan üründür. Nükleer reaktörlerin atıkları Sr-90 ihtiva eder ve Sr-90, bu atıkların içerisindeki en tehlikeli bileşenlerden biri olarak kabul edilir. Reaktör içerisindeki fisyon sonucu oluşan Sr-90 reaktörün parçalarını ve akışkanları kontamine edebilir (U.S.EPA, 2012).

Sr-90 büyük ölçüde 1950 ve 1960'lardaki nükleer silahların atmosferik denemeleri sonucu geniş bir alana yayılmıştır. Yayılım çok yavaş gerçekleştiğinden, bu testlerden kaynaklanan şu anki radyasyon seviyeleri oldukça düşüktür. 1986 yılında Çernobil Nükleer Enerji Santrali'nin dördüncü ünitesinde gerçekleşen kaza sonucu da büyük miktarda Sr-90 çevreye yayılmıştır. Sr-90'ın büyük bir kısmı Sovyetler Birliği Cumhuriyetleri'nde birikmiştir. Geri kalanı ise Kuzey Avrupa'ya ve dünyanın geneline serpinti şeklinde dağılmıştır. A.B.D' ye ise önemli miktarda Sr-90 ulaşmamıştır (TAEK, 2007).

Sr-90 radyasyon yayımlayarak bozunduğunda Y-90'a dönüşür ve Y-90 da bozularak kararlı zirkonyuma dönüşür. Sr-90'ın yarı ömrü 29.1 yıl, Y-90'ın yarı ömrü 64 saattir. Sr-90 orta enerjili beta parçacıkları yayımlarken, Y-90 yüksek enerjili (enerjetik) beta parçacıkları yayımlar. Sr-90'ın en büyük tehlikesi Y-90'a ait olan enerjetik beta parçacıklarından kaynaklanır (Argonne National Laboratory, 2006).

Sr-90 tıbbi ve zirai uygulamalarda radyoaktif izleyici olarak kullanılır. Sr-90'nın radyoaktif bozunması sonucu üretilen ısı enerjisi, uzun ömürlü, taşınabilir enerji kaynakları için elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Bunlar genellikle deniz fenerleri, hava istasyonları ve uzay araçları gibi uzak yerlerde kullanılır. Ayrıca, elektron tüplerinde, göz hastalıklarının tedavisinde ve endüstriyel kalınlık ölçerlerde (radyasyon kaynağı olarak) de kullanılır. Sr-90 belli ve sınırlı miktarlarda kemik kanserinin tedavisinde de kullanılmaktadır.

Sr-90; halojenler, oksitler ve sülfürleri içeren birçok kimyasal formda bulunabilir ve doğada kolaylıkla hareket ederek yayılabilir. Doğada ve besin zincirinde geniş alana yayılabildiğinden, herkes küçük miktarlarda da olsa Sr-90'a maruz kalmaktadır. Son 30 yıldır nükleer silah denemelerine ara verildiği için diyetle vücuda alınan Sr-90 miktarı sabit bir şekilde azalma göstermektedir. Ancak nükleer tesislerde çalışan veya yakınlarında yaşayan insanların maruz kaldıkları Sr-90 miktarı artmış olabilir. Bu konudaki en önemli endişe, bir nükleer reaktörde gerçekleşebilecek bir kaza veya yüksek seviye nükleer atıklarda olabilecek bir kaza sonucu oluşabilecek maruz kalmadır. İnsanlar kontamine

olmuş toz içerisinde küçük seviyelerdeki Sr-90'ı soluma ile bünyelerine alabilirler. Ancak Sr-90'ın yiyecekler veya suyla yutularak alınması, başlıca alım yoludur.

İnsanlar Sr-90'ı yiyerek veya içerek bünyelerine aldıklarında, % 70-80 kadarı vücut boyunca ilerler. Geriye kalan % 20-30'luk kısmın neredeyse tamamı kemiklerde absorblanarak depolanır. % 1 kadarı ise kan hacmi, hücre dışı sıvı, yumuşak doku ve kemik yüzeyleri arasında dağıtılır ve buralarda kalarak bozunuma uğrayabilir veya vücuttan atılabilir.

Sr-90 kimyasal olarak kalsiyuma benzerlik gösterdiği için kemiklerde ve kan yapıcı dokularda (kemik iliği) depolanma eğilimi gösterir. Bu yüzden Sr-90 “kemik arayıcı” olarak adlandırılır. Sr-90'ın iç ışınlamasına maruz kalmak, kemik kanserine, kemik etrafındaki yumuşak dokunun kanserine ve lösemiye neden olabilir. Sr-90'a maruz kalma oranı arttıkça kanser riski de artar. Bu risk Sr-90'ın ortamdaki konsantrasyonuna ve maruz kalma koşullarına bağlıdır (U.S.EPA, 2012).

Çizelge 2.1 Sr-90 ve Y-90'ın radyoaktif özellikleri (Argonne National Laboratory, 2006).

İzotop	Yarı-ömür	Spesifik Aktivite (Ci/g)	Bozunum Şekli	Radyasyon Enerjisi (MeV)		
				Alfa (α)	Beta (β)	Gama (γ)
Sr-90	29.1 yıl	140	β	—	0.20	—
Y-90	64 saat	550 000	β	—	0.94	< 0.001

2.2 Radyoaktif Atık Kaynakları ve Türleri

Nükleer maddelerin gerek nükleer reaktörlerde gerekse tıbbi ve endüstriyel kullanımı sonucunda radyoaktif atıklar oluşur. Kaynağı ne olursa olsun ortaya çıkan bu radyoaktif atıklar güvenli, ekonomik, çevrenin ve halkın kabul edebileceği bir şekilde yönetilmek zorundadır.

Radyoaktif atıklar taşınma, depolama ve atık düzenlemelerini kolaylaştırmak için içerdiği radyoaktif malzemenin konsantrasyonu ve radyoaktif kaldıkları süre dikkate alınarak sınıflandırılırlar. Kategorilerin tanımı ülkeden ülkeye değişmekle beraber radyoaktif atıklar düşük seviye, orta seviye ve yüksek seviyeli atıklar olarak sınıflandırılabilir.

Düşük seviyeli atıklar (DSA), normal olarak işçi tulumları, taşıma kapları, şırıngalar gibi malzemelerin az miktardaki kısa ömürlü radyoaktivite ile teması sonucu oluşur. DSA'lar genellikle lastik eldivenler kullanılarak işleme tabi tutulur. Nükleer güç santrallerinin hizmetten çıkarılması esnasında oluşan birçok atık DSA sınıfına girer.

Orta seviyeli atıklar (OSA), tipik olarak nükleer malzeme ile birlikte kullanılmış ekipman veya radyoaktif akışkanların temizlenmesinde kullanılmış iyon değişim reçineleri gibi daha çok endüstriyel malzemelerdir. Bunlar tipik olarak ihmal edilebilir düzeyde ısı üretirler, fakat kısa veya uzun süreli radyasyon yayarlar ve korunmak için zırhlama gerekir. Kullanılmış nükleer yakıtların yeniden işlenmesi sırasında yakıtın çözülme-yen metal kısımlarını içeren atıklar OSA kategorisinde değerlendirilir.

Yüksek seviyeli atıklar (YSA), fisyon reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan yüksek derecede radyoaktif ve uzun ömürlü elementleri içerirler. Yüksek seviyeli atık kategorisinde ayırım yeniden işlenilmeyecek olan kullanılmış nükleer yakıt (KNY) ve yeniden işleme uygulamasının kalıntıları arasında yapılır. Bu iki alt grup biçim ve içerik olarak farklılıklar arz etseler de (örneğin yeniden işleme atıkları akışkandır) benzer şekilde yönetilirler.

Atıkların işlenmesi ve taşınmasında en önemli faktör atıkların radyoaktivite seviyeleridir. Fakat atıkların nihai depolanması için diğer bir önemli faktör, radyoaktif izotopların yarı ömürleriyle belirlenen izole olarak saklanacak zamanın uzunluğudur. Yüksek seviyeli atık ve kullanılmış nükleer yakıtta bulunan bazı uzun ömürlü izotoplar için binlerce yıllık izolasyon gerekir (TAEK, 2010).

2.3 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir çözelti içerisindeki gaz veya sıvının, sıvı veya katı bir adsorban yüzeyinde birikmesi (akümüle olması) ile moleküler veya atomik bir film oluşması şeklinde meydana gelen bir prosestir. Bu proses, bir maddenin bir katı veya sıvı içerisine difüze olması işlemi olan absorpsiyondan farklıdır. Sorpsiyon terimi her iki prosesi de kapsarken, desorpsiyon terimi ters prosesi ifade eder.

Adsorpsiyon birçok doğal fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemlerde etkilidir ve aktif kömür, sentetik reçineler ve su arıtma gibi endüstriyel uygulamalarda büyük ölçüde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon yüzey gerilimine benzer şekilde, yüzey enerjisinin bir sonucudur.

Fizisorpsiyon ya da fiziksel adsorpsiyon, adsorbanın Van der Waals etkileşimleri (zayıf etkileşimler) ile sadece yüzeye tutunması ile oluşan

adsorpsiyondur. Kemisorpsiyon ise fizisorpsiyona neden olan Van der Waals etkileşimlerinin aksine, bir molekül veya iyonun kimyasal bağlarla yüzeye tutunması prosesidir (Oremusová, 2007).

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının (derişim, basınç, sıcaklık vb.) değıştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir. Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır (Smith, 1981).

2.3.1 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorpsiyon izotermi adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan kimyasal miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi temsil eder. Genel olarak, sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir.

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorpsiyon miktarında ve çözelti konsantrasyonunda bir değışiklik olmaz.

Adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde konsantrasyonu ile değışim gösteren fonksiyonlardır. Denge izotermi modellerin oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. Belli bir şarttaki izotermi bir modele uyarken başka şartlarda ise bu modele uymamaktadır. Bu nedenle genelde uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır. Bulunan modellerde bazı varsayımlar yapılarak yeni modeller geliştirilebilir. Günümüzdeki çalışmalar genellikle belirlenmiş modeller kullanılarak, bu modeller yardımıyla adsorban veya adsorplanan maddenin (adsorban) değıştirilmesi üzerinedir (Slejko, 1985). En genel kullanım gören izotermi Langmuir ve Freundlich denklemleridir (Ng et al., 2003; Wong et al., 2004; Aksu ve Yener, 2001; Aksu ve ark., 1999).

2.3.1.1 Langmuir izotermi

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorban başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş madde miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı metal konsantrasyonu ve adsorban yüzeyi üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.

Langmuir eşitliği şu şekilde gösterilmektedir;

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

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.2)$$

Langmuir eşitliği lineer formda ise şu şekilde gösterilmektedir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L} \right) C_e \quad (2.3)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorbanın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg)

Q_{max} : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

Burada C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla a_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerinin değerini verecektir. Q_{max} (K_L/a_L) tek tabakalı adsorban kapasitesini göstermekle birlikte adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini temsil eder. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Langmuir izotermi homojen bir adsorpsiyon olduğu için her molekülün aktivasyon enerjisi aynıdır. Düşük konsantrasyonlarda Henry yasayı geçerli olduğu durumda C_e çok küçüktür. O zaman;

$$q_e = K_L C_e \quad (2.4)$$

şeklinde olur.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır (eşitlik 2.5) ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Aksu ve Yener, 2001; Başbüyük ve Forster, 2003; Ho and Wang, 2004; Bayat, 2002).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2.5)$$

b (a_L): Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır;

-Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur,

-Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur,

-Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip kabul edilir,

-Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz (Smith, 1981).

2.3.1.2 Freundlich izotermi

Freundlich, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorban yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir (Moon, 1983; Al-Duri, 1988; McKay, 1980).

Freundlich izoterminde ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak bu eşitlik elde edilmiştir. Bu eşitlik Langmuir eşitliğinden farklı olarak düşük konsantrasyonlarda Henry kanununu uygulamaz ve dengeden sonra tam sabit bir adsorban değeri elde edilemez. Bu izotermin en büyük dezavantajı bunlardır. Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için Eşitlik 2.6'yı türetmiştir;

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.6)$$

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

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izoterminde Eşitlik 2.6'nın her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilir (Eşitlik 2.7);

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.7)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i verir. $n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Chiou and Li, 2002).

2.3.1.3 Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) modelinde, adsorpsiyon yüzey gözenekliliği ve gözenek hacmi ile ilgili bir modeldir. Bu model, adsorpsiyonu daha çok enerjetik açıdan inceler.

D-R izoterm modeli, düşük konsantrasyon aralıklarında uygulanabilir ve hem homojen hem de heterojen yüzeyleri tanımlamakta kullanılan bir modeldir. D-R izotermi, yüzey adsorpsiyonunda gözeneklerin küçükten büyüğe doğru sırasıyla dolduğu düşünülerek türetilen ve mikro gözeneklerin hacim dağılımını veren bir modeldir. D-R eşitliği aşağıdaki gibidir;

$$\ln C_{ads} = \ln X_m - \beta \varepsilon^2 \quad (2.8)$$

X_m : Maksimum sorpsiyon kapasitesi (spesifik mikro gözenek hacmi)

β : Ortalama sorpsiyon enerjisi

ε : Polanyi potansiyeli

$$\varepsilon = RT \ln\left(\frac{1}{1 + C_e}\right) \quad (2.9)$$

R : Gaz sabiti (kJ/mol)

T : Sıcaklık (K)

Eğer $\ln C_{ads}$ 'a karşı ε^2 grafiği çizilirse, β (mol/K)² ve X_m sırasıyla doğrunun eğiminden ve kesim noktasından elde edilir. Sorpsiyon enerjisi, aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanabilir (Hasany et al., 2002; Shahwan and Erten, 2002).

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (2.10)$$

2.3.2 Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik parametrelerin belirlenmesi (yani adsorpsiyon sırasındaki Gibbs serbest enerjisi (G), entalpi (H) ve entropi (S) değişimleri) katı sıvı ara yüzeylerinde gerçekleşen adsorpsiyon proseslerinin, yürütücü kuvvetlerinin ve mekanizmalarının kilit noktasıdır. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilirler;

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S \quad (2.11)$$

ΔG : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS : Entropi değişimi (kJ/mol)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c Eşitlik 2.12 yardımı ile hesaplanır (Dakiky et al., 2002).

$$K = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.12)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Eşitlik 2.12 yardımı ile bulunan K_c sabitinin başlangıç madde konsantrasyonlarına (C_0) karşı grafiğe dökülmesi ile bulunan (oluşan doğrunun kesim noktası) K_d , Eşitlik 2.13'e yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur;

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (2.13)$$

R: Gaz sabiti (8.314 J/molK)

Eşitlik 2.13 kullanılarak, $\ln K_d$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH ve ΔS değerleri hesaplanmaktadır. ΔH 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG 'nin

negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS 'nin pozitif değerleri ise katı/zlti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir.

2.3.3 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

2.3.3.1 pH

Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği zltinin pH'si birkaç nedenle adsorplama hızını etkileyebilmektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetli bir şekilde adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorplama prosesi zltinin pH'si tarafından engellenmektedir. Bu nedenle asidik ve bazik bileşenlerin iyonlaşma oranları, dolayısıyla zltinin iyonizasyon derecelerini kontrol ettiğinden pH zltide meydana gelen adsorpsiyon olayını etkilemektedir

2.3.3.2 Sıcaklık

Adsorplama reaksiyonları genellikle ekzotermik reaksiyonlar olduğundan, sıcaklığın dūřmesiyle genellikle adsorplama derecesi artar. Adsorplama prosesindeki entalpinin değişmesi, adsorplama olayının ekzotermik veya endotermik bir reaksiyon olmasından veya kristallenme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır.

2.3.3.3 Yüzey alanı

Adsorpsiyon adsorbanın yüzey alanı yanında bunun kimyasal yapısına ve geçirmiş olduğu bir takım işlemlere bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorplayıcı gleri çok fazladır. Örneğin, basınç altında üzerinde su buharı geçirilmek suretiyle ısıtılmış olan kömür bu işlemi görmemiş olan kömüre göre çok daha aktiftir.

2.3.3.4 Adsorplanan maddenin yapısı

zltiden herhangi bir maddeyi adsorplama olayında, adsorplamanın ani bir olay olduğu ve çözünen madde çözünürlüğünün adsorplama dengesini büyük oranda kontrol ettiği bilinmektedir. Adsorplama olayında çözünmüş maddenin adsorplama derecesi ve çözünürlüğü arasında ters bir bağıntı vardır. Çözünürlük adsorplama ilişkilerinde, adsorplama olayı meydana gelmeden önce çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekmektedir. Çözünürlük kabiliyeti ve çözünen-çözücü bağ kuvvetlerinin artması ile adsorplama derecesi düşer (Gök, 2010).

2.4Biyosorpsiyon

Son yıllarda, atık sulardan kirleticilerin gideriminde biyolojik yöntemler üzerine birçok araştırılma yapılmıştır. Kirleticilerin gideriminde biyolojik teknolojilerin kullanımının üç önemli avantajı bulunmaktadır. İlk olarak, biyolojik prosesler kullanılarak, kontamine olmuş bölgelerin temizlenmesi kontaminasyonun olduğu yerde (in situ) gerçekleştirilebilir. İkinci olarak, biyoproses teknolojileri genellikle çevre için zararsız proseslerdir ve ayrıca bu işlemler ekonomik ve etkilidir.

Biyolojik malzemeler kullanılarak sulardan metallerin, radyonüklitlerin veya organiklerin uzaklaştırılmasında etkili olan mekanizmalar kullanılan biyolojik malzemeye göre biyoakümülyasyon veya biyosorpsiyon olarak adlandırılır. Biyosorpsiyon mekanizması ölü biyokütlenin kullanımı ile gerçekleşirken, biyoakümülyasyon canlı hücrelerin kullanıldığı proses olarak tanımlanır. Bu durumda, biyosorpsiyon kirleticilerin atık sulardan ölü/inaktif biyolojik materyaller veya biyolojik kaynaklardan elde edilen malzemelerle ile pasif alımı olarak tanımlanabilir (Vijayaraghavan and Yun, 2008).

2.4.1 Biyosorbentler

Metallerin/organik kirleticilerin (boyalar) giderimi için kullanılan biyosorbentler temel olarak; bakteriler, mantarlar, algler, endüstriyel atıklar, zirai atıklar ve diğer polisakkarit materyallerdir. Genel anlamda, bütün biyosorbent çeşitleri neredeyse tüm metallerin gideriminde iyi bir biyosorpsiyon kapasitesi göstermektedir.

Bakteri grubunda yer alan etkili metal biyosorbentleri, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces* vb.dir. Önemli mantarsı biyosorbentler *Aspergillus*, *Rhizopus* ve *Penicillium*'u içermektedir. Bu mikroorganizmalar çeşitli gıda/farmasötik endüstrilerinde geniş kullanım alanına sahip olduğundan, bu endüstrilerde atık olarak da üretilirler ve böylece düşük maliyetle veya ücretsiz olarak elde edilebilirler. Diğer önemli biyosorbent, son yıllarda yüksek oranda rağbet gören yosunlardır. Birçok insan tarafından deniz yosunu olarak bilinen deniz algleri, dünyanın birçok bölgesinde mevcut olan biyolojik kaynaklardır. Algel türler -kırmızı, yeşil ve kahverengi deniz yosunları- içinde bulunan kahverengi deniz yosunları oldukça etkili biyosorbentlerdir. Bu özellikleri hücre duvarlarında bulunan jel formundan kaynaklanan aljinat yapısının varlığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, makroskopik yapıları da sorpsiyon prosesleri için oldukça elverişlidir. Ancak deniz yosunları bir atık türü olarak kabul edilmez, aslında onlar sadece agar (su yosunlarının işlenmesiyle elde edilen bir tür jelatin türü), aljinat (kıvam ve dayanıklılığı artırıcı olarak gıda ve bazı ilaçlarda kullanılan katkı maddesi) ve karajenan (yosundan elde edilen lifli kıvam arttırıcı

katkı maddesi) üretimi için hammadde kaynaklarıdır. Bu yüzden biyosorpsiyon prosesi için deniz yosunu seçilirken son derece dikkatli olunması gerekir.

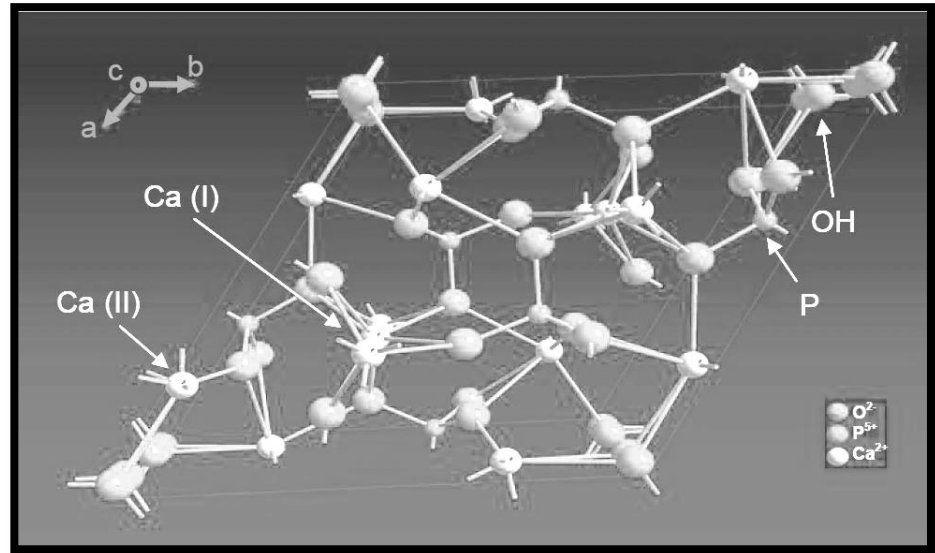
Son dönemlerde endüstriyel ve zirai atıklardan düşük maliyetli adsorbanların geliştirilmesi için sayısız çalışma gerçekleştirilmiştir. Yengeç kabukları, aktif çamur, pirinç çeltiği, yumurta kabukları ve turba yosunu en çok ilgi gören biyomalzemelerdendir.

Atık sulardan boyar maddelerin biyosorpsiyonunda mikrobiyal biyokütleler (bakteri, mantar, mikroalg vb.), makroskopik malzemelerden (deniz yosunları, yengeç kabukları vb.) daha iyi performans göstermektedir (Vijayaraghavan and Yun, 2008).

2.5 Hidroksiapatit

Hidroksiapatit (HAp), kemik, hücreler ve kan desteğinden oluşan canlı bir malzemedir. Vücut içinde sağladığı mekanik dayanımın yanında kalsiyum ve fosfat açısından mineral deposudur. Canlıların iskelet sistemini oluşturan kemikler, kolajen ana faz içerisinde HAp kristalleriyle desteklenmiş doğal kompozit bir yapıdır. Canlının türüne, yaşına ve cinsiyetine bağlı olmakla beraber, kemik ağırlıkça yaklaşık % 20 oranında organik matris (% 90'ı kolajen ve % 10'u ise diğer organik maddeler; yağlar, proteinler, polisakkaritler), % 70 mineral (kalsiyum fosfat) ve % 10 oranında sudan oluşur. Kemikteki mineral, temel olarak HAp'ın kristal yapısına benzeyen bir çeşit kalsiyum ve fosfat apatitidir. Kemik kollojenden oluşan organik kısmı yumuşak bir yapıya sahip olup kemiğe sertliğini veren hidroksiapatit bileşenidir. Seramik-organik kompozit olarak kemik yüksek elastik modüle ve tokluğa sahiptir.

HAp'ın bulunduğu aile genel olarak $M_{10}(XO_4)_3Y_2$ şeklinde formüle edilebilir. Burada M çeşitli metalleri (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Pb^{+2}); X harfi P, As, Si, Ge, S, ya da Cr atomlarını ve Y harfi de OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , CO_3^{2-} gibi atom ve molekülleri temsil edebilmektedir. Hekzagonal kristal yapısına sahip HAp'ın kimyasal formülü $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2/Ca_5(PO_4)_3OH$ bileşiminde Ca/P mol oranı 1,67 ve ağırlıkça % 39.9 Ca, % 18.5 P, ve % 3.38 OH ihtiva etmektedir. Şekil 2.1'de HAp kristalinin yapısı görülmektedir;



Şekil 2.1 HAp'ın kristal yapısı (Rivera-Munoz, 2011).

HAp, canlı vücudunda bulunan sert dokuların başlıca inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat esaslı bir seramik olup, biyoyumluluğu ve biyoaktifliği nedeniyle yapay kemik ve kemik dolgu maddesi olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında, metalik biyomalzemelerin kaplanmasında, ortopedik uygulamalarda, fazla dayanım gerektirmeyen kemik dolgu malzemesi uygulamalarında, diş implantları ve kontrollü ilaç salınım sistemleri gibi çok sayıda alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bahsedilen kullanım alanlarının yanı sıra, sentetik ve doğal HAp'ın adsorban olarak kullanılmasıyla atıkların giderilmesi ve geri kazanımlarına ilişkin çalışmalar mevcuttur. Değişik doğal malzemelerden yola çıkılarak modifiye edilmiş bu materyaller; Sr(II), U(VI), Np(V), Eu(III), Am(III) gibi radyonüklitlerin ve Co(II), Zn(II), Cu(II) ve Cd(II) gibi ağır metallerin sulu çözeltilerden giderilmesinde etkili bir adsorban olarak kullanılmaktadır (Sidhu et al., 2011; Ko et al., 2004).

HAp termal olarak işleme maruz bırakıldığında, 900-1200°C sıcaklıkları arasında yapısındaki Ca/P mol oranına göre bozunmaya uğramaktadır. Dolayısıyla malzemenin sinterleme sıcaklıkları gibi yüksek sıcaklıklarda termal işlenmesi söz konusu olduğunda HAp'ın stokiometrisi çok önemli bir konuma gelmektedir. HAp'ın 1.67 olan Ca/P oranından hafif sapmalar bu işlemler sırasında başka kalsiyum fosfat fazlarının (alfa/beta-trikalsiyum fosfat, tetra kalsiyum fosfat) oluşumuna sebebiyet verebilmektedir. Bunun dışında HAp'ın asitliği, stokiometrisi ve çözünürlüğü arasındaki sıkı ilişkinin bilinmesinde fayda vardır. Bu ilişki incelendiğinde, Ca/P mol oranının düşüklüğü ve HAp'ın bulunduğu ortamın asitliğinin artması, HAp'ın çözünürlüğünün artmasına neden olmaktadır. Ca/P mol oranının stokiometrik oran olan 1.67'ye yaklaşmasıyla HAp'ın çözünürlüğünde azalma gözlenmektedir. Çizelge 2.2'de Ca/P mol oranına göre sıralanmış kalsiyum fosfat fazları görülebilmektedir.

