



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FONKSİYONEL POLİMERLERLE SEZYUM İYONU
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Şerife GÜNEŞ

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ**

**II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Gönül KEÇELİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2018

Bu çalışma 27.12.2018 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı Yüksek Lisans Tezi
olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ



Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ayfer SARAÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Saadet K. PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenim ve tez çalışmalarım boyunca benden bilgi, birikim, anlayış ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr.Gülten GÜRDAĞ' a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca bana bilgi, birikimini aktararak, tezimde yol gösteren değerli hocam Sayın Doç.Dr. Gönül KEÇELİ hocama,

Deney çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Analitik Ölçüm ve Analiz Birimi çalışanlarına

Tüm hayatım boyunca benden desteğini esirgemeyen biricik aileme çok teşekkür ederim.

Aralık 2018

Şerife GÜNEŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	2
2.1.ADSORPSİYON.....	2
2.2.ADSORPSİYON MEKANİZMALARI	3
2.2.1.Fiziksel Adsorpsiyon	3
2.2.2.Kimyasal Adsorpsiyon	3
2.2.3.İyonik Adsorpsiyon	3
2.3.ADSORPSİYONU ETKİLEYEN FAKTÖRLER.....	3
2.4.ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....	5
2.4.1.Freundlich İzotermi.....	5
2.4.2.Langmuir İzotermi	5
2.4.3.Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi	6
2.5.DAĞILIM KATSAYISI	7
2.6.ADSORPSİYON KİNETİĞİ.....	8
2.6.1.Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Model.....	8
2.6.2.Yalancı İkinci Derece Kinetik Model	8
2.7.ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ	9
2.8. POLİMERİZASYON	10
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	22
3.1. MALZEMELER	22
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR	22
3.3. AKRİLİK ASİT/ VİNİL SÜLFONİK ASİT KOPOLİMERİNİN SENTEZİ	23
3.4. KARAKTERİZASYON	28

3.4.1. P(AA-ko-VSA) polimerleri ile Cs ⁺ adsorpsiyonunda FTIR analizi.....	28
3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntüleri.....	32
3.4.3.Elementel Analiz.....	34
3.5. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	35
3.5.1. Temas Süresinin Etkisi.....	35
3.5.2. Konsantrasyonun Etkisi.....	35
3.5.3.Adsorban Miktarının Etkisi	35
3.5.4. Sıcaklığın Etkisi	35
3.5.5. pH'ın Etkisi	36
4. BULGULAR.....	37
4.1. ADSORBAN MİKTARININ SEZYUM ADSORBSİYONUNA ETKİSİ.....	37
4.2.TEMAS SÜRESİNİN SEZYUM ADSORBSİYONUNA ETKİSİ.....	38
4.3.ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....	40
4.3.1. Langmuir İzotermi	42
4.3.2. Freundlich İzotermi.....	44
4.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi	46
4.4.DAĞILIM KATSAYISI	49
4.5. PH'IN ETKİSİ.....	50
4.6. P(AA-KO-VSA) KOPOLİMERLERİ ÜZERİNDE SEZYUM(I) ADSORPSİYONU KİNETİĞİ.....	52
4.6.1. Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Model.....	52
4.6.2. Yalancı İkinci Derece Kinetik Model	53
4.7. TERMODİNAMİK DEĞERLERİN HESAPLANMASI.....	55
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	58
KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ	65

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Adsorpsiyon oluşumunun şematik gösterimi	2
Şekil 2.2 : Zincir yapısına göre polimerlerin sınıflandırılması	12
Şekil 2.3: Kondenzasyon polimerleri örnekleri	14
Şekil 2.4: Vinil monomerlerin katılma polimerizasyonu ile polimerleşmesi	15
Şekil 2.5: Sodyum vinil sülfonatın kimyasal formülü	18
Şekil 3.1: VSA ve APS miktarının jellerin görünümüne etkisi	24
Şekil 3.2: %2 oranında başlatıcı (APS) ve değişik oranda VSA içeren şişmiş jellerin görüntüsü	25
Şekil 3.3: % 4 oranında başlatıcı (APS) ve değişik oranda VSA içeren şişmiş jellerin görüntüsü	25
Şekil 3.4: Şişmiş P(AA-ko-VSA) hidrojellerinin görüntüleri	27
Şekil 3.5 : Çapraz bağlı P(AA-ko-VSA) polimeri oluşumunun şematik gösterimi	28
Şekil 3.6 : P(AA-ko-VSA) polimerlerinin FTIR spektrumları	29
Şekil 3.7 : P(AA-ko-VSA) polimerlerinin kopolimerlerinin Cs ⁺ adsorpsiyonu sonrası FTIR spektrumlar	29
Şekil 3.8 : VSA5 hidrojelinin SEM görüntüsü	32
Şekil 3.9: VSA10 hidrojelinin SEM görüntüsü	33
Şekil 3.10: VSA 20 hidrojelinin SEM görüntüsü	33
Şekil 4.1: P(AA-ko -VSA) polimerlerinin adsorpsiyon kapasitesinin adsorban miktarı ile değişimi	38
Şekil 4.2: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde Cs ⁺ adsorpsiyonunda temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi	39
Şekil 4.3: P(AA-ko-VSA) polimerleri ile 288 K'de Cs ⁺ adsorpsiyonu	40
Şekil 4.4 : P(AA-ko-VSA) polimerleri ile 308 K'de Cs ⁺ adsorpsiyonu	41
Şekil 4.5: P(AA-ko-VSA) polimerleri ile 318 K'de Cs ⁺ adsorpsiyonu	41
Şekil 4.6: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 288 K'de Cs ⁺ adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi	42
Şekil 4.7: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 308 K'de Cs ⁺ adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi	43
Şekil 4.8: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 318 K'de Cs ⁺ adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi	43
Şekil 4.9: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 288 K'de Cs ⁺ adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi	45