Çizelge 2.2 Kalsiyum fosfat fazları.

<i>Ca/P</i>	<i>İsim</i>	<i>Formül</i>	<i>Kısaltma</i>
2.00	Tetra-kalsiyum fosfat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$	TetCP
1.67	Hidroksiapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 / \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	HAp
1.50	Tri-kalsiyum fosfat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TCP
1.33	Okta-kalsiyum fosfat	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCP
1.00	Dikalsiyumfosfat dihidrat	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD
1.00	Dikalsiyum fosfat	CaHPO_4	DCPA
1.00	Kalsiyum pirofosfat	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	CPP
1.00	Kalsiyum pirofosfat dihidrat	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CPPD
0.7	Hepta-kalsiyum fosfat	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	HCP
0.67	Tetra-kalsiyum dihidrojen fosfat	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	TDHP
0.5	Mono-kalsiyum fosfat monohidrat	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MCMP
0.5	Kalsiyum metafosfat	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	CMP

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Çalışmada kullanılan doğal kalsiyum bazlı adsorbanlar yumurta kabuğu, donax trunculus türü deniz kabuğu ve tavuk butu kemiği kullanılarak hazırlanmış, kimyasal maddeler ise Merck firmasından temin edilmiştir. Doğal malzemelerin öğütülmesi için Tekmar A-10 Analytical Mill öğütücü, kalsinasyon işlemleri içinse Electro-Mag M420 Model fırın kullanılmıştır.

Sr alım denemelerinde kullanılacak olan Sr çözeltilerinin hazırlanması için $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) tuzu kullanılmıştır. Hazırlanan stok çözeltilerden seyreltme ile istenen derişimde çözeltilerin hazırlanması deiyonize bidistile su kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sr alım denemelerinde pH etkisinin belirlenebilmesi için yapılan deneyde kullanılan çözeltilerin pH'leri nitrik asit (HNO_3) ve amonyak (NH_3) kullanılarak ayarlanmıştır. pH ölçümleri için Hanna Instrument 8521 Model pH metre kullanılmış, pH metre günlük olarak tampon çözeltiler (pH 4 ve 7) kullanılarak kalibre edilmiştir.

DK ve YK adsorbanların yapısına HAp oluşturmak için % 85'lik fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmıştır.

Adsorbanların sıfır yükleme noktası pH'lerinin (pH_{PZC}) belirlenmesi için inert elektrolit ortam olarak potasyum nitrat (KNO_3) (Merck) çözeltisi kullanılmıştır. pH ayarlamaları ise nitrik asit (HNO_3) ve potasyum hidroksit (KOH) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Denemelerde kullanılan adsorbanlar ile Sr çözeltilerinin etkileştirilmesi kesikli sistem kullanılarak, GFL-1083 Model termostatlı su banyolu çalkalayıcı ile gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonunda çözeltide adsorplanmadan kalan Sr miktarının belirlenmesi için Perkin-Elmer Optima 2000 DV ICP-OES model indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi kullanılmıştır.

3.2 Adsorbanların Hazırlanması

3.2.1 DK adsorbanın hazırlanması

- İzmir-Güzelbahçe sahilinden toplanan *Donax trunculus* türü deniz kabukları (Şekil 3.1) tuzların giderilmesi için önce çeşme suyu, ardından deiyonize su ile yıkanmıştır.
- 105°C’de ön ısıtma yapılarak malzemenin gevrekleşmesi sağlanmıştır.
- Gevrekleşen deniz kabuklarına önce kaba öğütme ardından ince öğütme işlemleri uygulanmıştır.
- Toz haline gelen deniz kabukları elenerek 0.125 mm’nin altında kalan fraksiyon ayrılmıştır.
- Ayrılan fraksiyon 900°C’de 8 saat kalsine edilmiştir (kalsinasyon sırasındaki kütle kaybı % 46 olarak saptanmıştır).



Şekil 3.1 *Donax trunculus* türü deniz kabukları.

3.2.2 YK adsorbanın hazırlanması

- Beyaz yumurta kabukları önce çeşme suyu ardından deiyonize su ile yıkanıp zarlarından ayrılmıştır.
- Yumurta kabuklarına 105°C’de ön ısıtma yapılarak gevrekleşmeleri sağlanmıştır.

- Gevrekleşen yumurta kabukları önce havanda öğütülmüş ardından ince öğütme işlemi uygulanmıştır.
- Toz haline gelen yumurta kabukları elenerek 0.125 mm'nin altında kalan fraksiyon ayrılmıştır.
- Ayrılan fraksiyon 900°C'de 8 saat kalsine edilmiştir (kalsinasyon sırasındaki kütle kaybı % 46 olarak saptanmıştır).

3.2.3 TK-HAp adsorbanın hazırlanması

- Tavuk butları etli, yağlı kısımlarından sıyrılarak ufak parçalar olacak şekilde çekiçe kırılmıştır.
- Kemik parçaları bir erlende eter içerisinde 2 gün bekletilmiştir ve daha sonra saf suyla yıkanmıştır.
- Kemik parçalarına 105°C'de ön ısıtma yapılarak gevrekleşmeleri sağlanmıştır.
- Gevrekleşen kemik parçaları önce havanda öğütülmüş ardından ince öğütme işlemi uygulanmıştır.
- Toz haline gelen kemik parçaları elenerek 0.125 mm'nin altında kalan fraksiyon ayrılmıştır.
- Ayrılan fraksiyon 850°C'de 8 saat kalsine edilmiştir (kalsinasyon sırasındaki kütle kaybı % 50 olarak saptanmıştır).

3.2.4 DK-HAp adsorbanın hazırlanması

- Hazırlanan toz DK adsorbanlar kütlece 1:1.2 olacak şekilde H_3PO_4 ile 4 saat süreyle manyetik karıştırıcı kullanılarak etkileştirilmiştir.
- Krozelere alınan adsorbanlar 900°C'de 2 saat kalsine edilmiştir.

3.2.5 YK-HAp adsorbanın hazırlanması

- Hazırlanan toz YK adsorbanlar kütlece 1:1.2 olacak şekilde H_3PO_4 ile 4 saat süreyle manyetik karıştırıcı kullanılarak etkileştirilmiştir.
- Krozelere alınan adsorbanlar 900°C'de 2 saat kalsine edilmiştir.

3.3 Kullanılan Cihazlar

3.3.1 ICP-OES (İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi)

ICP-OES, birçok elementin aynı anda nicel tayininde kullanılan analitik metotlardan birisidir. Düşük derişim seviyelerinin tayininde başarılı bir analitik yöntemdir. Derişim değerleri iz ve ultraiz (ppb ve daha düşük) düzeyde olan

elementlerin saptanmasında atomik absorpsiyon spektroskopisine (AAS) alternatiftir. Atomik spektroskopi yöntemlerinde incelenecek madde, ısı ile bozundurularak sıcak gaz bulutuna dönüştürülürken, plazma spektroskopilerinde madde plazma ortamında bozundurulur. Plazma, argon ya da helyum gibi kolayca iyonlaşabilen inert bir gazın katyon ve elektronlarından meydana gelen ve elektrik akımını ileten bir ortamdır.

Plazma ortamında, gelen örneğin 10 000 K'e ulaşan sıcaklıkta elementlerine ayrışma, atomlaşma ve uyarılma işlemlerinin gerçekleşmesi sağlanır. Uyarılmış enerji düzeylerinde bulunan atom veya iyonlar düşük enerji düzeylerine dönerken maddeyi oluşturan elementler kendilerine özgü frekansta ışık salarlar. Bu ışık şiddeti, örnek içerisindeki elementlerin derişimi ile doğru orantılıdır ve bir emisyon spektrometresi ile ölçülür.

Spektrometre özgün frekansları farklı dalga boylarına ayırabilme ve nicel sonuç alabilmeyi sağlar. ICP-OES cihazı ICP ve optik spektrometre kısımlarında oluşmaktadır. ICP torch 3 adet yoğunlaştırılmış kuvars cam tüp ve torch çevresinde radyo frekansı (RF) jeneratör bobini içerir. Torch'un açılmasıyla, su soğutmalı indüksiyon bobini içerisinde argon bulunan oldukça küçük bir hacimde güçlü ve yüksek frekanslı bir manyetik alan açığa çıkarır.

Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı (Tesla boşalımı) ile sağlanır ve elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlarlar. Plazma sıcaklığı 7 000-10 000 K arasındadır. Örneğin sisteme giriş yaptığı kısım bir peristaltik pompa, sisleştirici (nebulizer) ve sis odasından (spray chamber) oluşur. Peristaltik pompa sıvı veya organik bir örneği sisleştiriciye pompalar. Burada örnek taşıyıcı gaz yardımıyla aerosol haline getirilir. Sisleştiricide kabaca aerosol haline gelmiş örneğin doğrudan plazmaya gönderilmesi bazı soğuma ve sönme sorunlarına yol açabildiğinden, sis odaları ile aerosol boyutları olabildiğince ideal boyuta indirgenir. Plazma içinde çözünme, iyonize ve uyarılma olabilmesi için belirlenen ideal boyut 10 mikrometredir. Aerosol damlacıkları halinde plazmaya giren örnekte önce çözücü buharlaşır ve katı bir tuz oluşur. Daha sonra parçacıklar buharlaşır ve gaz fazındaki moleküler türler meydana gelir.

Moleküler türler yeterli iyonlaşma enerjisi alarak atom veya iyonları oluştururlar. Atom, plazmadan gelen yüksek enerjiyi absorplayarak uyarılmış seviyeye geçer. Emisyon, uyarılmış atom veya iyonun daha düşük enerji seviyesine dönerken ışık yayması ile oluşur. Yayımlanan ışık, spektrometrede dalga boyu bileşenlerine göre ayrılır.

Spektrometrelerde aynı anda bir dalga boyuna karşılık gelen bir element ölçülebilir veya çoklu dalga boyunda çoklu element belirlenebilir (Skoog, 1998; Dean, 1992; Perkin Elmer, 2000).

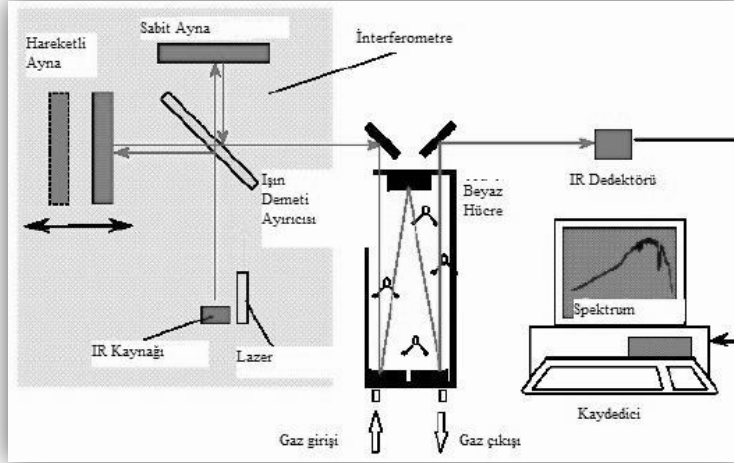
3.3.2 FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi) spektroskopisi

Kimyasal IR spektroskopisi; 1880’lerde bir bilim dalı olarak ortaya çıktı. 1890’da A. A. Michelson ışık hızıyla ilgili çalışmaların yanında interferometreyi de buldu. 1940’ların başında, kimyasal IR spektroskopi hala gelişmemiş bir bilim dalıydı. Fakat optik sıfır kırıcılı spektrometrelerdeki ticari gelişmelerle yıllar sonra kimyasal IR spektroskopisi geniş bir kullanım alanı içine girdi. Kırıcı araçlar IR analizinin olağanüstü değerini kanıtladı ve hemen ardından organik karakterizasyon laboratuvarlarının temel dayanağı oldu.

1949’da astrofizikçi Peter Fellgett gök cisimlerinin ışık ölçümleri için bir interferometre kullandı ve ilk FTIR spektrumunu üretti. FT-IR spektroskopisi ayırma aletlerinde karşılaşılan sınırlamaların üstesinden gelmek için geliştirildi. Ana sorun yavaş tarama işlemiydi. Bütün infrared frekanslarını teker teker değil aynı anda ölçen bir metot gerekliydi. Bu sorun çok basit optik aletler tarafından çalıştırılan interferometrelerle çözüldü. FT-IR spektrometreleri 20 yılı aşkın bir süre sadece diğer tekniklerle çözülemeyen çalışmalar için kullanıldı. Fourier dönüşümünü gerçekleştirebilen mikro bilgisayarların ulaşılabilir olduğu 1960’ların sonlarında ticari FTIR spektrometreleri ortaya çıktı. Bir Fourier dönüşümünü kolayca yapan Cooley- Tukey algoritmasının 1966’daki gelişimi, FT-IR spektrometrelerinin ticaretinin temelini oluşturdu. Ama ilk spektrometreleri geniş, pahalı ve esas olarak sadece birkaç zengin bilgisayar laboratuvarında bulunuyordu.

Zamanla teknoloji maliyeti düşürdü, ulaşılabilirliği arttırdı ve FT-IR spektroskopi sistemlerinin kapasitesini geliştirdi. Bugün FT-IR spektrometreleri tarafından sağlanan performans/maliyet oranı 10 yıl önce düşünilemeyecek düzeydedir.

Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrometresinde ışığın her dalga boyunun şiddetini değiştirmek için bir interferometre kullanılır. Fourier transformlu spektrometrelerde Michelson interferometresi yöntemi kullanılır. Bir FT-IR spektrometresinin şematik diyagramı şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 FT-IR spektrometresinin şematik diyagramı

(http://www.tappsa.co.za/archive/APPW2002/Title/Analytical_techniques/analytical_techniques.html).

Spektrometrenin dizaynında mevcut olan ışın bölücü, potasyum bromit alaşımıyla desteklenen çok ince germanyum film tabakasıdır. İdeal ışın bölücü mevcut ışığın % 50'sini yansıtır ve geri kalan % 50'sini geçirir. Böylece iki değişik optik yol oluşur. Birinci yolda ışın A ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansıyarak ışın bölücüye gelir. Işın bölücüye gelen ışının bir bölümü yansıyarak kaynağa ulaşır, kalan kısmı da dedektör üzerine odaklanır. Diğer optik yolu izleyen yani interferometrenin diğer ayağındaki ışın, ileri geri hareket edebilen fakat daima kendisine paralel durumda kalan hareketli B aynası yardımıyla yansıtılır. Yansıyarak ışın bölücüye gelen ışığın bir kısmı kaynağa geri döner, bir kısmı da yansıyarak dedektöre ulaşır. Dedektöre ulaşan enerji bu iki ışının enerjisinin toplamına eşittir. Eğer ışın bölücünün merkezinden sabit konumdaki aynaya olan uzaklık, hareketli aynaya olan uzaklığa eşit ise her iki uzaklıkta yol almış demektir. İkinci aynanın yeri değiştirildiğinde bu uzaklık değişir.

FT-IR'ın üç önemli avantajı vardır. Bunlardan ilki üretim avantajıdır. Bu tip cihazların sadece birkaç optik kısmı vardır. Detektöre gelen ışın demetinin şiddeti dispersiyonlu veya dispersif cihazlarda olduğundan çok daha şiddetli olur. Bunun sonucu olarak da çok iyi sinyal/gürültü oranı elde edilir.

İkinci avantajlı yanı, kullanılan dalga boylarının doğruluk derecelerinin ve kesinliklerinin çok yüksek olmasıdır. Bu durum ise, sinyal ortalamasının alınmasına imkân verir. Bunun sonucu yine çok iyi bir sinyal/gürültü oranı elde edilir.

Üçüncü avantajı, mültepleks olmasıdır (Fellgett avantajı) . Mültepleksin anlamı kaynaktan çıkan ışınların hepsinin bir anda detektöre ulaşmasıdır. Bu özellik Fourier dönüşümlü spektrumun bir saniyeden çok daha kısa zamanda alınmasına imkân verir. Bazen beklenenden veya hesaplanandan daha az absorpsiyon pikleri meydana gelir. Bunun çeşitli nedenleri vardır. Bunlar başlıca şöyledir;

- Simetrik olması nedeniyle molekülün söz konusu titreşimde dipollüğünün değişmemesi (dipollük değişmeyince absorpsiyon olmaz ve pik meydana gelmez).
- Bir molekülde iki veya daha fazla titreşimin aynı veya birbirlerine çok yakın olması.
- Titreşim enerjisinin, kullanılan cihazın algılama sınırının dışında olması.

Bazen de beklenenden daha fazla pik meydana gelir. Overton ve kombinasyon bantları bunlara örnek verilebilir. Overton pikleri, titreşim frekanslarının yaklaşık iki veya üç katı titreşim frekanslarında görülen piklerdir. Ancak, bunların şiddeti genel olarak zayıf olduğundan, tespit edilmeleri her zaman mümkün olmaz. Kombinasyon bantları, bir ışının aynı zamanda iki titreşimi birden uyarması sonucu meydana gelir. Bunların titreşim frekansları iki titreşim frekansının (v_1 ve v_2) toplamı veya farkı kadar olur. Bunlarda şiddet bakımından overton bantları gibi genelde zayıf olduklarından her zaman absorpsiyon piki vermezler (Perkins, 1986).

3.3.3 XRD (X-ışını kırınımı)

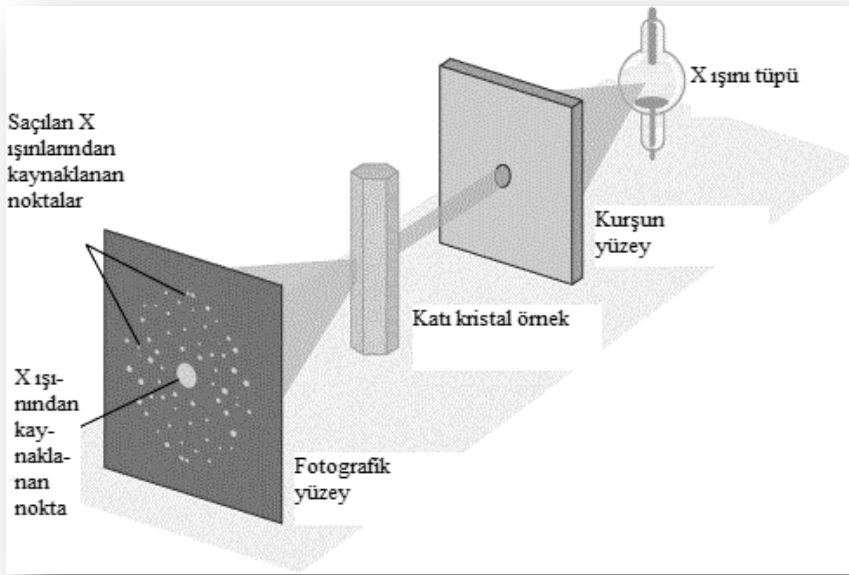
X-ışını kırınımı yöntemi kristal malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Malzemenin kristal yapıda olup olmadığı, kristal yönelimleri, ortalama tanecik boyutları, kristal kusurları gibi özellikleri hakkında bilgi verir. X-ışınları elektromanyetik diyagramın 0.02 ile 100 Å arasındaki dalga boyuna karşılık gelir.

X-ışını dalga boyları angstrom boyutunda olduğundan katının içine girmek için yeterli miktarda enerjetiktir ve içyapıyı ölçmek için çok uygundur. XRD, yığın faz yapısını belirlemek, yığın fazdaki dönüşüm kinetiğini incelemek ve parçacık boyutunu belirlemek için kullanılmaktadır. Tekniğin en önemli özelliği in-situ olarak uygulanabilir olmasıdır. Bu metotta X-ışınlarının minarelin kristal örgülerindeki kırınımından yararlanılır. Kristal malzemenin 5-6 mg toz örnek alınarak bir cam üzerindeki yarığa yönlendirilerek yerleştirilir. Hazırlanan numunenin üzerine monokromatik X-ışını gönderilir. Toz örnek bir eksen etrafında dönerek X-ışınlarının çeşitli kristal örgü düzlemlerinde yansıması sağlanır. Gelen X-ışınları örgü düzlemi ile θ açısını yapar ve aynı açıyı meydana getirerek yansır. Yansıma açısı ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında aşağıdaki eşitliğe uyan matematiksel bir bağıntı vardır;

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Bragg yasası}) \quad (3.1)$$

Bu eşitlikten yararlanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler (katmanlar arası uzaklık) bulunur. Bir kristaldeki her d değeri 2θ açısı ile bağlantılı olarak pik verir ve çok sayıda d uzaklığı için, bir kristal örgü “ d değeri serisi” ile karakterize edilir (Yalçın, 2005).

Bir X-ışını kırınımı tekniğinin şematik olarak gösterimi şekil 3.3’de görülmektedir;

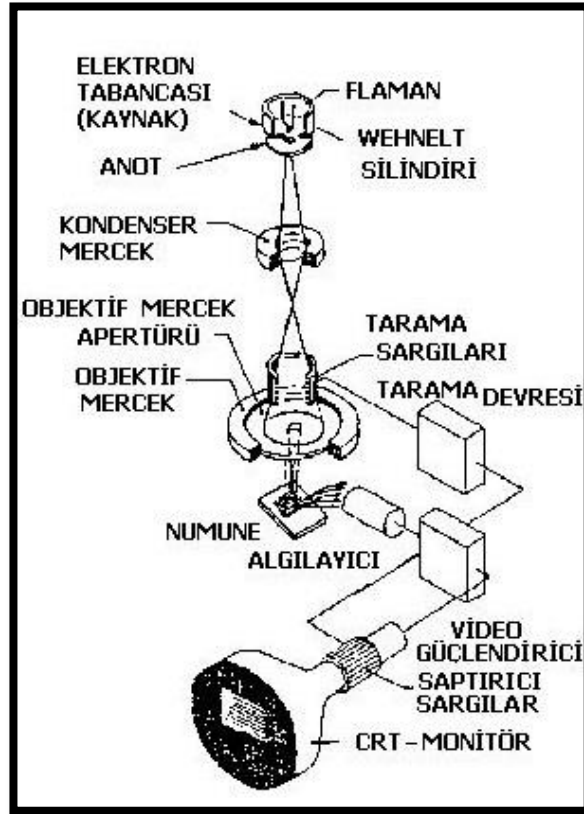


Şekil 3.3 X-ışını kırınımı tekniği (http://undsci.berkeley.edu/article/0_0_0/dna_04).

3.3.4 SEM (Taramalı elektron mikroskobu), SEM-EDX (Enerji saçılımlı X-ışınları spektroskopisi)

Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilmektedir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Taramalı elektron mikroskobu; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekle, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır.



Şekil 3.4 SEM'in şematik yapısı (<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>).

Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Enerji saçılımlı X-ışınları mikro analizi, elektron mikroskobu içerisinde oluşan karakteristik X-ışınlarının enerji değerlerinin ölçülmesi yöntemini kullanır. X ışınlarını ölçmek için yarı iletken bir malzeme ve çok kanallı analizör kullanılır. X ışınları mikro analiz sistemi X-ışınları enerjisini elektronik "sayma"lara çevirir. Bu enerji saymalarının birikimi, örneğin kimyasal analizini gösteren bir spektrum

oluşturur. Elektron mikroskopu örneğin görüntüsünü verirken EDX örnek içerisinde yer alan elementleri verir (Özdemir, Z., 2005 ve Elster, A.D., 1989).

3.4 Adsorbanların pH_{PZC} Tayini

Sıfır yükleme noktası pH 'si (pH_{PZC}), bir adsorbanın yüzeyindeki toplam yükün sıfır olduğu pH 'dir. Bu pH 'nin altındayken adsorban yüzeyi pozitif yüklüdür ve negatif iyonları daha iyi adsorbe eder. pH_{PZC} 'nin üstündeki pH 'lerde ise adsorban yüzeyi negatif yüklüdür; pozitif yüklü iyonları daha iyi adsorblar (Appel et al., 2003).

Adsorpsiyon denemelerinde kullanılan adsorbanların pH_{PZC} 'lerinin belirlenmesi için inert elektrolit ortam olarak 0.1 M'lık KNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Adsorban miktarı (g) ile elektrolit hacmi (mL) oranı 1:100 olarak alınmıştır. 0.1 M KOH ve 0.1 M HNO_3 kullanılarak pH (4 ile 11 arasında) ayarlamaları gerçekleştirilmiştir. $25^\circ C$ 'de 24 saat çalkalama ile adsorban ile elektrolitin dengeye gelmesi sağlanmış ve son pH 'ler ölçülerek, başlangıç pH 'si ile ΔpH arasında çizilen grafiklerin kesim noktalarından adsorbanların pH_{PZC} 'leri hesaplanmıştır.

3.5 Stronsiyum Alım Denemeleri

DK, YK ve TK-HAp adsorbanlar üzerine Sr(II) iyonlarının alım denemeleri kesikli proses uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Adsorbanlar ile Sr çözeltilerinin etkileştirilmesi için termostatlı, su banyolu çalkalayıcı kullanılmıştır.

Başlangıçta çalkalama süresinin etkisini belirlemek için stronsiyum çözeltileri farklı sürelerde, biyosorbentlerle etkileştirilmiştir. Optimum süre belirlendikten sonra farklı konsantrasyonlarda ve farklı pH 'lerdeki stronsiyum çözeltileri ile biyosorbentler etkileştirilmiştir. Ayrıca stronsiyum alımı üzerine çözeltinin V/m oranının etkisi ve sıcaklığın etkisi de incelenmiştir. Alım işlemlerinden sonra biyosorbent ve çözeltiler Wattman-42 filtre kâğıdı ile süzülerek ayrılmıştır. Çözeltide kalan stronsiyum miktarları ICP-OES cihazı ile analizlenerek saptanmıştır.

Biyosorbentlerin sulu çözeltilerden stronsiyum giderimindeki etkinliğinin belirlenebilmesi için, q_e =biyosorbent başına adsorbe edilen stronsiyum miktarı (mg/g), K_d =dağılma katsayıları (mL/g) ve adsorpsiyon yüzdeleri (%) hesaplanmıştır;

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W} [=] \frac{mg}{g} \quad (3.2)$$

$$K_d = \frac{m_i - m_e}{m_e} \times \frac{V}{W} [=] \frac{mL}{g} \quad (3.3)$$

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = \frac{m_i - m_e}{m_i} \times 100 \quad (3.4)$$

C_i : Başlangıçtaki stronsiyum konsantrasyonu (mg/L),

C_e : Dengedeki stronsiyum konsantrasyonu (mg/L),

m_i : Başlangıçta yüklenen stronsiyum miktarı (mg),

m_e : Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan stronsiyum miktarı (mg),

V : Çözelti hacmi (mL),

W : Biyosorbent miktarı (g)

3.6 Uygulamalar

3.6.1 Matriks iyonlar içeren ortamlarda adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi

Stronsiyum adsorpsiyonuna matriks iyonlarının etkisini saptamak için 10 mg/L Al(III), Fe(II), Ba(II) ve 25 mg/L Sr(II) iyonlarını içeren sentetik çözelti ile ve 25 mg/L Al(III), Fe(II), Ba(II), Sr(II) iyonlarını içeren iki ayrı sentetik metal çözeltisi hazırlanmıştır. DK-HAp, YK-HAp ve TK-HAp biyosorbentleri ile sentetik metal çözeltileri optimum koşullarda etkileştirilmiştir. Çözeltide kalan metal iyonlarının konsantrasyonları ICP-OES ile saptanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Adsorbanların Yapısal Karakterizasyonları

4.1.1 FT-IR spektrumundan elde edilen bulgular

Sr(II) iyonlarının adsorpsiyon denemelerinde kullanılan adsorbanların FT-IR absorpsiyon spektrumları “Perkin Elmer Spektrum BX₂” spektrometresi kullanılarak oda koşullarında, 400-4000 cm⁻¹ dalga boyları arasında alınmıştır.

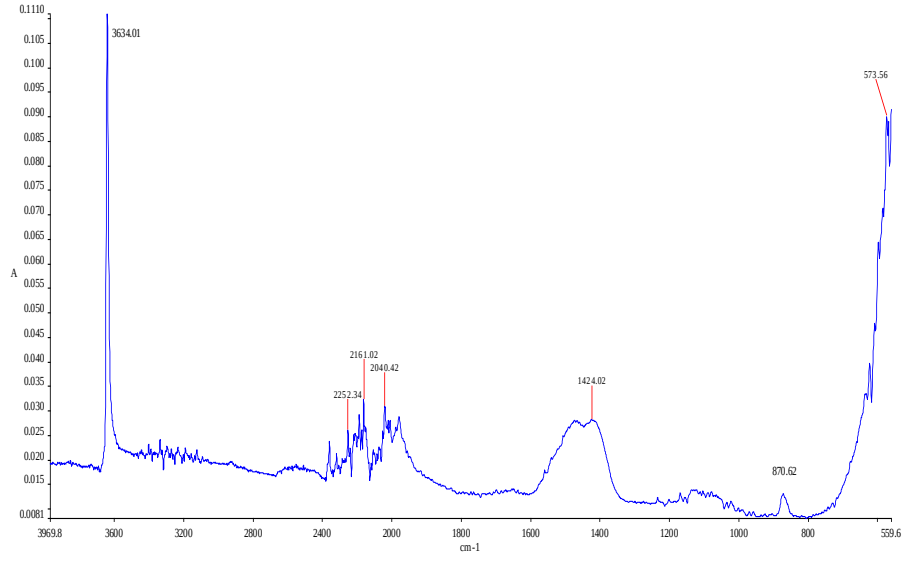
Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de DK ve YK adsorbanlara ait FT-IR spektrumları görülmektedir. Deniz kabuğu ve yumurta kabuğundan çıkılarak hazırlanan DK ve YK adsorbanlara ait FT-IR piklerinin birebir örtüştükleri gözlenmektedir (her iki adsorbanın da çıkış maddesinin CaCO₃ yapısında olduğu bilinmektedir). Çizelge 4.1’de bu iki spektruma ait pikler ile ilişkili fonksiyonel gruplar görülmektedir;

Çizelge 4.1 Sırası ile DK ve YK adsorbanlara ait FT-IR pikleri.

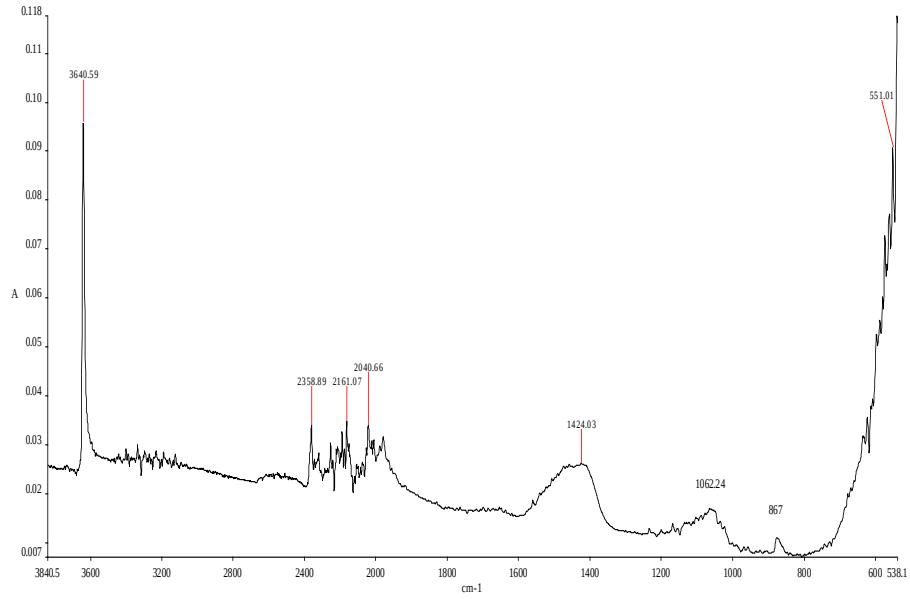
Dalga boyu (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup	Dalga boyu (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup
3634.01	OH gerilme bandı	3640.59	OH gerilme bandı
2252.34, 2161.02, 2040.42	C=O gerilme bantları	2358.89, 2161.07, 2040.66	C=O gerilme bantları
1424.02	C–O gerilme bandı	1424.03	C–O gerilme bandı
870.62	C–O eğilme bandı	1062.24	C–O eğilme bandı
573.56	Ca–O bandı	551.01	Ca–O bandı

DK ve YK adsorbanların FTIR spektrumlarında 3630-3640 cm⁻¹ civarlarında görülen OH pikleri ve 550 cm⁻¹’den sonra görülen Ca–O bantları yapının yüksek oranda CaO ve Ca(OH)₂ olduğunu göstermektedir. Ancak 2000-2300 cm⁻¹ arasında çıkan C=O gerilme bantları ve 1424 cm⁻¹ civarında görülen

C–O gerilme bantları yapıda hala bir miktar CaCO_3 kalmış olabileceğini göstermektedir (Witoon, 2011).



Şekil 4.1 DK adsorbana ilişkin FT-IR spektrumu.



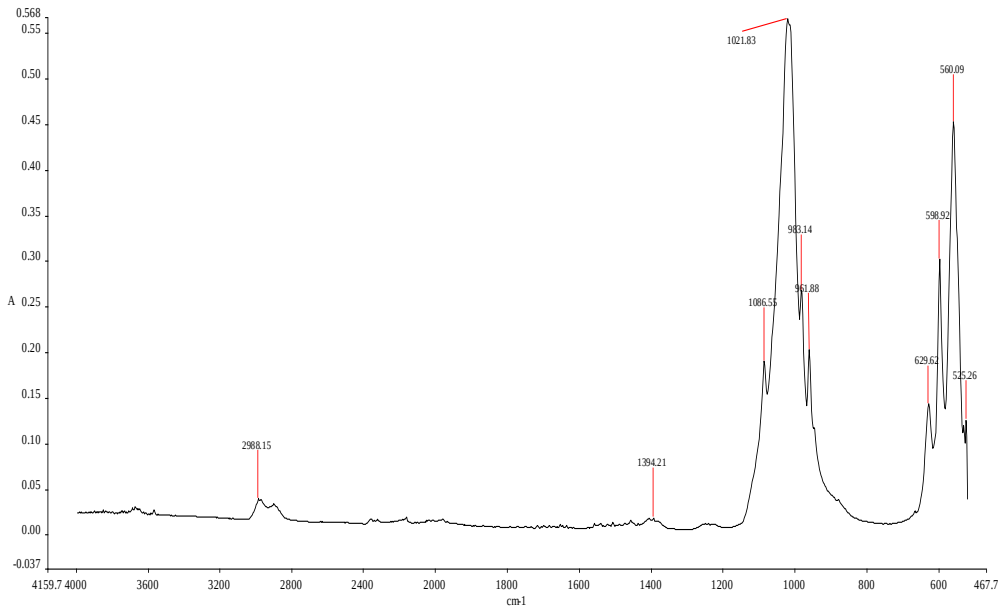
Şekil 4.2 YK adsorbana ilişkin FT-IR spektrumu.

TK-HAp adsorbanın FT-IR spektrumu şekil 4.3’de ve piklere ait fonksiyonel gruplar çizelge 4.2’de görülmektedir. 1086.55 cm^{-1} , 1021.83 cm^{-1} ve 983.14 cm^{-1} ’de görülen PO_4^{3-} gruplarına ait gerilim bantları ve 598.92 cm^{-1} ve 560.09 cm^{-1} ’da görülen PO_4^{3-} titreşim bantları tavuk kemiğinin yapısında bulunduğu bilinen HAp’a ait PO_4^{3-} gruplarıdır. 2988.15 cm^{-1} ’de görülen OH^-

gerilim bandı ve 629.62 cm^{-1} 'de OH^- titreşim bandı da HAp'a ait OH^- gruplarıdır. 1394.21 cm^{-1} 'deki C-O titreşim bandı ve 961.88 cm^{-1} 'deki C-O eğilme bandı, yapının içerisinde bir miktar da olsa karbonat hidroksiapatit $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3.\text{OH})(\text{OH})_2]$ bulanabileceğini göstermektedir (Ooi et al., 2007; Slosarczyk et al., 2005).

Çizelge 4.2 TK-HAp adsorbana ait FT-IR spektrumunda gözlenen pikler.

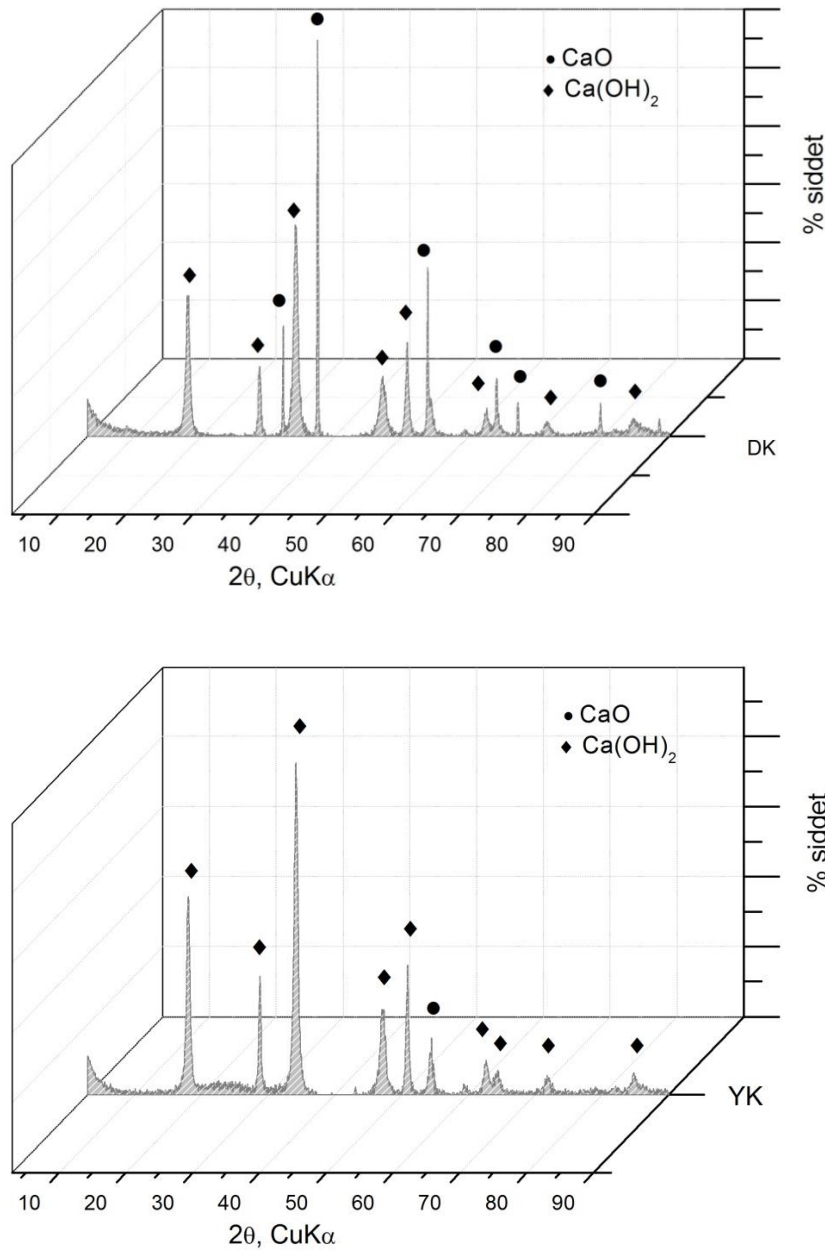
Dalga boyu (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup
2988.15	OH^- gerilim bandı
1394.21	C-O titreşim bandı
1086.55, 1021.83, 983.14	PO_4^{3-} gerilim bantları
961.88	C-O eğilme bandı
629.62	OH^- titreşim bandı
598.92, 560.09	PO_4^{3-} titreşim bantları



Şekil 4.3 TK-HAp adsorbana ilişkin FT-IR spektrumu.

4.1.2 XRD sonuçları

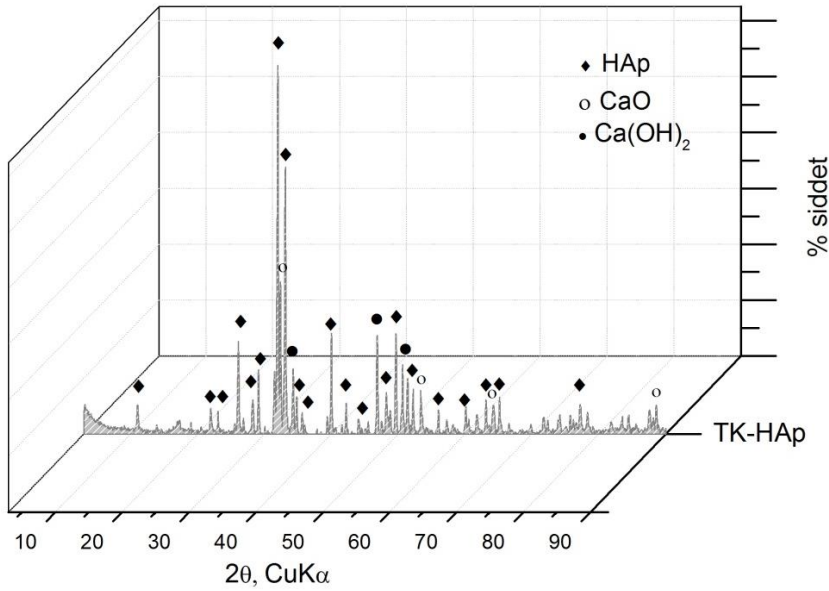
Toz adsorbanların yapısındaki fazların aydınlatılabilmesi için XRD paternleri alınmıştır. Bu amaçla Rigaku (D/MAX-2200/PC) difraktometresinde, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15418$ nm) radyasyonu kullanılmıştır. Şekil 4.4’de sırasıyla DK ve YK adsorbanlara ilişkin XRD desenleri görülmektedir. Deniz kabuğundan çıkılarak hazırlanan DK adsorbanın yapısında CaO ve Ca(OH)_2 ’e ait pikler gözlenmiştir. Bu pikler CaO için; $2\theta= 32.2^\circ, 37.3^\circ, 53.8^\circ, 64.1^\circ, 67.3^\circ$ ve 79.6° değerlerinde, Ca(OH)_2 için; $2\theta= 18.1^\circ, 28.6^\circ, 34.1^\circ, 47.1^\circ, 50.7^\circ, 64.2^\circ, 71.7^\circ$ ve 84.7° değerlerinde gözlenmiştir.



Şekil 4.4 a) DK adsorbana ilişkin b) YK adsorbana ilişkin XRD desenleri.

Şekil 4.4.a)'daki YK adsorbana ilişkin XRD paterninde de CaO ve Ca(OH)_2 'e ait piklerin varlığı görülmüştür. Yapıdaki CaO'ye ait tek pik $2\theta = 53.8^\circ$ değerinde, Ca(OH)_2 'e ait pikler $2\theta = 18.1^\circ, 28.6^\circ, 34.1^\circ, 47.1^\circ, 50.7^\circ, 62.5^\circ, 64.2^\circ, 71.7^\circ$ ve 84.7° değerlerinde gözlenmiştir.

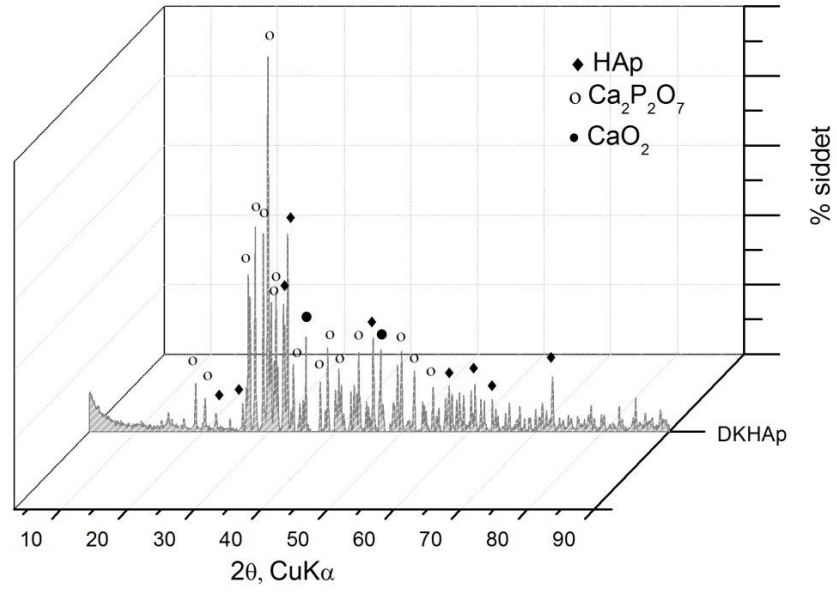
Şekil 4.5'de tavuk kemiğinden çıkılarak hazırlanan TK-HAp adsorbana ilişkin XRD deseni görülmektedir. HAp yapısına ait karakteristik piklerin yanı sıra yapıda CaO ve Ca(OH)_2 'in varlığı da bu türlere ait birkaç pikin varlığından anlaşılmaktadır. HAp'a ait pikler $2\theta = 11.0^\circ, 21.8^\circ, 23.1^\circ, 28.21^\circ, 29.1^\circ, 31.9^\circ, 33.1^\circ, 34.78^\circ, 39.3^\circ, 39.9^\circ, 42.1^\circ, 45.4^\circ, 48.2^\circ, 49.6^\circ, 52.2^\circ, 56.1^\circ, 60.1^\circ, 61.8^\circ$ ve 74.1° değerlerinde, CaO'ye ait pikler $2\theta = 32.4^\circ, 53.3^\circ, 64.1^\circ$ ve 88.5° değerlerinde, Ca(OH)_2 'e ait pikler ise $2\theta = 34.2^\circ, 46.8^\circ$ ve 50.6° değerlerinde görülmektedir.



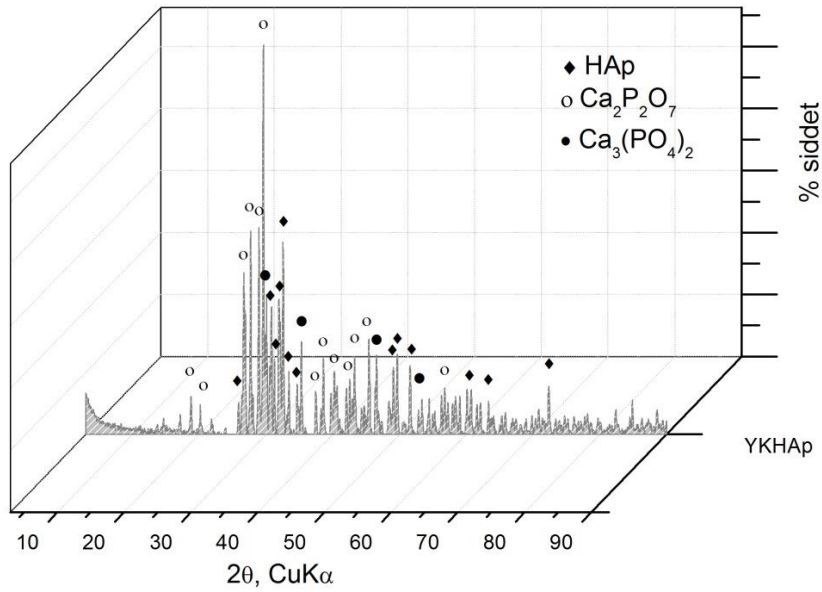
Şekil 4.5 TK-HAp adsorbana ilişkin XRD deseni.

Şekil 4.6'da DK-HAp adsorbana ait XRD deseni görülmektedir. Bu XRD deseninde her ne kadar yapıda HAp türünün varlığı görünse de adsorbanın yüksek oranda $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ türünden oluştuğu gözlenmiştir. Aynı zamanda CaO_2 'in varlığına ilişkin pikler de yapıda mevcuttur. Adsorbanın yapısına hâkim tür olan $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 'nin karakteristik pikleri $2\theta = 18.1^\circ, 20.8^\circ, 23.5^\circ, 26.8^\circ, 26.9^\circ, 27.7^\circ, 32.2^\circ, 33.7^\circ, 34.6^\circ, 36.5^\circ, 42.9^\circ, 44.2^\circ, 51.2^\circ$ ve 56.2° değerlerinde gözlenmiştir.

YK-HAp adsorbana ait XRD deseni Şekil 4.7'de görülmektedir. Yine bu adsorbanın yapısının da yüksek oranda $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ içerdiği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra yapıda oluşması beklenen HAp'ın oluştuğu ve aynı zamanda $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ türünün de mevcudiyeti görülmüştür. $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ yapısının varlığın gösteren pikler $2\theta = 18.1^\circ, 20.8^\circ, 23.5^\circ, 26.8^\circ, 26.9^\circ, 27.7^\circ, 32.2^\circ, 33.7^\circ, 34.6^\circ, 36.5^\circ, 42.9^\circ, 44.2^\circ$ ve 56.2° değerlerinde görülmüştür.



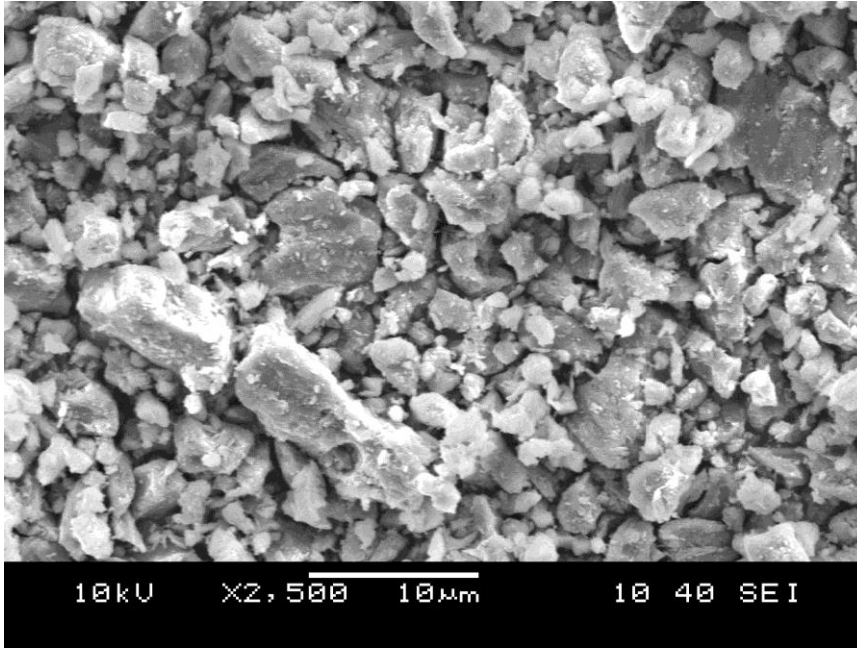
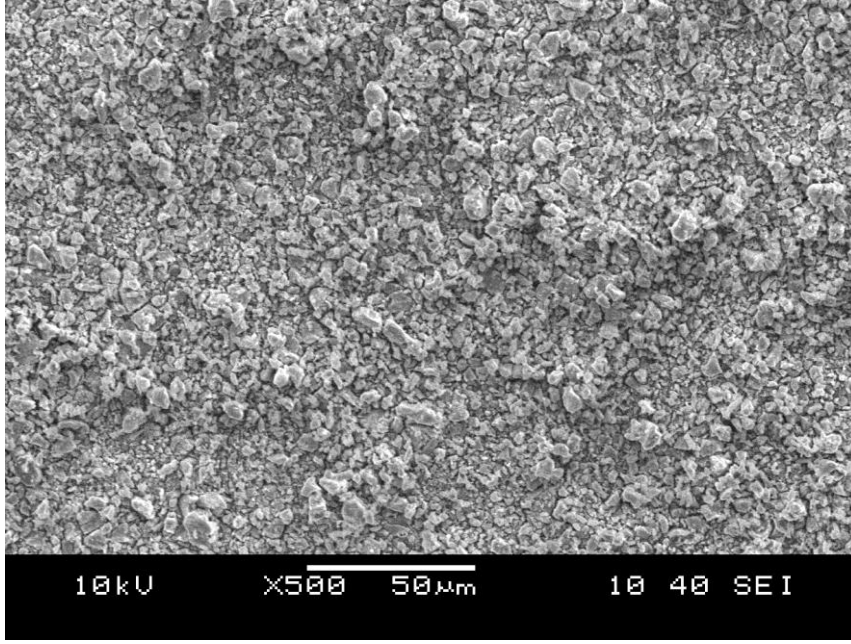
Şekil 4.6 DK-HAp adsorban için XRD deseni.



Şekil 4.7 YK-HAp adsorban için XRD deseni.

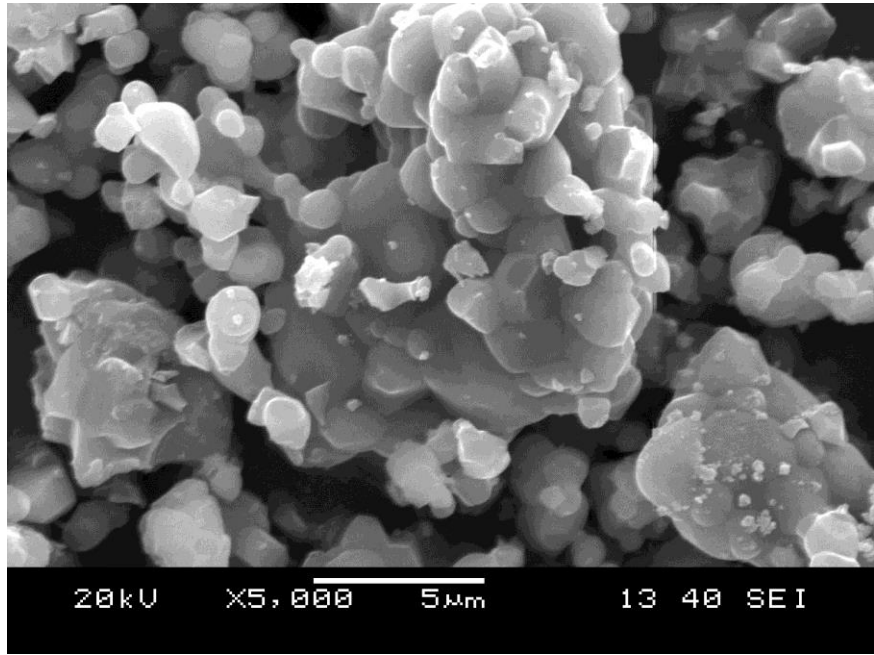
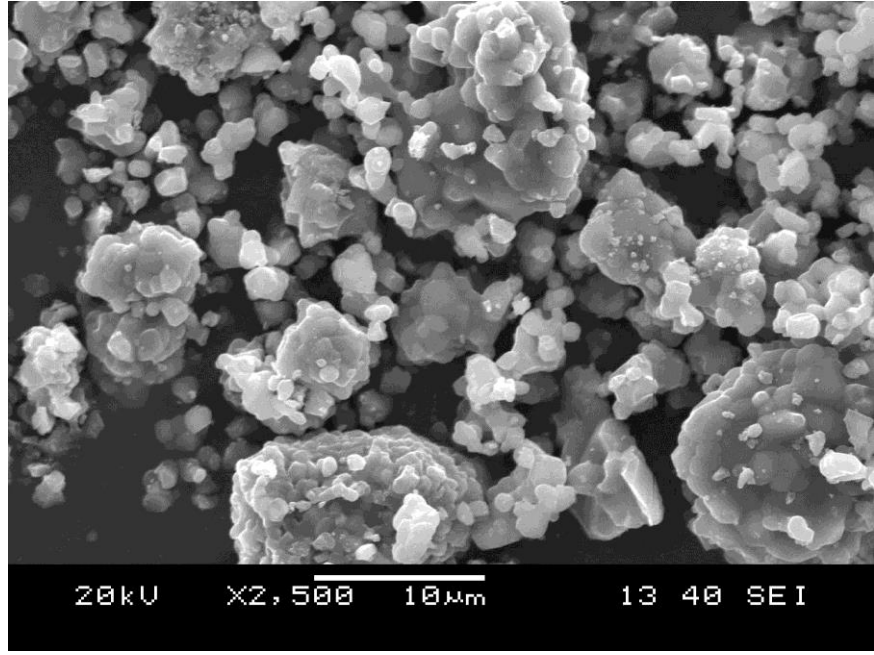
4.1.3 SEM ve SEM-EDX sonuçları

JEOL JSM-6060 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak adsorbanların yüzey özellikleri incelenmiş ve EDX ataçmanı ile de adsorbanların kimyasal analizi gerçekleştirilmiştir. Bu sayede adsorbanların hem yüzey görüntüleri elde edilmiş hem de içeriklerinde yer alan elementler belirlenmiştir. Şekil 4.8’de DK adsorbana ait SEM görüntüleri yer almaktadır.



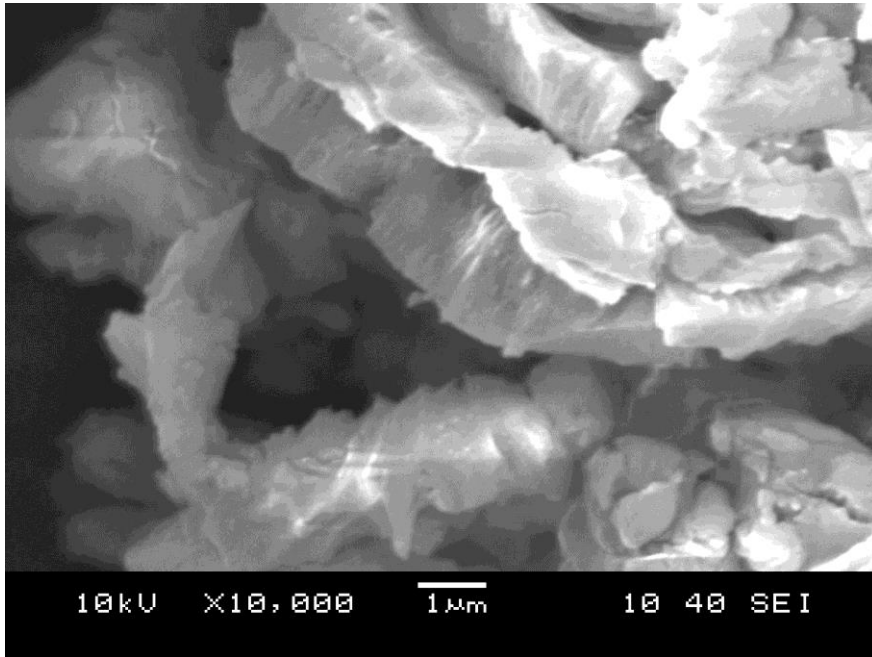
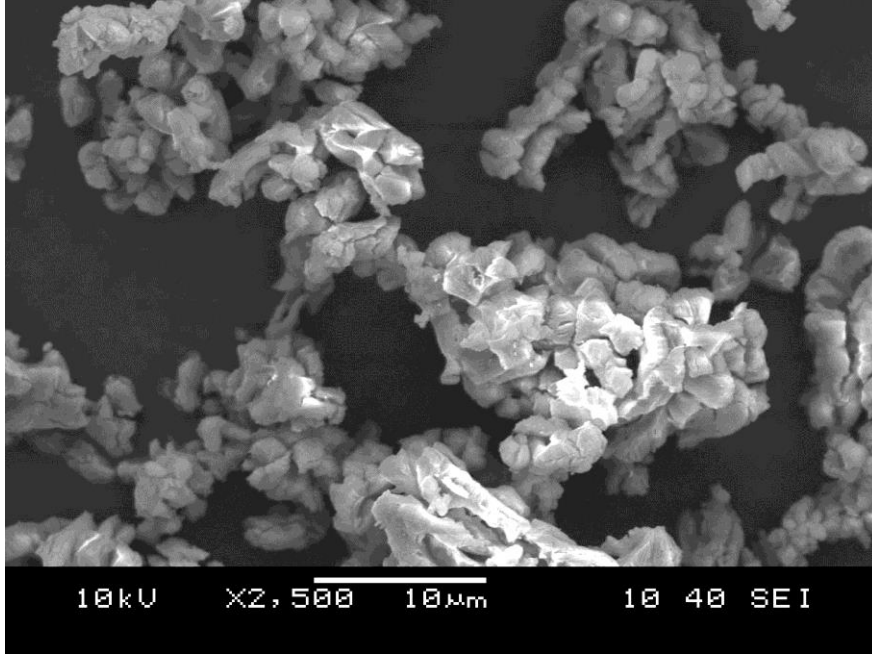
Şekil 4.8 DK adsorbana ilişkin SEM görüntüleri.

DK adsorbana fosforik asit ile kimyasal işlem uygulanarak elde edilen DK-HAp adsorbanın SEM görüntüleri şekil 4.9’da görülmektedir. Yüzeyde oluşan hekzagonal yapılar ve düzenli, homojen görünüm, yapının apatit ve kalsiyumfosfat formuna dönüştüğünü göstermektedir.



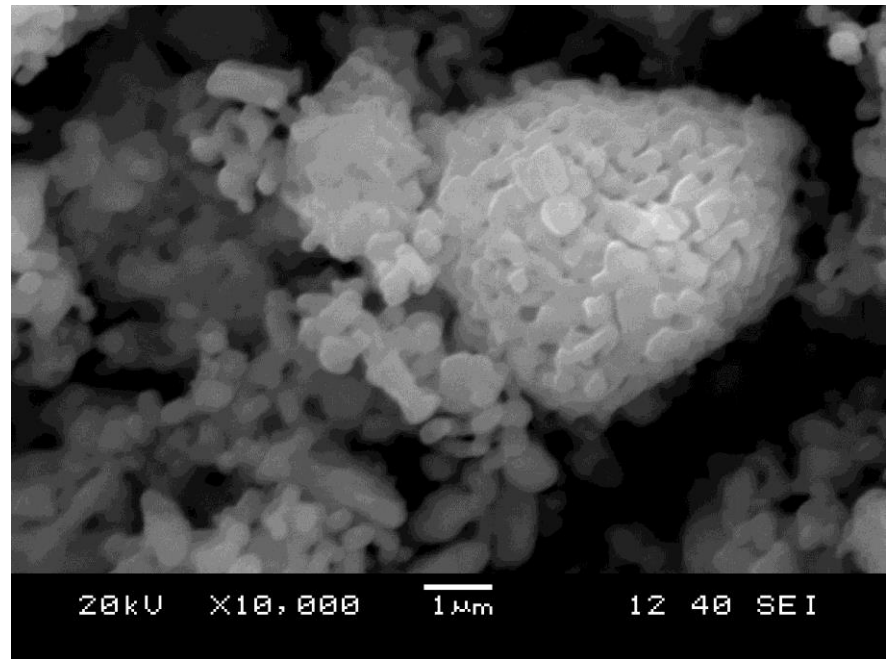
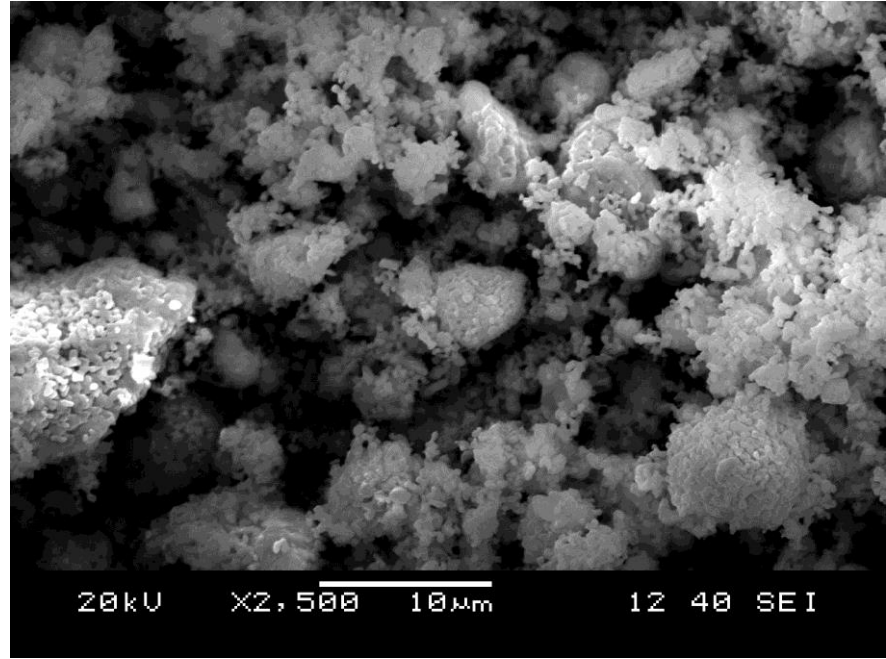
Şekil 4.9 DK-HAp adsorbana ilişkin SEM görüntüleri.

XRD ve FTIR analizleriyle yapılarının yüksek oranda CaO ve Ca(OH)_2 'den oluştuğu belirlenen DK ve YK adsorbanların SEM görüntüleri de adsorbanların yapısının kireçimsi, sert ve pürüzlü olduğunu göstermektedir. Şekil 4.10'da YK adsorbana ilişkin SEM görüntüleri yer almaktadır.

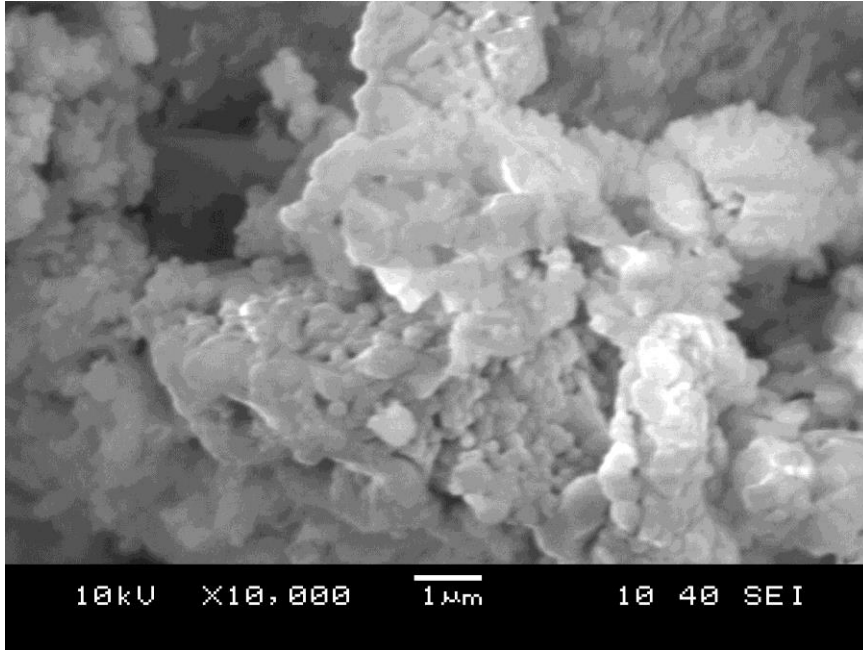
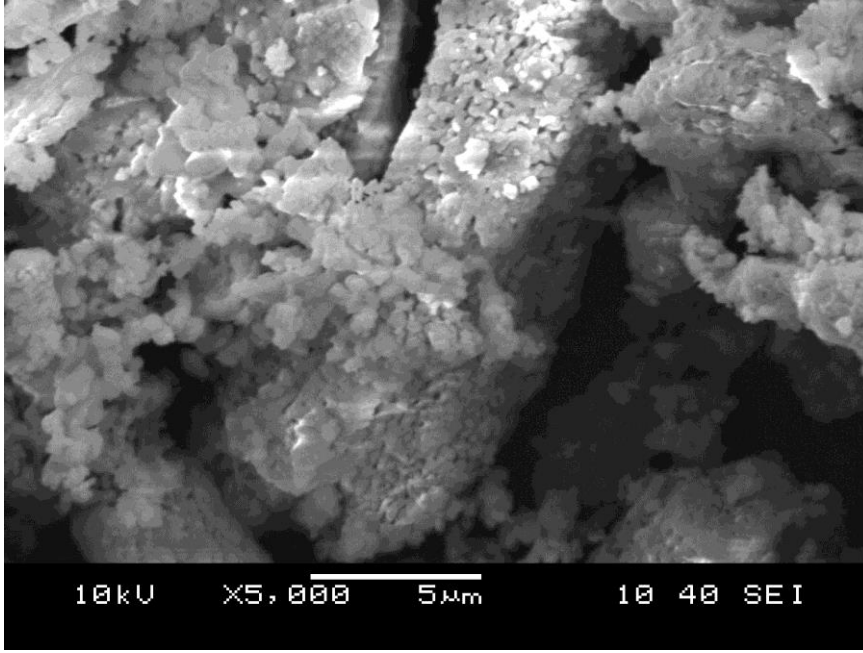


Şekil 4.10 YK adsorbana ilişkin SEM görüntüleri.

Şekil 4.11'deki YK-HAp adsorbanın SEM görüntüleri de DK-HAp'da olduğu gibi yüzeyin homojen ve pürüzsüz hekzagonal yapıda olduğunu göstermektedir. Bu görüntüler literatürde yer alan ve doğal malzemelerden çıkılarak hazırlanan apatit adsorbanların görüntüleriyle örtüşmektedir (Gergely et al., 2010; Rivera et al., 1999).

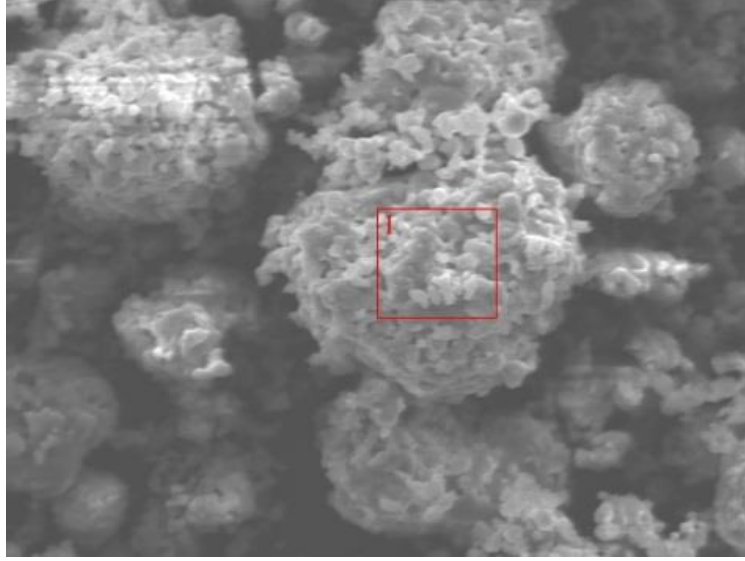


Şekil 4.11 YK-HAp adsorbana ilişkin SEM görüntüleri.

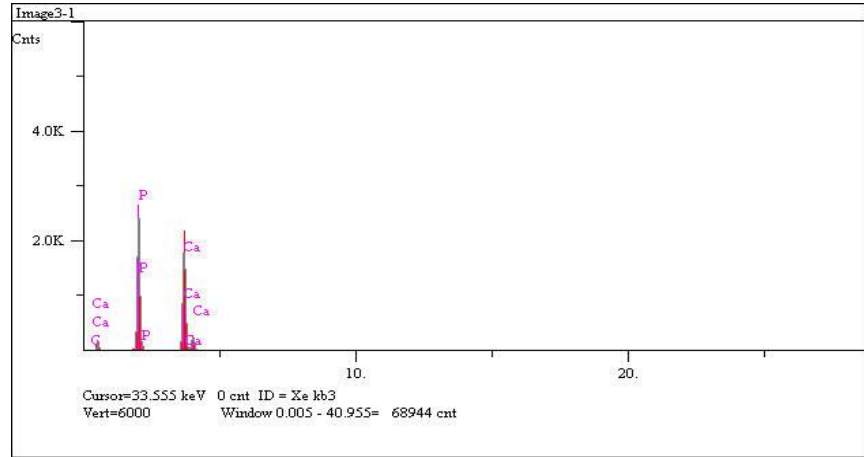


Şekil 4.12 TK-HAp adsorbana ilişkin SEM görüntüleri.

Şekil 4.12 TK-HAp adsorbanın SEM görüntülerini içermektedir. Kemığın yapısında yüksek oranda bulunduğu bilinen apatit formunun adsorbanın yüzeyinde homojen olmamakla birlikte yüksek oranda yer aldığı görülmektedir (Joschek et al., 2000; Ooi et al., 2007). Tüm bu apatit yüzeylerin adsorpsiyona olan yatkınlığı bu tür malzemelerin adsorban olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır.



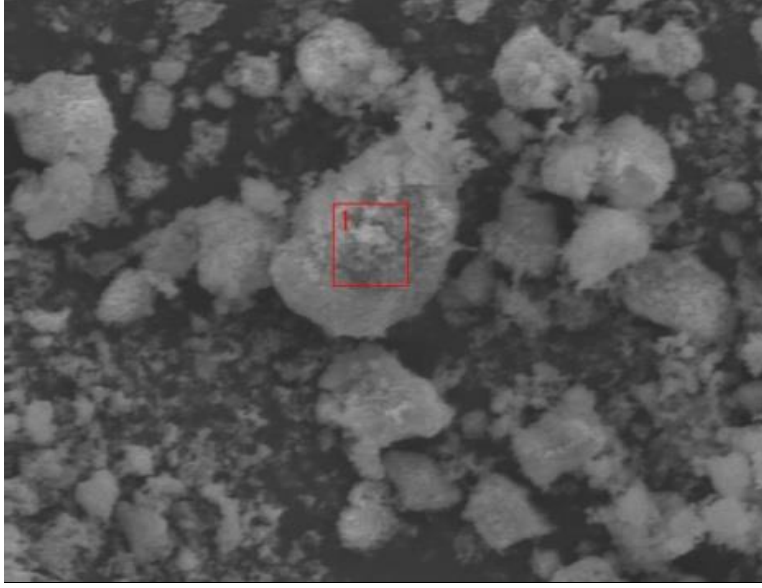
Şekil 4.13 DK-HAp adsorbana ait SEM görüntüsü.



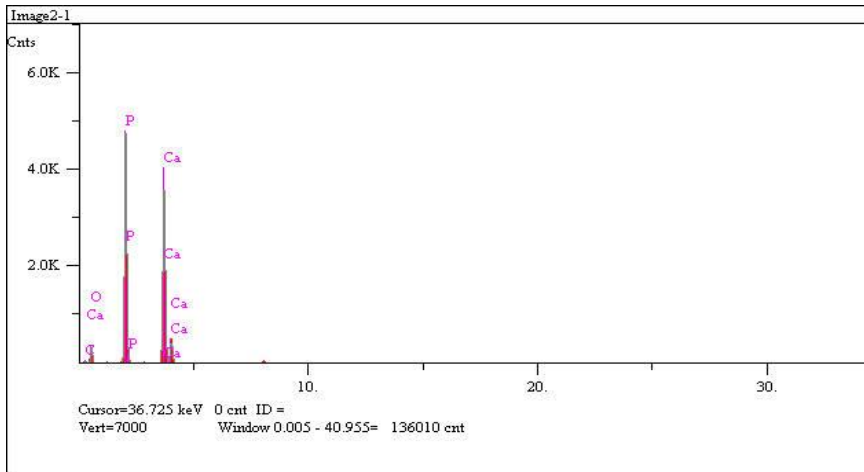
Şekil 4.14 DK-HAp adsorbana ait EDX sonuçları.

Çizelge 4.3 DK-HAp adsorbanın kimyasal bileşimi.

Kimyasal İçerik	Mol Konsantrasyonu	% Konsantrasyon
C	1.431	0.519
O	14.041	6.783
P	34.914	32.655
Ca	49.614	60.043



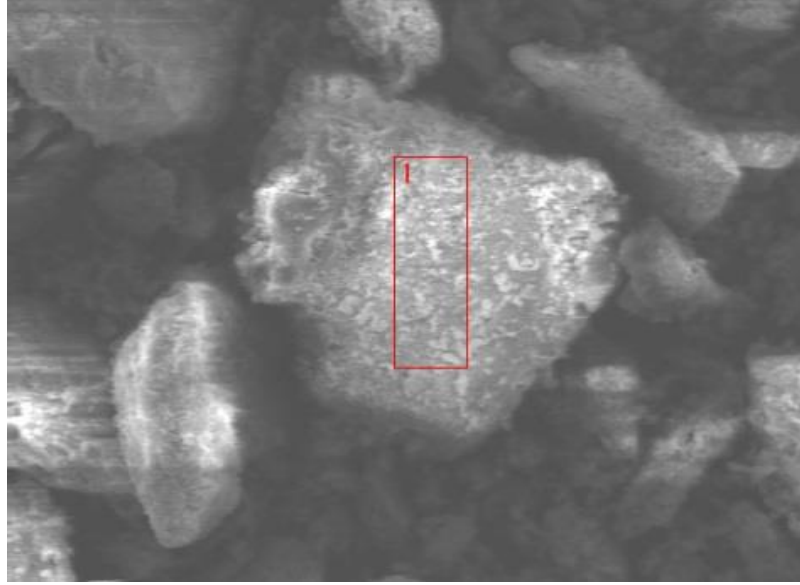
Şekil 4.15 YK-HAp adsorbana ait SEM görüntüsü.



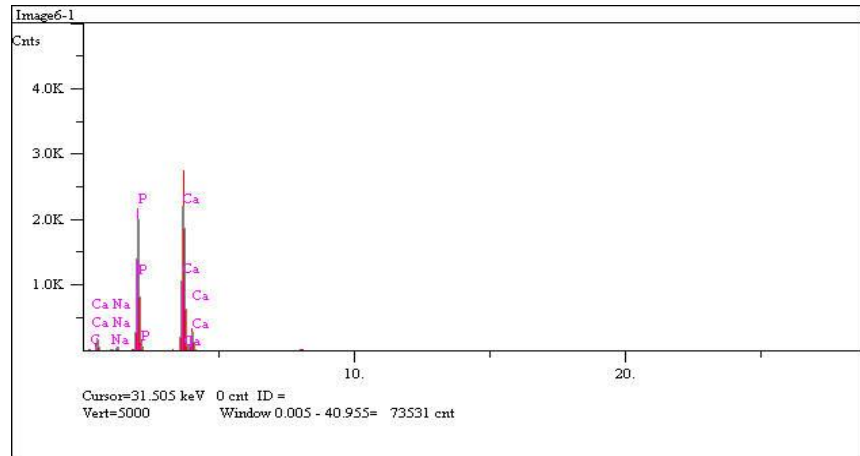
Şekil 4.16 YK-HAp adsorbana ait EDX sonuçları.

Çizelge 4.4 YK-HAp adsorbanın kimyasal bileşimi.

Kimyasal İçerik	Mol Konsantrasyonu	% Konsantrasyon
C	2.676	0.980
O	13.766	6.716
P	35.345	33.383
Ca	48.212	58.921



Şekil 4.17 TK-HAp adsorbana ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.18 TK-HAp adsorbana ait EDX sonuçları.

DK-HAp, YK-HAp ve TK-HAp adsorbanlara ait SEM-EDX görüntüleri sırasıyla Şekil 4.13, 4.15 ve 4.17’de, bu adsorbanların kimyasal içerikleri ise çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5’de görülmektedir. TK-HAp’a ait olan Çizelge 4.5’de de görüldüğü gibi kemik yüksek oranda Ca ve P’un yanısıra az miktarda da olsa Na ve Mg da içermektedir.

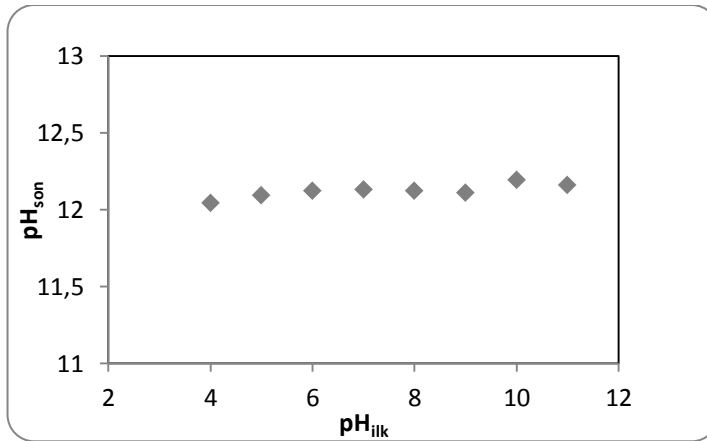
Kimyasal formülüne göre saf hidroksiapatitin kalsiyum miktarının fosfor miktarına oranı (Ca/P oranı) yaklaşık 1.67’dir (Barakat et al., 2009). Adsorbanların SEM-EDX sonuçlarından bulunan kimyasal bileşim değerlerine bakıldığında, Ca/P oranının DK-HAp adsorban için 1.83, YK-HAp adsorban için 1.76 ve TK-HAp adsorban için ise 1.69 olduğu görülmüştür. Tüm bu değerler hidroksiapatit için kabul edilebilir oranlar arasındadır.

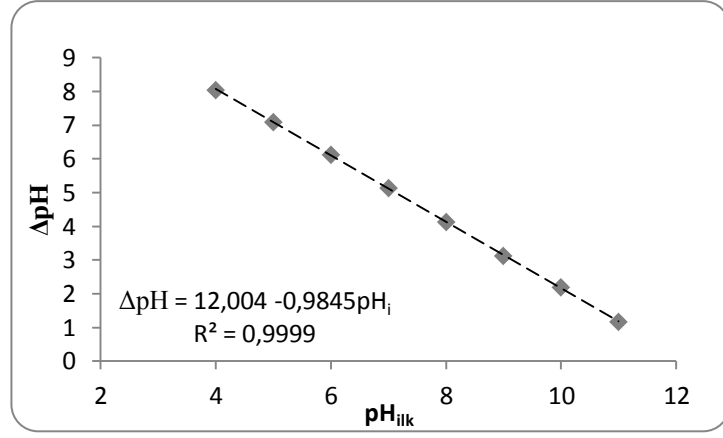
Çizelge 4.5 TK-HAp adsorbanın kimyasal bileşimi.

Kimyasal İçerik	Mol Konsantrasyonu	% Konsantrasyon
C	6.273	2.844
O	39.088	23.603
P	22.783	26.571
Ca	29.822	45.110
Mg	1.168	1.071
Na	0.911	0.791

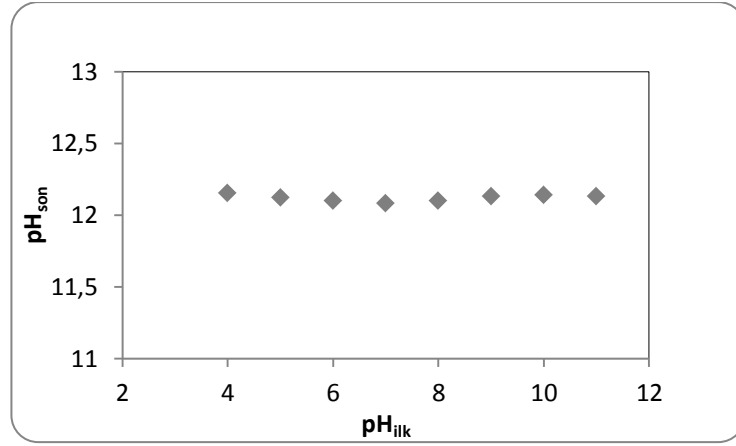
4.2 Adsorbanların pH_{PZC} Tayini Sonuçları

Sıfır yükleme noktası pH 'si (pH_{PZC}), bir adsorbanın yüzeyindeki toplam yükün sıfır olduğu pH 'dir. Bu pH 'nin altındayken adsorban yüzeyi pozitif yüklüdür ve negatif iyonları daha iyi adsorbe eder. pH_{PZC} 'nin üstündeki pH 'lerde ise adsorban yüzeyi negatif yüklüdür; pozitif yüklü iyonları daha iyi adsorblar. Adsorbanların sıfır yükleme noktası pH 'lerinin belirlenmesi için yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler grafiğe geçirilmiş; başlangıç pH 'si ile ΔpH arasında çizilen grafiklerin kesim noktalarından adsorbanların pH_{PZC} 'leri hesaplanmıştır.

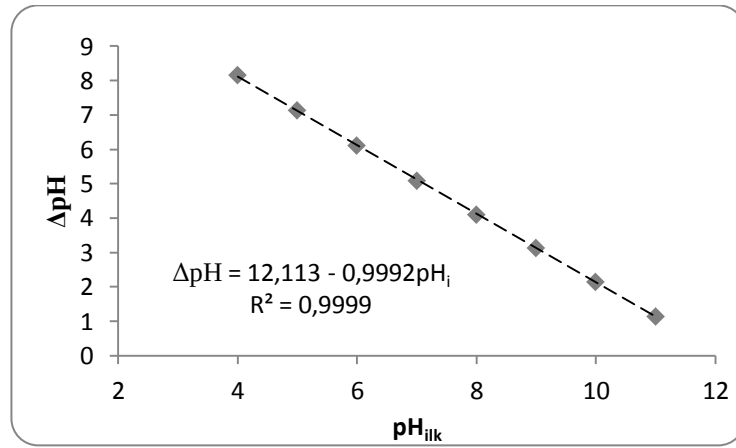
Şekil 4.19 DK adsorbana ait pH_{ilk} - pH_{son} grafiği.



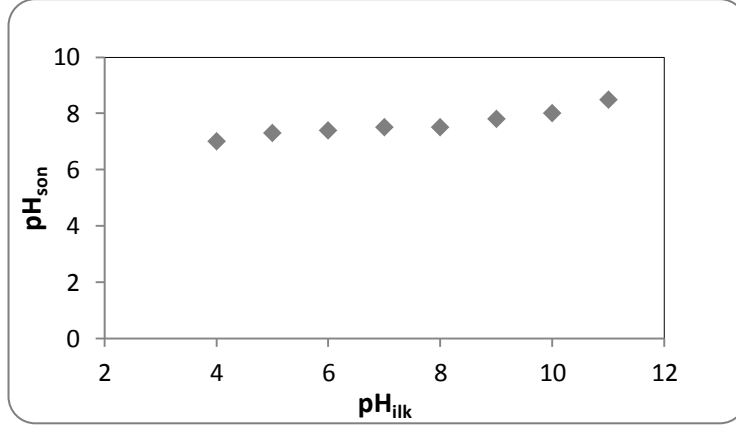
Şekil 4.20 DK adsorbana ait pH_{ilk} - ΔpH grafiği.



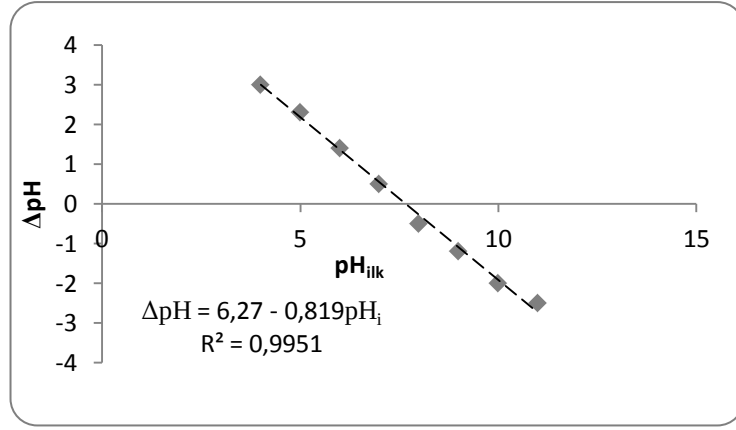
Şekil 4.21 YK adsorbana ait pH_{ilk} - pH_{son} grafiği.



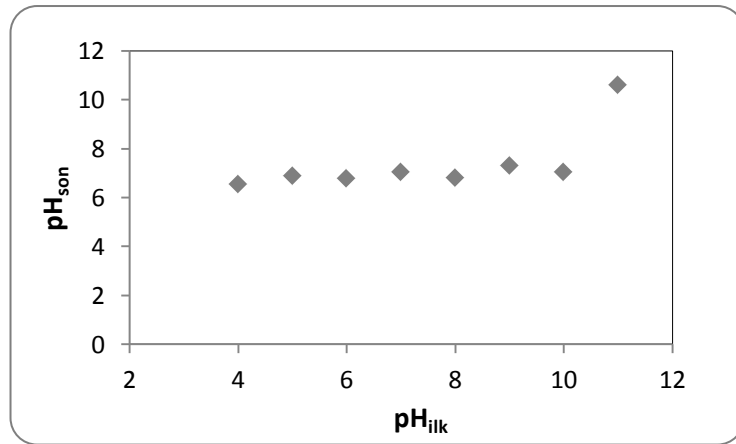
Şekil 4.22 YK adsorbana ait pH_{ilk} - ΔpH grafiği.



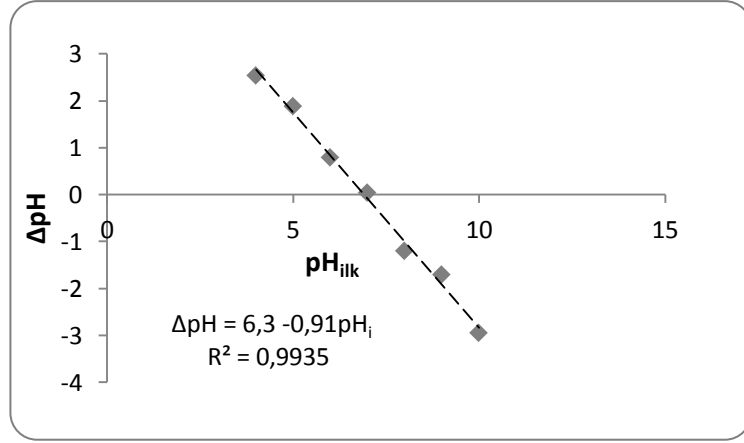
Şekil 4.23 TK-HAp adsorbana ait pH_{ilk}-pH_{son} grafiği.



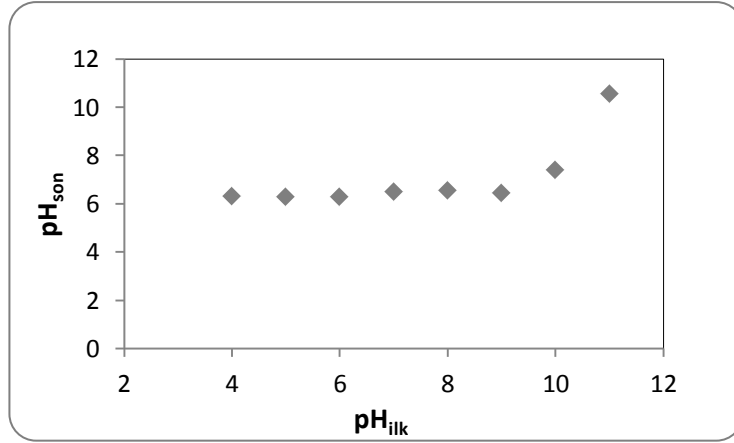
Şekil 4.24 TK-HAp adsorbana ait pH_{ilk}-ΔpH grafiği.



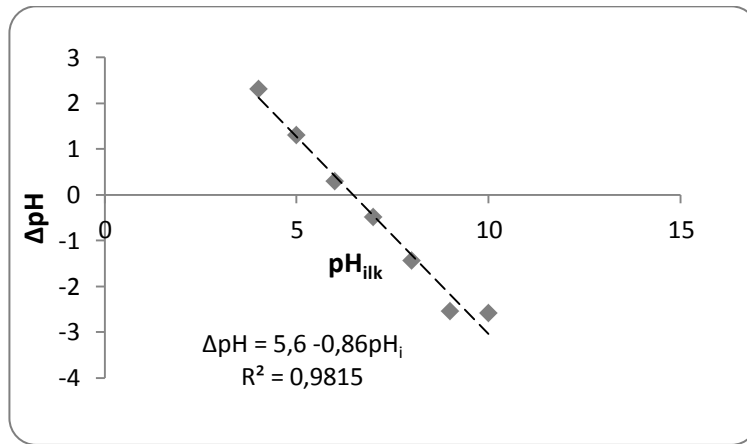
Şekil 4.25 DK-HAp adsorbana ait pH_{ilk}-pH_{son} grafiği.



Şekil 4.26 DK-HAp adsorbana ait pH_{ilk} - ΔpH grafiği.



Şekil 4.27 YK-HAp adsorbana ait pH_{ilk} - pH_{son} grafiği.



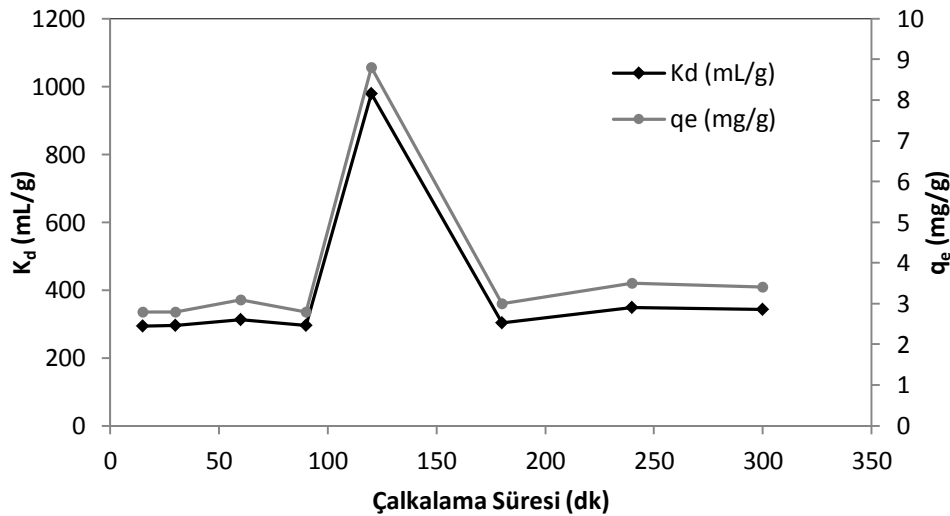
Şekil 4.28 YK-HAp adsorbana ait pH_{ilk} - ΔpH grafiği.

Adsorbanların pH_{PZC} 'lerinin tayini için $pH_{ilk}-pH_{son}$ ve $pH_{ilk}-\Delta pH$ arasında çizilen grafiklerden faydalanılmıştır. $pH_{ilk}-\Delta pH$ grafiklerinin x eksenini kesim noktaları ilgili adsorbanın pH_{PZC} değerini vermektedir. Bu değer DK adsorban için 11.66, YK adsorban için 11.60, TK-HAp adsorban için 7.66, DK-HAp adsorban için 6.90 ve YK-HAp adsorban için 6.46 olarak bulunmuştur.

4.3 Optimum Sr Alım Koşullarının İncelenmesi

4.3.1 Çalkalama süresinin etkisi

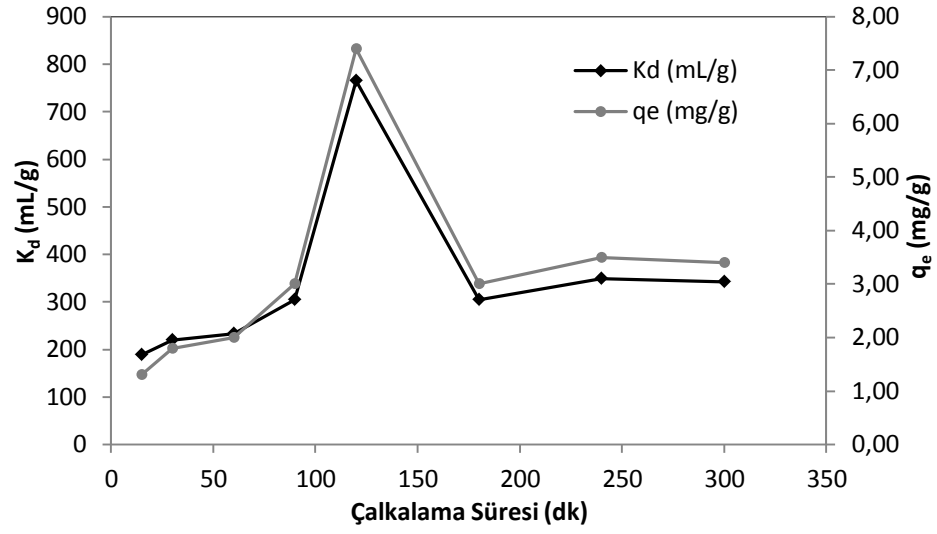
DK, YK, TK-HAp adsorbanlar ile Sr adsorpsiyonu üzerine çalkalama (temas) süresinin etkisinin belirlenebilmesi için, derişimi $C_b=25$ mg/L, hacmi $V=10$ mL olan Sr çözeltileriyle, $m=0.01$ g adsorbanlar, oda sıcaklığında ($T=25^\circ C$) $t=15-300$ dakika arasında su banyolu çalkalayıcı içerisinde etkileştirilmiştir. Çalkalama süresinin etkisiyle Sr adsorpsiyonunda meydana gelen değişiklikler dağılma katsayısı; K_d (mL/g) ve g adsorban başına adsorblanan mg Sr miktarı; q_e (mg/g) cinsinden, DK adsorban için Şekil 4.29'da, YK adsorban için Şekil 4.30'da ve TK-HAp adsorban için Şekil 4.31'de verilmiştir.



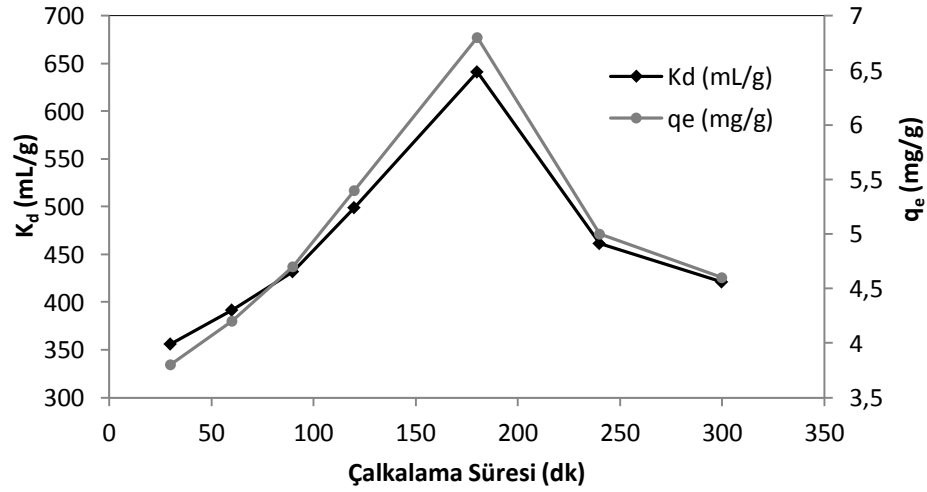
Şekil 4.29 DK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi.

DK adsorban için çizilen grafiğe baktığımızda 15-90 dakikalar arasında adsorpsiyonun pek yüksek olmadığı ancak 90. dakikadan sonra adsorpsiyonun yükseldiği ve 120. dakikada maksimum değere ulaştığı görülmektedir. 120. dakika ile 180. dakikalar arasında adsorpsiyonun tekrar düşüşe geçtiği ve daha sonra sabit kaldığı görülmüştür. Bunun nedeni adsorbanın 120. dakikada maksimum kapasitesini doldurmuş olmasıdır. DK adsorban ile yapılan deneylerde maksimum adsorpsiyonun görüldüğü 120 dakika çalkalama süresinde

çalışılmıştır. 120 dakikadaki maksimum adsorpsiyon değerleri; $K_d=978.8$ mL/g ve $q_e=8.8$ mg/g'dır.



Şekil 4.30 YK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi.



Şekil 4.31 TK-HAp adsorban için, Sr adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi.

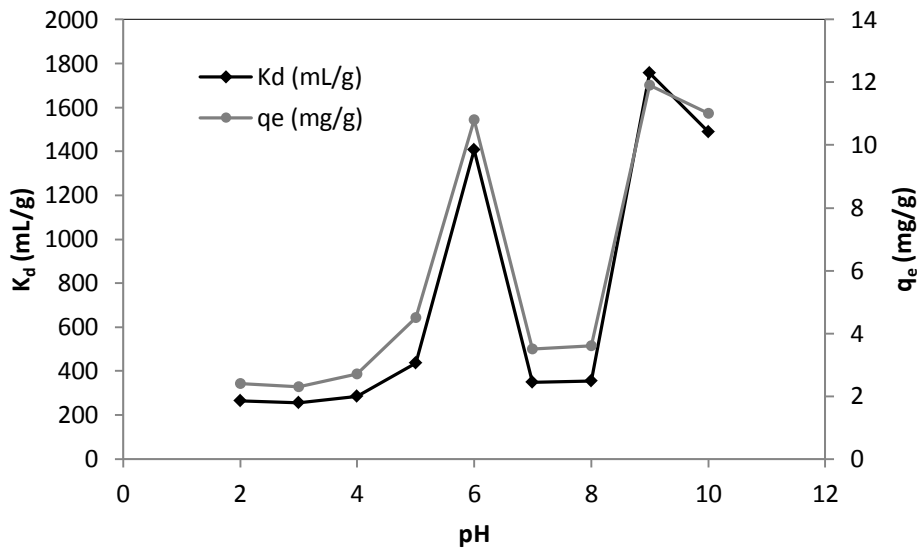
YK adsorban için çalkalama süresinin adsorpsiyon miktarındaki değişime etkisine bakıldığında, 15-120 dakikalar arasında adsorpsiyonun arttığı, 120. dakikada maksimum değerine ulaştığı ve daha sonra yine düştüğü görülmüştür. TK-HAp adsorbanda ise artış 15-180 dakika arasında gerçekleşmiş, 180. dakikada maksimum adsorpsiyon görüldükten sonra yine bir düşüş gözlenmiştir. YK adsorban için yapılan deneylerde 120 dakika çalkalama süresi, TK-HAp için ise 180 dakika çalkalama süresi optimum kabul edilmiştir. Bu sürelerdeki maksimum

adsorpsiyon değerleri YK adsorban için; $K_d=765.1$ mL/g ve $q_e=7.4$ mg/g, TK-HAp adsorban için $K_d=640.9$ mL/g ve $q_e=6.8$ mg/g'dır.

4.3.2 pH etkisi

DK, YK ve TK-HAp adsorbanlar ile Sr adsorpsiyonu üzerinde pH'nin etkisinin belirlenmesi için 25 mg/L derişimdeki Sr çözeltilerinin pH'leri 2 ile 10 arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. 10 mL'lik pH'leri ayarlanmış Sr çözeltileri 0.01 g'lık adsorbanlarla, oda sıcaklığında ve optimum çalkalama sürelerinde (DK için 120 dk., YK için 120 dk., TK-HAp için 180 dk.) etkileştirilmiştir.

Şekil 4.32'de DK adsorban ile Sr adsorpsiyonunun pH ile değişimi K_d (mL/g) ve q_e (mg/g) cinsinden verilmiştir. Bu grafiğe göre pH 2 ile 6 arasında Sr adsorpsiyonun arttığı görülmektedir. Daha sonra pH 8'den 9'a değiştirildiğinde de yine bir adsorpsiyon artışı varmış gibi görünmektedir ancak bu pH'lerde Sr iyonlarının $Sr(OH)_2$ şeklinde çökmesi göz önüne alındığında bu yükselişin adsorpsiyondan değil çökmeden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. DK adsorban için optimum pH 6 olarak kabul edilmiştir. Bu pH'deki maksimum adsorpsiyon miktarları; $K_d=1407$ mL/g ve $q_e=10.8$ mg/g'dır.

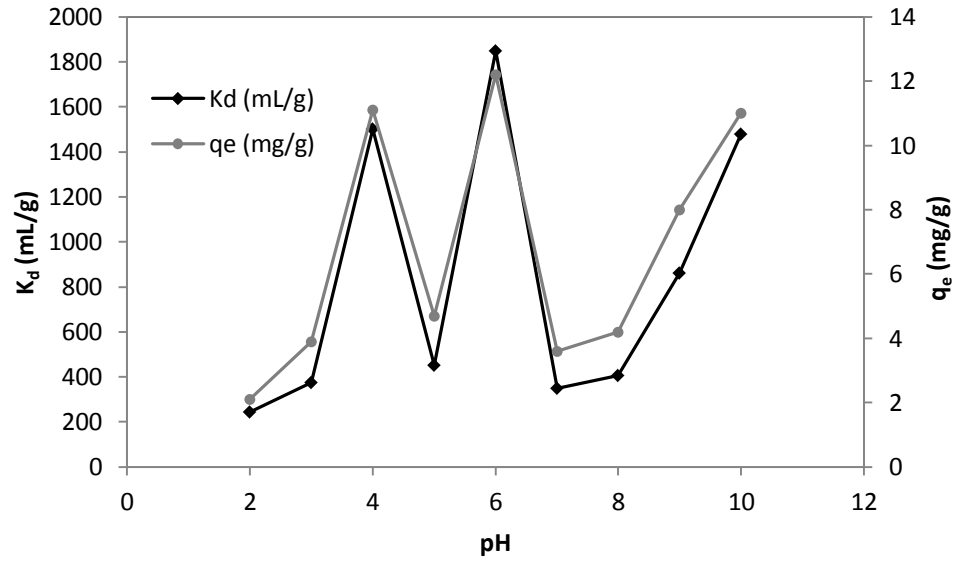


Şekil 4.32 DK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna pH'nin etkisi.

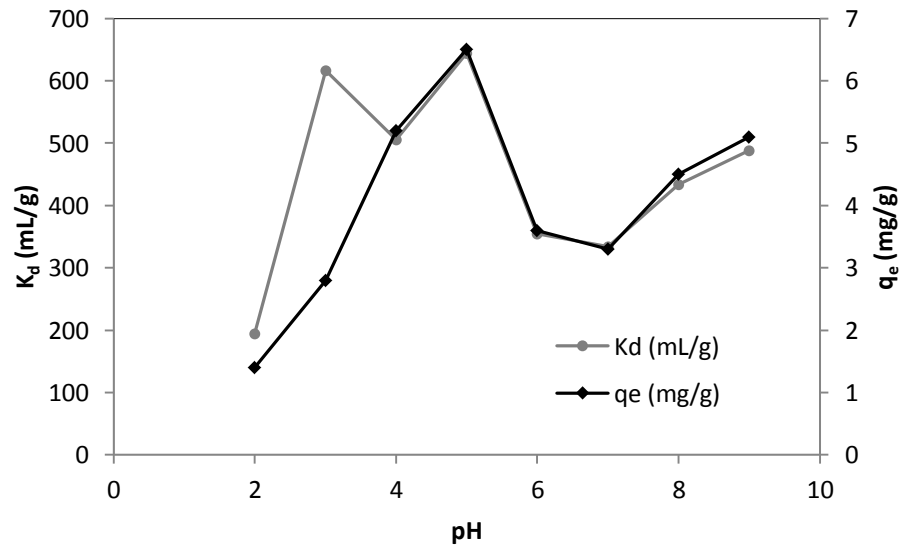
Şekil 4.33'de YK adsorban için pH değişimiyle adsorpsiyon miktarındaki değişimler görülmektedir. YK adsorban için pH 4 ve 6'da maksimum adsorpsiyonlar görülmüştür. pH 9'dan sonra gerçekleşen yükselmenin yine Sr'un çökmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Sr alım denemeleri için yapılan sonraki deneylerde YK adsorban için pH=6 optimum pH olarak kabul

edilmiştir. Bu pH'deki maksimum adsorpsiyon miktarları; $K_d=1849.7$ mL/g ve $q_e=12.2$ mg/g'dır.

Şekil 4.34'deki TK-HAp'm pH değişimi ile adsorpsiyon miktarındaki değişime bakıldığında pH 5'e kadar adsorpsiyonun arttığı bu pH'den sonra ise tekrar azaldığı görülmüştür. pH=8 civarlarından sonra grafikte meydana gelen yükselmenin de Sr'un çökmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. TK-HAp adsorban için pH=5 optimum pH olarak kabul edilmiştir. Bu pH'deki maksimum adsorpsiyon miktarları; $K_d=643.65$ mL/g ve $q_e=6.5$ mg/g'dır.



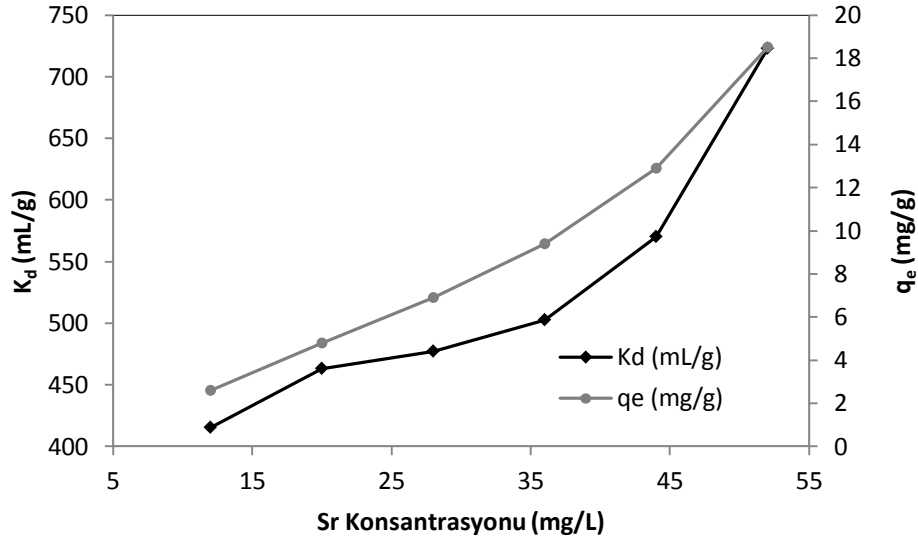
Şekil 4.33 YK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna pH'nin etkisi.



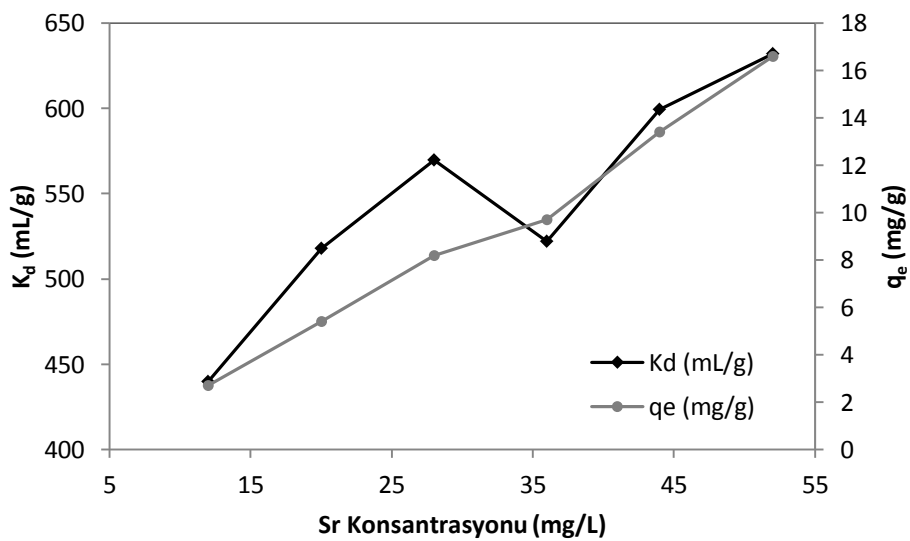
Şekil 4.34 TK-HAp adsorban için, Sr adsorpsiyonuna pH'nin etkisi.

4.3.3 Sr konsantrasyonunun etkisi

Sr başlangıç derişiminin adsorpsiyon miktarı üzerindeki etkisinin belirlenmesi için 10-55 mg/L aralığında olacak şekilde Sr çözeltileri hazırlanmıştır. 10 mL'lik Sr çözeltileri 0.01 g adsorban ile optimum pH ve optimum çalkalama sürelerinde, 25°C'de etkileştirilmiştir. DK, YK ve TK-HAp adsorbanlar tarafından adsorbe edilen Sr miktarları, sırasıyla Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de K_d (mL/g) ve q_e (mg/g) cinsinden verilmiştir.



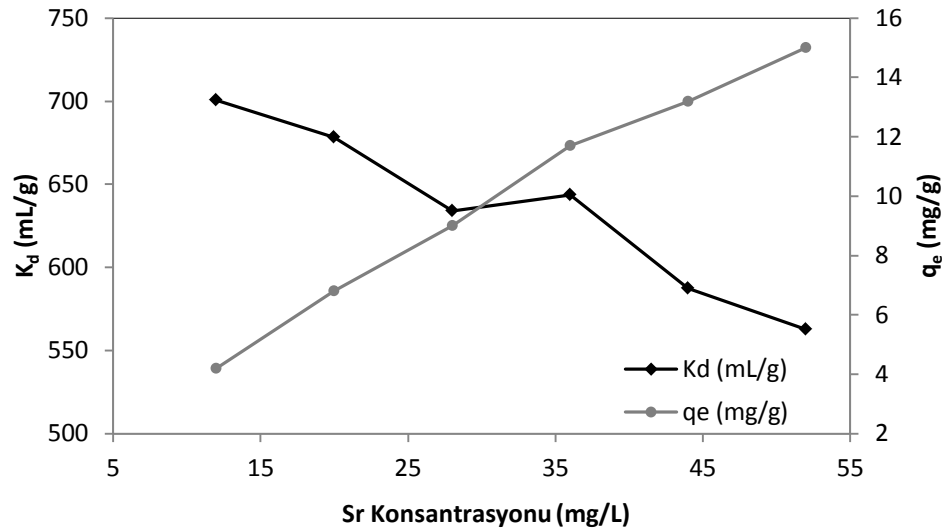
Şekil 4.35 DK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.



Şekil 4.36 YK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.

DK adsorban için çizilen grafiğe bakıldığında Sr konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun da arttığı görülmektedir. Buna göre en yüksek adsorpsiyon miktarı 50 mg/L'den sonra görülmüştür ancak sonraki deneyler için optimum Sr derişimi 25 mg/L olarak kabul edilmiştir. Bunun nedeni bundaki sonraki deneylerde değerlendirilecek olan diğer parametrelerin adsorpsiyon verimindeki değişimleri daha iyi belirlemektir. Ayrıca uygulama alanları göz önüne alındığında Sr konsantrasyonu için çok da yüksek olmayan 25 mg/L uygun bir derişim olarak kabul edilmektedir.

Şekil 4.36'da YK adsorban için Sr derişimiyle adsorpsiyon miktarındaki değişim görülmektedir. Konsantrasyon arttıkça g adsorban başına adsorplanan Sr miktarı; q_e artmaktadır. Ancak 30-40 mg/L derişimleri arasında dağılma sabiti K_d 'de bir düşüş ardından tekrar yükseliş gözlenmiştir. YK adsorban için de en yüksek verim 50 mg/L'den sonra gözlenmiş olsa da optimum Sr başlangıç derişimi 25 mg/L olarak kabul edilmiştir.

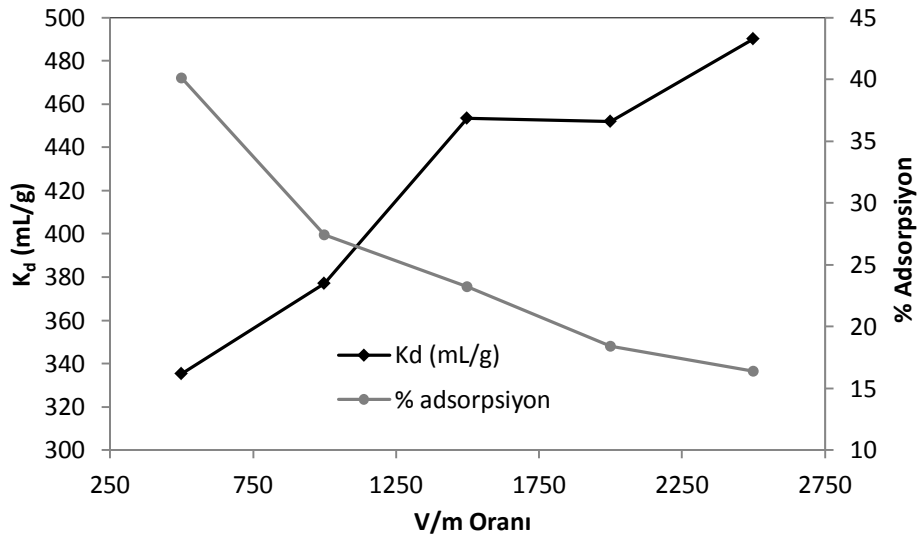


Şekil 4.37 TK-HAp adsorban için, Sr adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.

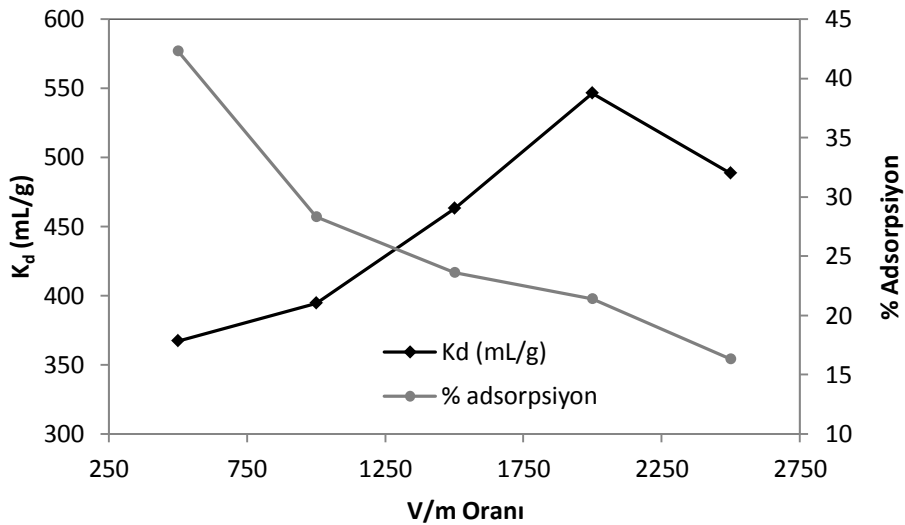
Şekil 4.37'de TK-HAp adsorban ile Sr adsorpsiyonunda, başlangıç konsantrasyonundaki değişimin adsorpsiyona etkisi K_d (mL/g) ve q_e (mg/g) cinsinden verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi Sr konsantrasyonunun artması yani ortamda bulunan Sr iyonlarının miktarının artması ile gram adsorban başına adsorbe olan mg Sr miktarı; q_e artmıştır. Bununla beraber dağılma katsayısının Sr konsantrasyonu arttıkça azaldığı, 25-35 mg/L arasında sabit kaldığı ve sonra tekrar azaldığı görülmüştür. TK-HAp adsorbanlar ile daha sonra gerçekleştirilen deneylerde kullanılan Sr miktarı derişimi 25 mg/L olarak optimum kabul edilmiştir.

4.3.4 V/m oranının etkisi

V/m oranı; başlangıç Sr hacminin (mL), adsorban miktarına (g) oranıdır. Denemelerde adsorban miktarı $m=0.01$ g sabit tutularak, Sr çözelti hacmi 5-25 mL arasında değiştirilmiştir. Başlangıç Sr derişimi 25 mg/L olarak alınmış ve optimum pH'lerde, optimum çalkalama sürelerinde, 25°C'de Sr çözeltileriyle adsorbanlar etkileştirilmiştir. V/m oranı 500-2500 arasında değişirken % adsorpsiyonda ve dağılma sabiti K_d 'de meydana gelen değişimler, DK adsorban için Şekil 4.38'de, YK adsorban için Şekil 4.39'da, TK-HAp adsorban içinse Şekil 4.40'da verilmiştir.



Şekil 4.38 DK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna V/m oranının etkisi.

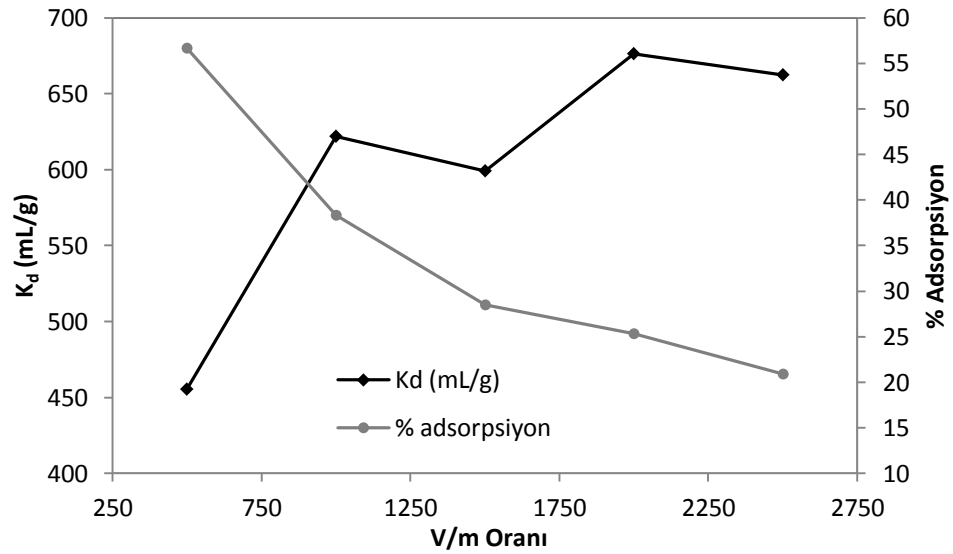


Şekil 4.39 YK adsorban üzerinde Sr adsorpsiyonuna V/m oranının etkisi.

DK adsorban üzerinde Sr adsorpsiyonunda (Şekil 4.38) V/m oranı arttıkça yani ortam seyreltikçe % adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür. Bununla beraber ortamın seyrelmesi, hacmin artmasıyla dağılma sabiti artmıştır. DK adsorban için optimum V/m=1000 (10 mL Sr çözeltisi ve 0.01 g adsorban) olarak kabul edilmiştir.

Şekil 4.39’da YK adsorban için çizilen grafikte de V/m oranının artmasıyla % adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür. Dağılma sabiti ise V/m=2000’e kadar artmış daha sonra 2000-2500 arasında bir düşüş gözlenmiştir. YK adsorban için optimum V/m değeri 1000 kabul edilmiştir.

TK-HAp adsorbanlar ile yapılan deneylerde V/m oranının artması % adsorpsiyonun azalmasına, dağılma sabitinin ise genel olarak artmasıyla birlikte dalgalı bir değişim göstermesine sebep olmuştur. Bu adsorban için optimum V/m oranı 1000 olarak kabul edilmiş ve bundan sonraki deneylerde 10 mL Sr çözeltisine karşı 0.01 g adsorban ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

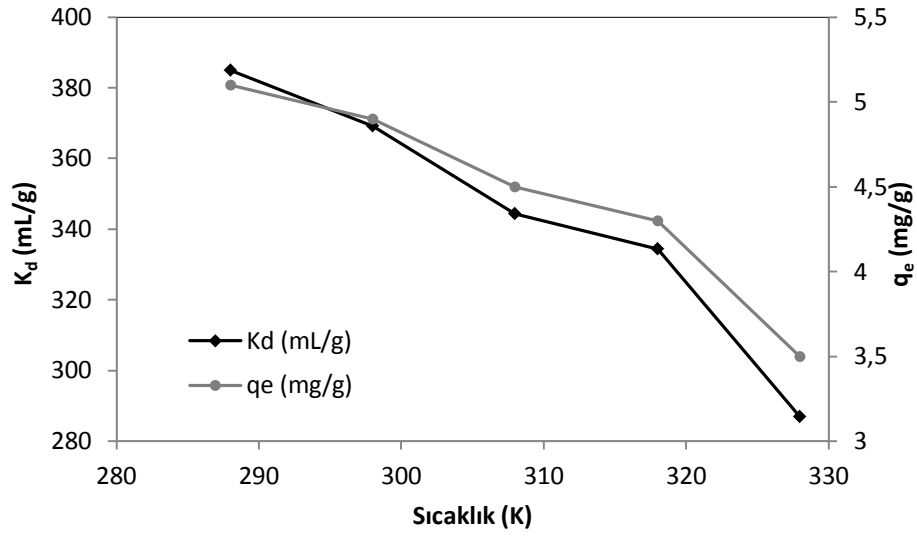


Şekil 4.40 TK-HAp adsorban için, Sr adsorpsiyonuna V/m oranının etkisi.

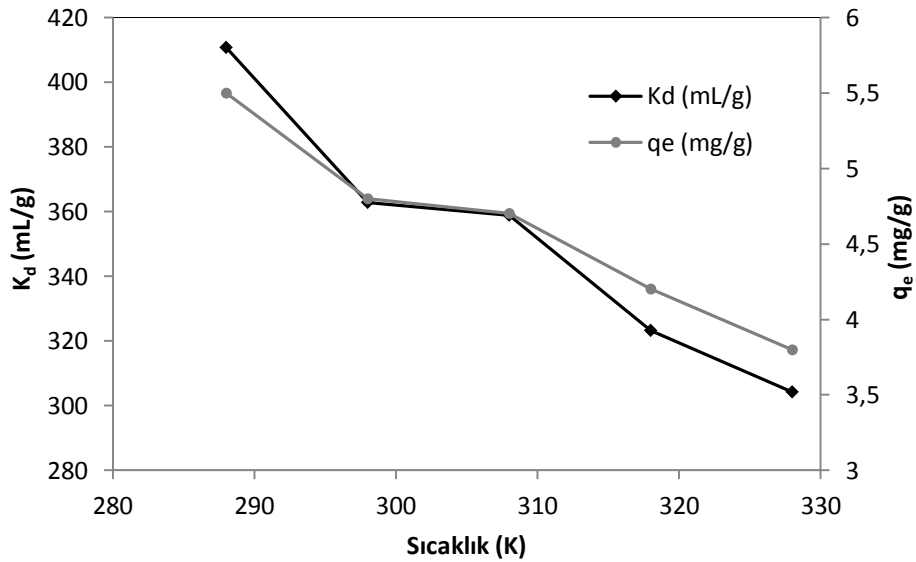
4.3.5 Sıcaklığın etkisi

Sr adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için, 15°C ile 55°C arası sıcaklıklarda çalışılmıştır. Sr başlangıç derişimi 25 mg/L, Sr hacmi 10 mL, adsorban miktarı 0.01 gram, pH=6 olarak ayarlanmıştır. Şekil 4.41’deki DK ve Şekil 4.42’deki YK adsorbanlar için çizilen grafiklerde görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça gram adsorban başına alıkonan mg Sr miktarı ve dağılma katsayısı azalmıştır. Sıcaklığın artmasının adsorpsiyon verimini azaltması, bu adsorbanlar ile adsorpsiyon prosesinin sıcaklıkla istemsiz yani ekzotermik olduğunu

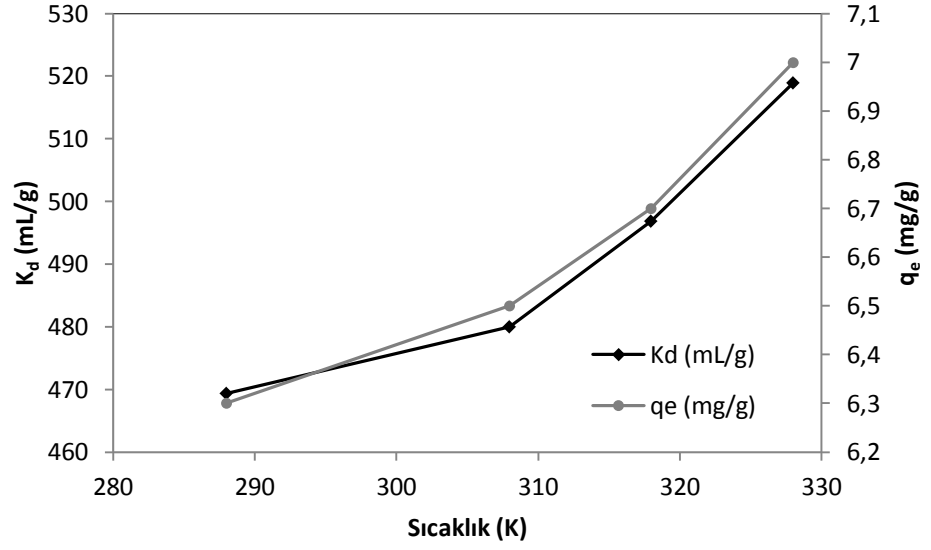
göstermektedir. Şekil 4.43'deki TK-HAp adsorban ile yapılan deneyde ise sıcaklığın artması ile adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüştür. Bu durum TK-HAp adsorban üzerine Sr adsorpsiyonunun sıcaklıkla istemli olarak değiştiğini yani endotermik bir proses olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.41 DK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.



Şekil 4.42 YK adsorban için, Sr adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.



Şekil 4.43 TK-HAp adsorban için, Sr adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

4.4 Optimum Sr Alım Koşulları

DK, YK ve TK-HAp adsorbanlar ile Sr adsorpsiyonu üzerinde etkili olan parametreler, optimum koşullar ve bu koşullarda elde edilen maksimum adsorpsiyon verimleri Çizelge 4.6’da yer almaktadır.

Çizelge 4.6 Optimum koşullar ve bu koşullardaki maksimum % adsorpsiyon değerleri.

Parametreler		pH	Sr Başlangıç Derişimi (mg/L)	V/m Oranı	Çalkalama Süresi (dak.)	Sıcaklık (°C)	% Adsorpsiyon
DK	Çalışma Aralığı	2-10	10-55	500-2500	15-300	15-55	
	Optimum Koşullar	6	25	1000	120	25	% 59
YK	Çalışma Aralığı	2-10	10-55	500-2500	15-300	15-55	
	Optimum Koşullar	6	25	1000	120	25	% 65
TK-HAp	Çalışma Aralığı	2-10	10-55	500-2500	30-300	15-55	
	Optimum Koşullar	5	25	1000	180	55	% 40

Çizelge 4.6’da da görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon verimi yumurta kabuğundan çıkılarak hazırlanan YK adsorbanda; % 65, daha sonra deniz kabuğundan çıkılarak hazırlanan DK adsorbanda % 59 ve tavuk kemiğinden çıkılarak hazırlanan TK-HAp adsorbanda % 40 şeklindedir.

4.5 Sr Adsorpsiyonunda Termodinamik Özelliklerin İncelenmesi

Stronsiyumun DK, YK ve TK-HAp adsorbanlar üzerine adsorpsiyonundaki termodinamik özelliklerin belirlenebilmesi için aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır;

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (4.1)$$

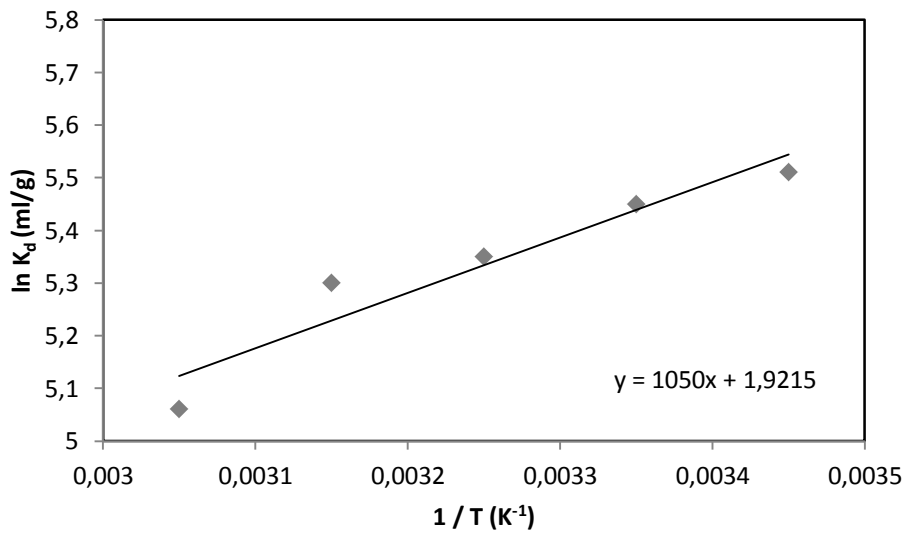
$$K_d = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (4.2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.3)$$

$$K_d = e^{\frac{-\Delta H - T\Delta S}{RT}} \quad (4.4)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4.5)$$

Eşitlik 4.5’e göre $1/T$ ile $\ln K_d$ arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesim noktasından sırasıyla ΔH (adsorpsiyon entalpisi) ve ΔS (entropi değişimi) değerleri hesaplanırken, Eşitlik 4.3 ile de ΔG (serbest enerji değişimi) değeri hesaplanmıştır.



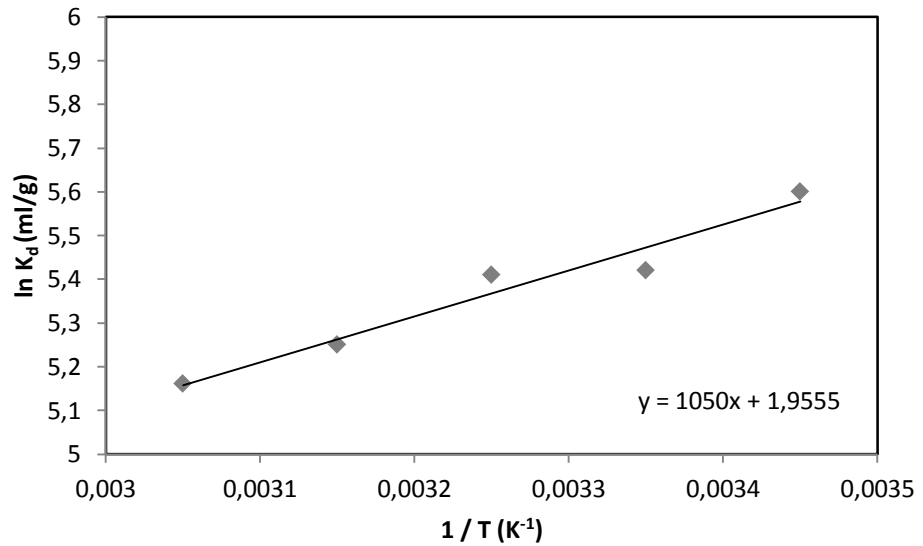
Şekil 4.44 Stronsiyumun DK adsorban üzerine adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği.

Şekil 4.44’de stronsiyumun DK adsorban ile adsorpsiyonuna ilişkin $1/T$ ile $\ln K_d$ arasında çizilen grafik, Çizelge 4.7’de ise termodinamik parametreler; adsorpsiyon entalpisi (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve serbest enerji değişimi (ΔG) değerleri yer almaktadır.

Çizelge 4.7 Stronsiyumun DK adsorban üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.

ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/molK)	ΔG (kJ/mol)				
		288 K	298 K	308 K	318 K	328 K
-8.72	0.016	-13.33	-13.49	-13.65	-13.81	-13.97

Çizelge 4.7’de de görüldüğü gibi DK adsorbanla Sr gideriminde ΔH değerinin negatif olması (-8.72 kJ/mol) adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini yani düşük sıcaklıkların adsorpsiyon için daha elverişli olduğunu göstermektedir. Serbest enerji değişimi ΔG ’nin negatif değerlere sahip olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Sıcaklığın artmasıyla serbest enerji değişiminde çok büyük farklanmalar gözlenmemiştir. Entropi değişimi ΔS ’nin pozitif bir değere sahip olması adsorpsiyonun istemli olduğunu ve adsorban yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleştikçe düzensizliğin yani entropinin arttığını göstermektedir.



Şekil 4.45 Stronsiyumun YK adsorban üzerine adsorpsiyonunda $1/T$ ’ye karşı $\ln K_d$ grafiği.

Şekil 4.45’de YK adsorban ile Sr adsorpsiyonuna ait $1/T$ ’ye karşı $\ln K_d$ grafiği, Çizelge 4.8’de ise YK adsorban ile Sr adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler yer almaktadır.

YK adsorbanla Sr gideriminde ΔH değerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini gösterir. Serbest enerji değişimi ΔG ’nin negatif değerlere sahip olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Entropi değişimi ΔS ’nin pozitif bir değere sahip olması adsorpsiyonun istemli olduğunu ve adsorban yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleştikçe düzensizliğin yani entropinin arttığını göstermektedir.

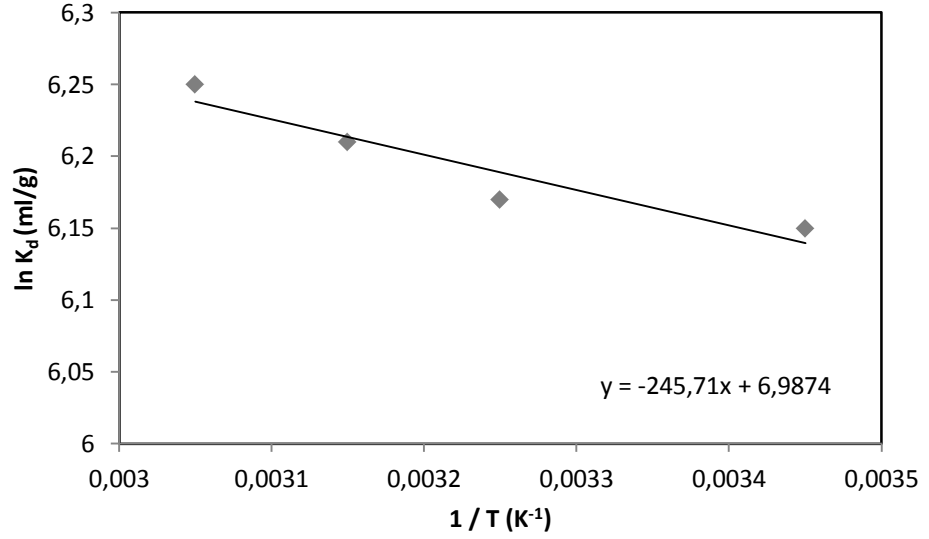
DK ve YK adsorban için hesaplanan termodinamik parametreler birebir örtüşmektedir. Bu da bu iki adsorbanın Sr adsorpsiyonunda benzer adsorpsiyon proseslerine sahip olduğunu göstermektedir. Her iki adsorbanın yapısal ve yüzeysel özelliklerinin birbirlerine çok yakın olması ayrıca adsorpsiyon verimlerinin de yaklaşık aynı değerlere sahip olması da bu durumu açıklar niteliktedir.

Çizelge 4.8 Stronsiyumun YK adsorban üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.

ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/molK)	ΔG (kJ/mol)				
		288 K	298 K	308 K	318 K	328 K
-8.72	0.016	-13.33	-13.49	-13.65	-13.81	-13.97

Şekil 4.46 ve Çizelge 4.9’da TK-HAp ile Sr adsorpsiyonuna ait $1/T$ ile $\ln K_d$ arasında çizilen grafik ve bu grafikten çıkılarak hesaplanan termodinamik parametreler görülmektedir.

TK-HAp adsorban ile Sr gideriminde hesaplanan entalpi değişimi, ΔH ’ın pozitif bir değerde olması (2.04 kJ/mol) adsorpsiyon prosesinin endotermik karakterde olduğunu, adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha etkili şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Entropinin pozitif olması (0.058 kJ/molK) Sr iyonlarının adsorbana karşı ilgisi olduğunu adsorpsiyon prosesi sırasında katı/çözelti ara yüzeyinde gelişigüzel tutunmanın arttığını gösterir. ΔG ’nin negatif değerlere sahip olması, adsorpsiyonun istemli olduğunu ve sıcaklık artışıyla ΔG ’nin daha küçük değerlere sahip olması, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.46 Stronsiyumun TK-HAp adsorban üzerine adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği.

Çizelge 4.9 Stronsiyumun TK-HAp adsorban üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.

ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/molK)	ΔG (kJ/mol)				
		288 K	298 K	308 K	318 K	328 K
2.04	0.058	-14.66	-15.24	-15.82	-16.40	-16.98

4.6Sr Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması

DK, YK ve TK-HAp adsorbanları ile 25°C'de, 10-55 mg/L stronsiyum derişimi aralığında elde edilen adsorpsiyon verilerinden çıkılarak, bu adsorbanlar ile stronsiyum adsorpsiyonunun mekanizmasının aydınlatılması için, adsorpsiyon verilerinin *Langmuir*, *Freundlich* ve *Dubinin-Radushkevich* izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır.

4.6.1 Langmuir izotermi

Langmuir eşitliği lineer formda şu şekilde gösterilmektedir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) C_e \quad (4.6)$$

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

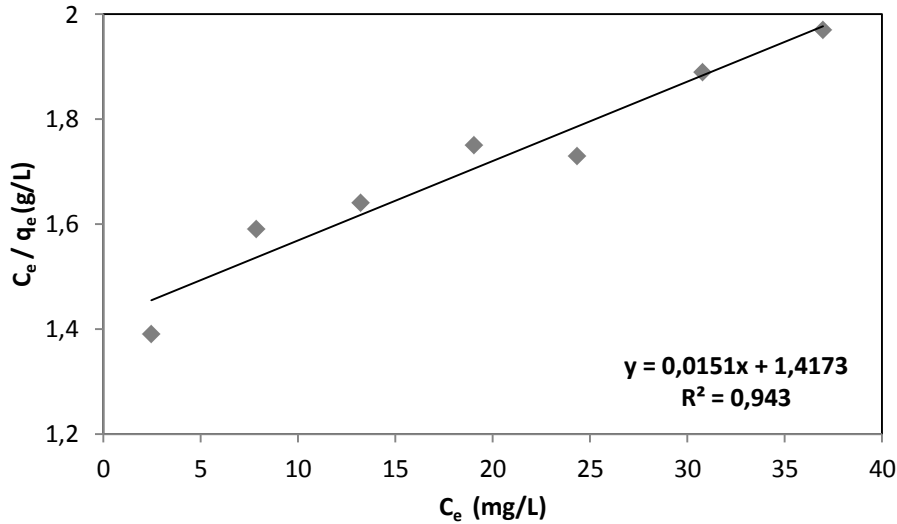
q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorbanın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg)

$Q_{\max}$: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

Burada C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla a_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerinin değerini vermektedir. $Q_{\max}$ (K_L/a_L) tek tabanlı adsorban kapasitesini göstermekle birlikte adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini temsil eder.



Şekil 4.47 Stronsiyumun TK-HAp adsorban üzerine adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi.

Her bir adsorbanla yapılan deneyler ve çizilen grafikler sonucunda TK-HAp adsorban ile Sr adsorpsiyonunun 0.94 korelasyon katsayısıyla Langmuir izotermine kısmen uyduğu, diğer adsorbanların adsorpsiyon mekanizmasının ise bu izoterm modeliyle açıklanamayacağı görülmüştür.

Langmuir modeli, adsorban yüzeyindeki belli sayıdaki aktif merkeze homojen doymuş tek tabaklı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici derişiminde, yüzeyin doymuşluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir. Bu model, adsorpsiyon dengesinin dinamik bir denge olduğunu yani bir dt zamanı içinde adsorplanan madde miktarının, adsorban yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşit olduğunu varsayar.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır;

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4.7)$$

b (a_L): Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

R_L sabitinin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Çizelge 4.10'da TK-HAp adsorban için R_L değeri 0.9 olarak hesaplanmıştır.

4.6.2 Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Genel olarak, Freundlich modeli adsorplanan maddenin derişimi arttıkça dengede adsorplanan miktarların arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Freundlich izotermi lineer olarak şöyle ifade edilir;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.8)$$

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

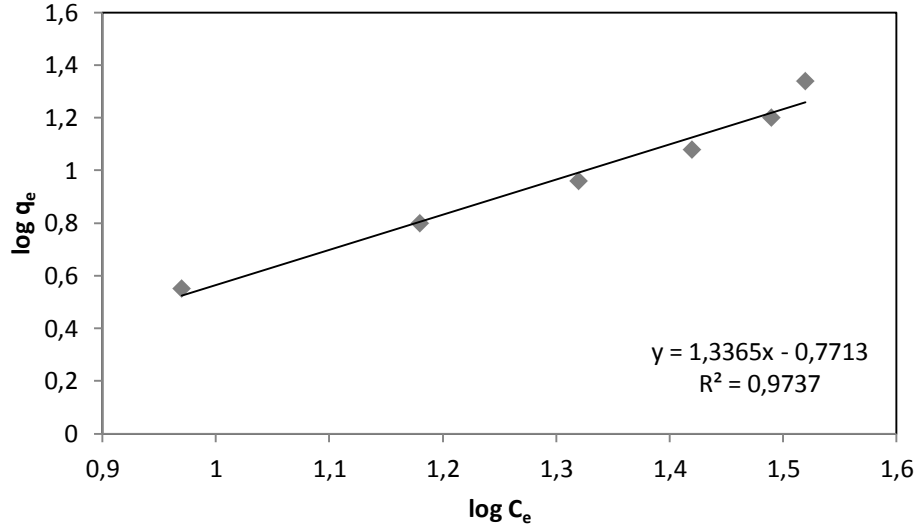
q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

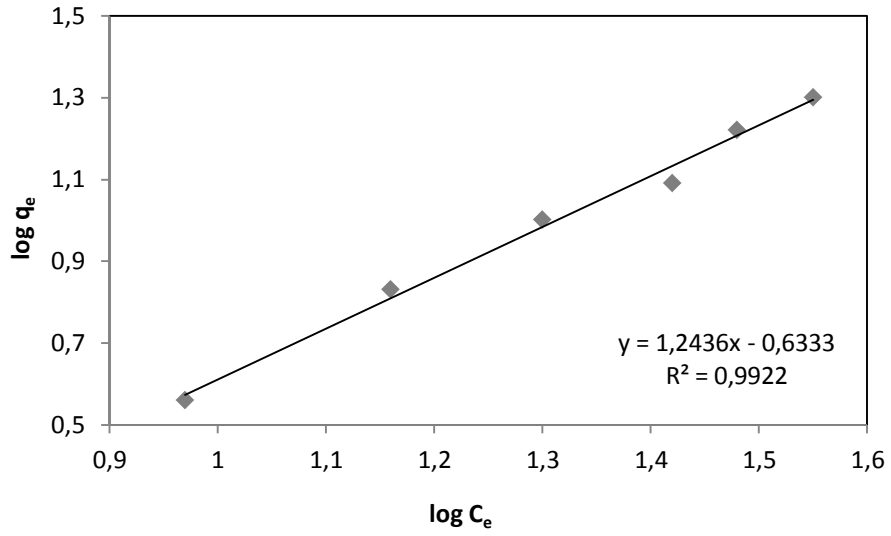
n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i verir. $n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir.

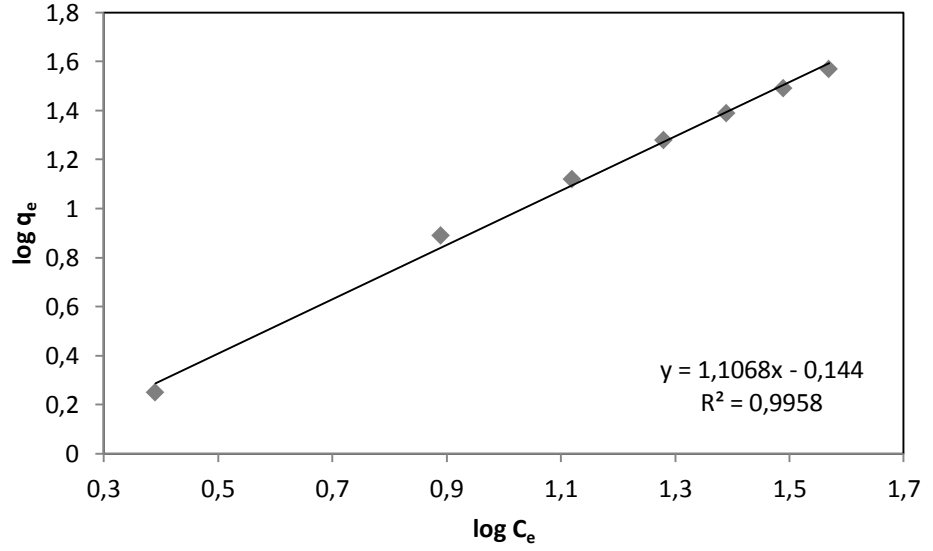
Şekil 4.48, Şekil 4.49 ve Şekil 4.50'de sırasıyla DK, YK ve TK-HAp adsorbanlar için $\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında çizilen grafikler görülmektedir. DK adsorban için korelasyon katsayısı; $R^2=0.9737$, YK adsorban için $R^2=0.9922$, TK-HAp adsorban için $R^2=0.9958$ 'dir ve bu üç adsorbanın da Sr adsorpsiyon mekanizması Freundlich adsorpsiyon modeliyle uyumludur.



Şekil 4.48 Stronsiyumun DK adsorban üzerine adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.49 Stronsiyumun YK adsorban üzerine adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.50 Stronsiyumun TK-HAp adsorban üzerine adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi.

4.6.3 Dubinin-Radushkevich izotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) modelinde, adsorpsiyon yüzey gözenekliliği ve gözenek hacmi ile ilgili bir modeldir. D-R izoterm modeli, düşük konsantrasyon aralıklarında uygulanabilir ve hem homojen hem de heterojen yüzeyleri tanımlamakta kullanılan bir modeldir. D-R izotermi, yüzey adsorpsiyonunda gözeneklerin küçükten büyüğe doğru sırasıyla dolduğu düşünülerek türetilen ve mikro gözeneklerin hacim dağılımını veren bir modeldir. D-R izoterm modelinin eşitliği aşağıdaki gibidir;

$$\ln C_{ads} = \ln X_m - \beta \epsilon^2 \quad (4.9)$$

X_m : Maksimum sorpsiyon kapasitesi (spesifik mikro gözenek hacmi)

β : Ortalama sorpsiyon enerjisi

ϵ : Polanyi potansiyeli

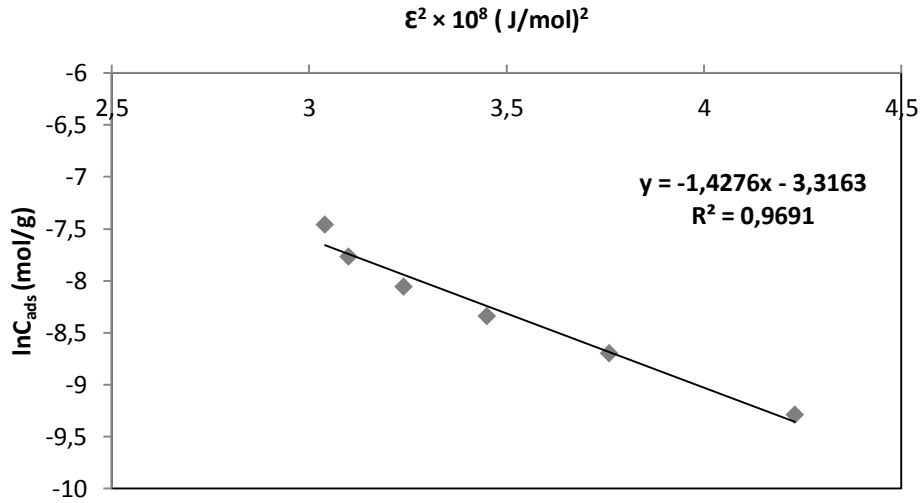
$$\epsilon = RT \ln\left(\frac{1}{1 + C_e}\right) \quad (4.10)$$

R : Gaz sabiti (kJ/mol)

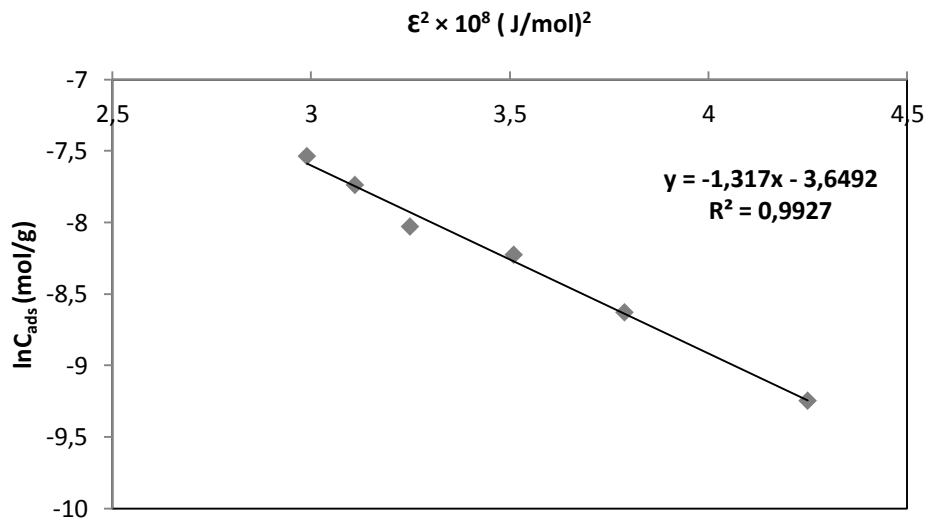
T : Sıcaklık (K)

Eğer $\ln C_{\text{ads}}$ 'a karşı ϵ^2 grafiği çizilirse, β (mol/K)² ve X_m sırasıyla doğrunun eğiminden ve kesim noktasından elde edilir.

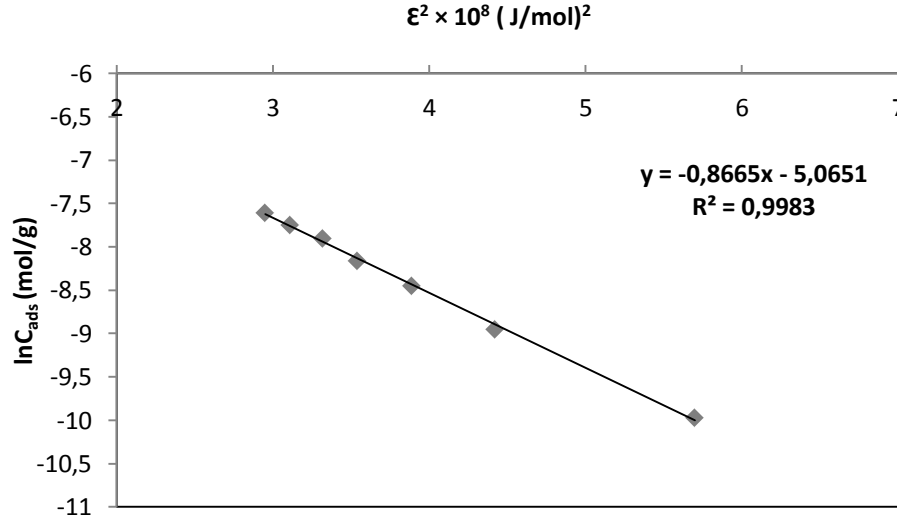
Şekil 4.51, Şekil 4.52 ve Şekil 4.53'de sırasıyla DK, YK ve TK-HAp adsorbanlar için $\ln C_{\text{ads}}$ ile ϵ^2 arasında çizilen grafikler görülmektedir. DK adsorban için korelasyon katsayısı; $R^2=0.9691$, YK adsorban için $R^2=0.9927$, TK-HAp adsorban için $R^2=0.9983$ 'dir ve bu üç adsorbanın da Sr adsorpsiyon mekanizması D-R adsorpsiyon modeliyle uyumludur.



Şekil 4.51 Stronsiyumun DK adsorban üzerine adsorpsiyonu için D-R adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.52 Stronsiyumun YK adsorban üzerine adsorpsiyonu için D-R adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.53 Stronsiyumun TK-HAp adsorban üzerine adsorpsiyonu için D-R adsorpsiyon izotermi.

Çizelge 4.10 Sr(II)'un DK, YK ve TK-HAp adsorbanlar üzerinde adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermi sabitleri.

	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	K_F (mg/g)	$1/n$	X_m (mg/g)	E (kJ/mol)	R_L
DK	-	-	0.17	1.3365	3.6×10^{-2}	0.59	-
YK	-	-	0.232	1.2436	2.6×10^{-2}	0.61	-
TK-HAp	66.22	0.7	0.717	1.1068	6.31×10^{-3}	0.75	0.959

D-R izoterm modelinden elde edilen E değerlerine bakıldığında bu değer her bir adsorban için 8 kJ/mol'dan küçük olduğu ve bu yüzden adsorpsiyon prosesinin fiziksel olduğu düşünülmektedir.

4.7 Matriks İyonların Sr Adsorpsiyonuna Etkisi

Stronsiyum adsorpsiyonuna matriks iyonlarının etkisini saptamak için 10 mg/L Al(III), Fe(II), Ba(II) ve 25 mg/L Sr(II) iyonlarını içeren sentetik çözelti ile ve 25 mg/L Al(III), Fe(II), Ba(II), Sr(II) iyonlarını içeren iki ayrı sentetik metal çözeltisi hazırlanmıştır. DK-HAp, YK-HAp ve TK-HAp biyosorbentleri ile sentetik metal çözeltileri optimum koşullarda etkileştirilmiştir. Çözeltide kalan metal iyonlarının konsantrasyonları ICP-OES ile saptamıştır.

Çizelge 4.11’de diğer metallerin derişiminin 10 mg/L, Sr derişiminin 25 mg/L olduğu durumda, diğer metallerin adsorpsiyon verimleri ve Sr’un adsorpsiyon verimindeki değışimler görülebilmektedir. Her bir adsorban ile yapılan deneyler göstermiştir ki ortamda matriks iyonların varlığı Sr’un adsorpsiyonunu büyük oranda ve negatif yönde etkilemektedir. Üç adsorban da en yüksek oranda Fe^{2+} iyonlarını adsorbe etmiştir. DK-HAp adsorbanın metallere olan ilgisi; $\text{Fe}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Al}^{3+}$ şeklinde, YK-HAp için; $\text{Fe}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Al}^{3+}$ ve TK-HAp adsorban için; $\text{Fe}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Al}^{3+}$ şeklindedir.

Çizelge 4.11 Sr adsorpsiyonuna matriks iyonların etkisi (Diğer metallerin derişiminin Sr derişiminden düşük olduğu durumda).

% Adsorpsiyon			
Metal İyonu	TK-HAP	YK-HAP	DK-HAP
25 mg/L Sr^{2+}	21	18	21
10 mg/L Al^{3+}	15	10	19
10 mg/L Ba^{2+}	15	12	22
10 mg/L Fe^{2+}	87	51	59

Çizelge 4.12 Sr adsorpsiyonuna matriks iyonların etkisi (Diğer metallerin derişiminin Sr derişimi ile aynı olduğu durumda).

% Adsorpsiyon			
Metal İyonu	TK-HAP	YK-HAP	DK-HAP
25 mg/L Sr^{2+}	20	19	16
25 mg/L Al^{3+}	18	24	15
25 mg/L Ba^{2+}	25	12	22
25 mg/L Fe^{2+}	55	33	33

Diğer metallerin derişiminin ve Sr derişiminin 25 mg/L olduğu durumdaki adsorpsiyon miktarları Çizelge 4.12’de yer almaktadır. Diğer metallerin derişiminin Sr derişimiyle eşit olduğu yani bir öncekine göre arttığı durumda her

bir adsorban ile yapılan deneylerde adsorpsiyon verimlerinde düşüşler olduğu görülmüştür. Adsorbanların en yüksek ilgiyi yine Fe^{2+} iyonlarına gösterdiği ancak bu kez Fe^{2+} iyonlarının adsorpsiyon veriminde de düşüş olduğu görülmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, yüksek biyouyumluluğu ile tanınan bir biyoseramik olan hidroksiapatit (HAp) ve kalsiyumoksit/kalsiyumhidroksit bazlı adsorbanlar, deniz kabuğu, yumurta kabuğu, tavuk kemiği gibi endüstriyel ve zirai faaliyetler sonucunda doğal birer atık olarak ortaya çıkan malzemelerden, fiziksel ve kimyasal ön işlemler ile hazırlanmıştır.

Adsorbanların yapısal ve yüzeysel özelliklerinin belirlenebilmesi için SEM (Taramalı elektron mikroskobu), EDX (Enerji saçılımlı X-ışınları spektroskopisi), XRD (X-ışını kırınımı) ve FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi) spektroskopisinden faydalanılmıştır. Elde edilen görüntüler ve spektrumlar literatürlerde bulunan benzer çalışmalarla örtüşmektedir.

Deniz kabuğu ve yumurta kabuğunun CaCO_3 yapısında olduğu bilinmektedir. Bu iki malzemeden çıkılarak hazırlanan DK ve YK adsorbanlara ait FT-IR piklerinin birebir örtüştükleri gözlenmektedir. XRD sonuçları incelendiğinde ise bu adsorbanların yapısının beklenildiği gibi CaO ve Ca(OH)_2 temelli oldukları görülmüştür. TK-HAp, DK-HAp ve YK-HAp adsorbanın ise yapılarından bulunan hidroksiapatit grupları yine XRD sonuçlarına bakılarak görülmüştür.

XRD ve FTIR analizleriyle yapılarının yüksek oranda CaO ve Ca(OH)_2 'den oluştuğu belirlenen DK ve YK adsorbanların SEM görüntüleri de adsorbanların yapısının kireçimsi, sert ve pürüzlü olduğunu göstermektedir. TK-HAp, DK-HAp ve YK-HAp adsorbanların ise yüzeyinin homojen ve pürüzsüz hekzagonal yapıda olduğunu görülmektedir. Ayrıca EDX sonuçlarından bulunan kimyasal bileşim değerlerine bakıldığında, Ca/P oranının DK-HAp adsorban için 1.83, YK-HAp adsorban için 1.76 ve TK-HAp adsorban için ise 1.69 olduğu görülmüştür. Tüm bu değerler hidroksiapatit için kabul edilebilir oranlar arasındadır.

Adsorbanların sıfır yükleme noktası pH'lerinin (pH_{PZC}) belirlenmesi için deneyler yapılmış ve bu değer DK adsorban için 11.66, YK adsorban için 11.60, TK-HAp adsorban için 7.66, DK-HAp adsorban için 6.90 ve YK-HAp adsorban için 6.46 olarak bulunmuştur.

Adsorbanların sulu çözeltilerden Sr(II) iyonlarının giderimindeki etkinliğinin belirlenmesi için kesikli proses uygulanarak optimum sorpsiyon koşulları belirlenmiştir. Adsorpsiyon veriminin çalkalama süresi, çözelti pH'si, başlangıç stronsiyum konsantrasyonu, V/m oranı ve sıcaklıkla değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca optimumun alım koşullarında matriks iyonlarının etkileri de incelenmiştir.

Stronsiyum adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisinin belirlenmesi için 15-300 dakika arasında su banyolu çalkalayıcı içerisinde Sr çözeltileriyle adsorbanlar etkileştirilmiştir. DK adsorban ile yapılan deneylerde maksimum adsorpsiyonun görüldüğü 120 dakika çalkalama süresi, YK adsorban için yapılan deneylerde 120 dakika çalkalama süresi, TK-HAp için ise 180 dakika çalkalama süresi optimum kabul edilmiştir.

DK, YK ve TK-HAp adsorbanlar ile Sr adsorpsiyonu üzerinde pH'nin etkisinin belirlenmesi için 25 mg/L derişimdeki Sr çözeltilerinin pH'leri 2 ile 10 arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. DK adsorban için optimum pH 6 olarak kabul edilmiştir. Bu pH'deki maksimum adsorpsiyon miktarları; $K_d=1407$ mL/g ve $q_e=10.8$ mg/g'dır. YK adsorban için de pH=6 optimum pH olarak kabul edilmiştir. Bu pH'deki maksimum adsorpsiyon miktarları; $K_d=1849.7$ mL/g ve $q_e=12.2$ mg/g'dır. TK-HAp adsorban için pH=5 optimum pH olarak kabul edilmiştir. Bu pH'deki maksimum adsorpsiyon miktarları; $K_d=643.65$ mL/g ve $q_e=6.5$ mg/g'dır.

Sr başlangıç derişiminin adsorpsiyon miktarı üzerindeki etkisinin belirlenmesi için Sr çözeltilerinin derişimi 10-55 mg/L aralığında değiştirilmiştir. DK adsorban için Sr konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun da arttığı görülmüştür. Buna göre en yüksek adsorpsiyon miktarı 50 mg/L'den sonra görülmüştür ancak sonraki deneyler için optimum Sr derişimi 25 mg/L olarak kabul edilmiştir. YK adsorban için ise konsantrasyon arttıkça g adsorban başına adsorplanan Sr miktarı; q_e artmıştır. YK adsorban için de en yüksek verim 50 mg/L'den sonra gözlenmiş olsa da optimum Sr başlangıç derişimi 25 mg/L olarak kabul edilmiştir. TK-HAp ile yapılan deneylerde Sr konsantrasyonunun artması yani ortamda bulunan Sr iyonlarının miktarının artması ile gr adsorban başına adsorbe olan mg Sr miktarı; q_e artmıştır. Bununla beraber dağılma katsayısının Sr konsantrasyonu arttıkça azaldığı görülmüştür. TK-HAp adsorbanlar ile daha sonra gerçekleştirilen deneylerde kullanılan Sr miktarı derişimi 25 mg/L olarak optimum kabul edilmiştir.

V/m oranı; başlangıç Sr hacminin (mL), adsorban miltarına (g) oranıdır. Denemelerde adsorban miktarı $m=0.01$ g sabit tutularak, Sr hacmi 5-25 mL arasında değiştirilmiştir. DK adsorban üzerinde Sr adsorpsiyonunda V/m oranı arttıkça yani ortam seyrelidikçe % adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür. Bununla beraber ortamın seyrelmesi, hacmin artmasıyla dağılma sabiti artmıştır. DK adsorban için optimum V/m=1000 (10 mL Sr çözeltisi ve 0.01 g adsorban) olarak kabul edilmiştir. YK adsorban içinse V/m oranının artmasıyla % adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür. YK adsorban için optimum V/m değeri 1000 kabul edilmiştir. TK-HAp adsorbanlar ile yapılan deneylerde V/m oranının artması % adsorpsiyonun azalmasına sebep olmuştur. Bu adsorban için optimum V/m oranı 1000 olarak kabul edilmiştir.

Sr adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için, 15°C ile 55°C arası sıcaklıklarda çalışılmıştır. DK ve YK adsorbanlar için sıcaklık arttıkça gram adsorban başına alıkonan mg Sr miktarı ve dağılma katsayısı azalmıştır. Sıcaklığın artmasının adsorpsiyon verimini azaltması, bu adsorbanlar ile adsorpsiyon prosesinin sıcaklıkla istemsiz yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. TK-HAp adsorban ile yapılan deneyde ise sıcaklığın artması ile adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüştür. Bu durum TK-HAp adsorban üzerine Sr adsorpsiyonunun sıcaklıkla istemli olarak değiştiğini yani endotermik bir proses oluştuğunu göstermektedir.

Stronsiyumun Ca bazlı adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu için, adsorpsiyon entalpisi (ΔH), serbest enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. DK ve YK adsorbanla Sr gideriminde ΔH değerinin negatif olması (-8.72 kJ/mol) adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Serbest enerji değişimi ΔG 'nin negatif değerlere sahip olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve entropi değişimi ΔS 'nin pozitif bir değere sahip olması adsorpsiyonun istemli olduğunu göstermiştir. TK-HAp adsorban ile Sr gideriminde ΔH 'ın pozitif bir değerde olması (2.04 kJ/mol) adsorpsiyon prosesinin endotermik karakterde olduğunu, entropinin pozitif olması (0.058 kJ/molK) Sr iyonlarının adsorbana karşı ilgisi olduğunu adsorpsiyon prosesi sırasında katı/çözelti ara yüzeyinde gelişigüzel tutunmanın arttığını ve bununla birlikte ΔG 'nin negatif değerlere sahip olması, bu adsorban ile Sr adsorpsiyonunun istemli olduğunu göstermiştir.

DK, YK ve TK-HAp adsorbanları ile elde edilen adsorpsiyon verilerinden çıkılarak, bu adsorbanlar ile stronsiyum adsorpsiyonunun mekanizmasının aydınlatılması için, adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermine uygunluğu araştırılmıştır. TK-HAp adsorban ile Sr adsorpsiyonunun Langmuir izotermine kısmen uyduğu ($R^2=0.94$), Freundlich izotermine ($R^2=0.9958$) ve D-R izotermiyle ($R^2=0.9983$) tam uyumlu olduğu görülmüştür. DK ve YK adsorban için ise Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli ve D-R izoterm modeliyle tam uyuma görülürken, bu adsorbanlarla Sr gideriminin Langmuir izoterm modeliyle açıklanamayacağı görülmüştür.

Stronsiyum adsorpsiyonuna matriks iyonların Al(III), Fe(II), Ba(II) etkisi incelendiğinde her bir adsorban ile yapılan deneyler ortamda matriks iyonların varlığının Sr'un adsorpsiyonunu büyük oranda ve negatif yönde etkilediğini göstermiştir. Üç adsorban da en yüksek oranda Fe^{2+} iyonlarını adsorbe etmiştir. DK-HAp adsorbanın metallerle olan ilgisi; $Fe^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Al^{3+}$ şeklinde, YK-HAp için; $Fe^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Al^{3+}$ ve TK-HAp adsorban için; $Fe^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Al^{3+}$ şeklinde olduğu gözlenmiştir.

Yapılan tüm denemeler sonucunda en yüksek adsorpsiyon verimi yumurta kabuğundan çıkılarak hazırlanan YK adsorbanda; % 65 ± 2 , deniz kabuğundan çıkılarak hazırlanan DK adsorbanda % 59 ± 1 ve tavuk kemiğinden çıkılarak hazırlanan TK-HAp adsorbanda % 40 ± 1 şeklinde olduğu görülmüştür. Ayrıca DK-HAp ve YK-HAp ile yapılan ön denemelerde de bu adsorbanlar ile stronsiyum adsorpsiyonunun DK ve YK adsorbana göre yaklaşık % 15'lik bir artış gösterdiği görülmüştür. Adsorbanların Sr giderimindeki etkinliklerine bakıldığında kompleks bir yapıya sahip olan TK-HAp adsorbanın veriminin diğer adsorbanlardan daha düşük olduğu, saf $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'den oluşan DK ve YK adsorbanların ise $\text{Sr}(\text{II})$ iyonlarının adsorpsiyonunda daha etkili olduğu görülmüştür. Doğal hayvan kemiğinden çıkılarak hazırlanan TK-HAp adsorbanın adsorpsiyon veriminin artırılması için literatürde de yer alan bazı polimerle kompozitleştirme yoluna gidilebileceği sonucuna varılmıştır.

Yüksek biyouyumluluğu ile tanınan bir biyoseramik olan hidroksiapatit (HAp) ve kalsiyumhidroksiapatit, kemiklerin ana malzemesidir ve atık hayvan kemiklerinin değerlendirilmesiyle eldesi kolay ve etkili bir adsorban kazanmak mümkün olabilmektedir. Aynı şekilde kolay ve basit bir ön hazırlık prosesiyle, farklı Ca bazlı doğal malzemeler kullanılarak HAp ve CaO adsorbanların elde edilmesi mümkün olabilecek ve atık sulu çözeltilerden, radyonüklitlerin, ağır metallerin, organik kirleticilerin giderilmesindeki etkinlikleri araştırılabilecektir.

Kalsiyum bazlı doğal adsorbanlar ve doğal hidroksiapatit ile sulu çözeltilerden stronsiyumun kesikli yöntemle başarılı bir şekilde giderilmesi ve ayrıca rekabet eden iyonlar varlığında, Sr için adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi, bahsi geçen hidroksiapatit içeren doğal adsorbanlar kullanılarak hazırlanabilecek kompozit malzemelerin nükleer atık çözeltileri simüle edilerek performanslarının denenmesi ve stronsiyumun desorpsiyon çalışmalarıyla geri kazanımının incelenmesi vb. ileride yeni araştırmalara konu olması açısından önemlidir.

Nükleer yakıt teknolojisinde atık idaresinde kullanılan organik, kompozit ve inorganik karakterdeki adsorbanlar sentez ve bazı ön hazırlık işlemleri nedeniyle yüksek maliyetli olabilmektedirler. Çalışmada kullanılan bir biyoseramik olan hidroksiapatitli doğal adsorbanların proses kolaylığı, ekonomikliği, stronsiyum için yüksek dağılım katsayısı avantaj teşkil ederek; yüksek aktivitede atıklar söz konusu olduğunda, radyoaktif stronsiyumu ortamdan giderme kolaylığı sağlayacaktır. Bu tür adsorbanlar, atık yönetiminde radyotoksitesi yüksek radyonüklitlerin, büyük hacimli sıvı atıklardan daha küçük hacimlere getirilerek saklanması ve çevresel etkilerinin en aza indirilmesinde etkin olarak kullanılabilir. Ayrıca bu tip adsorbanların en büyük avantajı atıkla kirleticiler gideriminin gerçekleştirilmesidir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akazawa, T., Kobayashi, M., Kanno, T. and Kodaira, K.,** 1998, Characterization of albumin- and lysozyme- adsorption evaluated on two differently prepared apatites, *Journal of Materials Science*, 33:1927-1931.
- Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A. Y. ve Demircan, Z.,** 1999, Biosorption of iron(III)-cyanide complex anions to rhizopus arrhizus: Application of adsorption isotherms, *Process Biochemistry*, 34:483-491.
- Aksu, Z. and Yener, J.,** 2001, A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Management*, 21:695-702.
- Al-Duri, B. and Mckay, G.,** 1988, Basic dye adsorption on carbon using a solidphase diffusion model, *The Chemical Engineering Journal*, 38:23-31.
- Appel, C., Ma, L.Q., Rhue, R.D. and Kennelly, E.,** 2003, Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility, *Geoderma*, 113:77-93.
- Argonne National Laboratory,** 2006, “EVS Human Health Fact Sheet” (<http://www.evs.anl.gov/pub/doc/strontium.pdf>) (Erişim Tarihi : 24 Aralık 2012)
- Banat, F., Al-Asheh, S. and Mohai, F.,** 2000, Batch zinc removal from aqueous solution using dried animal bones, *Separation and Purification Technology*, 21:155-164.
- Basibuyuk, M. and Forster, C.F.,** 2003, An examination of adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red BL-N) on to live activated sludge system, *Process Biochemistry*, 38:1311-1316.
- Bayat, B.,** 2002, Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II), *Journal of Hazardous Materials*, 95(3):251-273.
- Baybaş, D. and Ulusoy, U.,** 2012, Polyacrylamide-hydroxyapatite composite: Preparation, characterization and adsorptive features for uranium and thorium, *Journal of Solid State Chemistry*, 194:1-8.
- Chattanathan, S.A.,** 2009, Use of Hydroxyapatite Derived From Catfish Bones for Remediating Uranium Contaminated Groundwater, MSc Thesis, Auburn University, Auburn-Alabama.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chiou, M.S. and Li, H.Y.**, 2002, Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross linked chitosan beads, *Chemosphere*, 50:1095-1105.
- Chowdhury, S. and Saha, P.**, 2010, Sea Shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 164:168-177.
- Corami, A., Mignardi, S. and Ferrini, V.**, 2007, Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials*, 146:164-170.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. and Mereb, M.**, 2002, Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Advances in Environmental Research*, 6:533-540.
- Dean, J.R.**, 1992, Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy, John Wiley&Sons Ltd, England, 206 p.
- Elster, A.D.**, 1989, Energy-dispersive X-ray microscopy to trace gadolinium in tissues, *Radiology*, 173:868-870.
- Fernane, F., Mecherri, M.O., Sharrock, P., Hadioui, M., Lounici, H. and Fedoroff, M.**, 2008, Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxyapatite particles, *Materials Characterization*, 59:554-559.
- Gergely, G., Weber, F., Lukacs, I., Toth, A. L., Horvath, Z. E., Mihaly, J. and Balazsi, C.**, 2010, Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell, *Ceramics International*, 36:803-806.
- Gök, C.**, 2010, Uranyum ve Toryumun Adsorpsiyonu İçin Aljinat Biyopolimerlerinin Hazırlanması ve Çeşitli Uygulama Alanlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- Hasany, S.M., Saeed, M.M. and Ahmed, M.**, 2002, Sorption and thermodynamic behavior of zinc (II)-thiocyanate complexes onto polyurethane foam from acidic solutions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 252:477-484.
- Hem, J.D.**, 1985, Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water, Alexandria-U.S.A, 151p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ho, Y. S. and Wang, C. C.,** 2004, Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process Biochemistry*, 39:759-763.
- Joschek, S., Nies, B., Krotz, R. and Göpferich, A.,** 2000, Chemical and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics made of natural bone, *Biomaterials*, 21:1645-1658.
- Kaçan E.,** 2011, Stronsiyum'un Selektif Adsorpsiyonu'nun Tekstil Atık Su Arıtma Çamurundan Üretilen Aktif Karbon ile İncelenmesi, Doktora Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- Kaplan U.,** 2008, Sıvı Nükleer Atıklardan Stronsiyumun Uzaklaştırılmasında Hidrolizlenmiş Poliakrilonitril Fiberin Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- Kanel, S.R., Clement, T.P., Barnett, M.O. and Goltz, M.N.,** 2011, Nano-scale hydroxyapatite: synthesis, two-dimensional transport experiments, and application for uranium remediation, *Journal of Nanotechnology*, 2011:1-5.
- Ko, D.C.K., Cheung, C.W., Choy, K.K.H., Porter, J.F. and McKay, G.,** 2004, Sorption equilibria of metal ions on bone char, *Chemosphere*, 54:273-281.
- Lee, M.Y., Lee, S.H., Shin, H.J., Kajiuchi, T. and Yang, J.W.,** 1998, Characteristics of lead removal by crab Shell particles, *Process Biochemistry*, 33:749-753.
- Liao, D., Zheng, W., Li, X., Yang, Q., Yue, X., Guo, L. and Zeng, G.,** 2010, Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste, *Journal of Hazardous Materials*, 177:126-130.
- Mckay, G., Otterburn, M.S. and Sweeney, A.G.,** 1980, The removal of colour from effluent using various adsorbents–silica rate processes, *Water Research*, 14:15-20.
- Moon, H. and Lee, W.K.,** 1983, Intraparticle diffusion in liquid-phase adsorption of phenols with activated carbon in finite batch adsorber, *Journal of Colloid and Interface Science*, 96:162-171.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Moore, R.C., Sanchez, C., Salas, F., Tofe, A. and Choppin, G.R.,** 2001, A Comparison of Synthetic and Animal Bone Derived Apatite for Sequestering Uranium and Strontium in Soil and Groundwater, International Containment & Remediation Technology Conference & Exhibition, Tallahassee, Abstract 105, 66p.
- Ng, J. C. Y., Cheung, W. H. and Mckay, G.,** 2003, Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan, *Chemosphere*, 52:1021-1030.
- Ooi, C.Y., Hamdi, M. and Ramesh, S.,** 2007, Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone, *Ceramics International*, 33:1171-1177.
- Oremusová, J.,** 2007, Adsorption, Manual for laboratory practice in physical chemistry for students of pharmacy, Department of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Bratislava.
- Özdemir, Z.,** 2005, Synthesis and Characterization of Metal Doped Lithium Triborate as a Thermoluminescent Material, Doktora Tezi, ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- Perkins, W.D.,** 1986, Fourier transform infrared spectroscopy, Journal of Chemical Education.
- Perkin Elmer,** 2000, Optima 2000 DV User's Guide, Perkin Elmer Inc., Federal Republic of Germany.
- Rivera-Muñoz, E.M.,** 2011, Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization, *Biomedical Engineering*.
- Rivera, E. M., Araiza, M., Castano, V.M., Diaz-Estrada, J. R., Hernandez, R. and Rodriguez, J. R.,** 1999, Synthesis of hydroxyapatite from eggshells, *Materials Letters*, 41:128-134.
- Roskopfova, O., Galambos, M. and Rajec, P.,** 2011, Study of sorption processes of strontium on the synthetic hydroxyapatite, *Journal of Nuclear Chemistry*, 287:715-722.
- Roskopfova, O., Galambos, M., Pivarciova, L., Caplovicova, M. and Rajec, P.,** 2012, Adsorption of nickel on synthetic hydroxyapatite from aqueous solutions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 292:1-7.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Shahwan, T. and Erten, H.N.,** 2002, Thermodynamic parameters of Cs^+ sorption on natural clays, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 253:115-120.
- Sharpe, J.R., Sammons, R.L. and Marquis, P.M.,** 1996, Effect of pH on protein adsorption to hydroxyapatite and tricalcium phosphate ceramics, *Biomaterials*, 18:471-476.
- Sidhu, S.H., Renshaw, J.C., Yong, P., Kerley, R. and Macaskie, L.E.,** 2011, Nano-crystalline hydroxyapatite bio-mineral for the treatment of strontium from aqueous solutions, *Biotechnology Letters*, 33:79–87.
- Simon, F.G., Biermann, V. and Peplinski, B.,** 2008, Uranium removal from groundwater using hydroxyapatite, *Applied Geochemistry*, 23:2137-2145.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A.,** 1998, “Enstrümental Analiz İlkeleri”, Çeviri Editörleri, Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz, H., *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 230-251.
- Slejko, F.L.,** 1985, Adsorption Technology: a Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application, Marcel Dekker, New York.
- Slosarczyk, A., Paszkiewicz, Z. and Paluszkievicz, C.,** 2005, FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods, *Journal of Molecular Structure*, 744-747:657-661.
- Smiciklas, I.D., Milonjic, S.K., Pfendt, P. and Raicevic, S.,** 2000, The point of zero charge and sorption of cadmium(II) and strontium(II) ions on synthetic hydroxyapatite, *Separation and Purification Technology*, 18:185-194.
- Smiciklas, I., Onjia, A., Raicevic, S., Janackovic, D. and Mitric, M.,** 2008, Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials*, 152:876-884.
- Smiciklas, I., Dimovic, S., Sljivic, M., Plesac, 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.
- Smith, J.M.,** 1981, Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill International Book, London, 675p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tonsuaadu, K., Peld, M. and Veiderma, M.,** 1997, Removal of Cd^{2+} and Mn^{2+} ions from aqueous solutions by synthetic cation substituted calcium-carbonate-apatite, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 64:145-154.
- Tsai, W.T., Yang, J.M., Lai, C.W., Cheng, Y.H., Lin, C.C. and Yeh, C.W.,** 2006, Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane, *Bioresource Technology*, 97:488-493.
- Türkiye Atom Enerjisi Kurumu,** 2007, Çernobil Serisi, No:4, Ankara.
- Türkiye Atom Enerjisi Kurumu,** 2010, Günümüzde Nükleer Enerji (Rapor), Ankara.
- United States Environmental Protection Agency,** 2012, “Strontium” (<http://www.epa.gov/radiation/radionuclides/strontium.html#discovered>) (Erişim Tarihi : 24 Aralık 2012)
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.S.,** 2008, Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology Advances*, 26:266–291.
- Volesky, B. and Holan Z.R.,** Biosorption of heavy metals, *Biotechnology Progress*, 11(3):235-250.
- Witoon T.,** 2011, Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO_2 sorbent, *Ceramics International*, 37:3291-3298.
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W.H. and Mckay, G.,** 2004, Adsorption of acid dyes on chitosan–Equilibrium isotherm analyses, *Process Biochemistry*, 39:693-702.
- Yalçın, H.,** 2005, Malzeme Analiz Teknikleri Ders Notları, Cumhuriyet Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas.
- Zheng, W., Li, X., Yang, Q., Zeng, G., Shen, X., Zhang, Y. and Liu, J.,** 2007, Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste, *Journal of Hazardous Materials*, 147:534-539.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Aysun Bulut

Doğum Yeri/Doğum Tarihi : Arpaçay/10.12.1987

e-mail : aysunbulutbulut@gmail.com

2011/ - : Yüksek Lisans, Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Teknoloji Ana Bilim Dalı, İzmir, Türkiye.

2006/2011 : Lisans, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, İzmir, Türkiye.

Lisans Tezi : Oksijen-18 (^{18}O) İle Zenginleştirilmiş Suyun Hava ile Teması Sırasında $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Oranının Değişip Değişmediğinin İncelenmesi.

Araştırma/Eğitim Deneyimleri :

2012 : Summer School VI on Nuclear Collective Dynamics, 24-30 Haziran, İstanbul-Türkiye.

2010 : Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi (ÇNAEM), Stajyer, 21 Haziran- 21 Temmuz, İstanbul-Türkiye (<http://www.taek.gov.tr/eng/home.html>).

2010 : Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Nükleer Kimya Laboratuvarı, Laboratuvar Asistanı.

Ulusal/Uluslararası Bildiriler :

2012 : Aysun Bulut, Sabriye Yuşan, Şule Aytaş, 'Doğal Hidroksi Apatit [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$] ile Sulu Çözeltilerden $\text{Sr}(\text{II})$ İyonlarının Gideriminin İncelenmesi', 26.Uluslararası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi, 1-6 Ekim 2012, Muğla-Türkiye.

2012 : Aysun Bulut, Sabriye Yuşan, Şule Aytaş, ‘*Sr(II) İyonlarının Gideriminde Deniz Kabuklarından Elde Edilen Hidroksiapatitin Sorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*’, 6.Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 3-7 Eylül 2012, Hatay-Türkiye.

2011 : Aysun Bulut, Selen Ekim, Turan Ünak, Gözde Sarıcan, Çiğdem Çetin, Gülcan Ünak, Mutlu Gök, Atakan Şahsuvar, Özlem Yılmaz, ‘*Test of Isotopic Exchanges Between O-18 and O-16 When Oxygen-18 Enriched Water Contacts with Air Oxygen*’, 3.Uluslararası Nükleer Kimya Kongresi, 18-23 Eylül 2011, Sicilya, İtalya.

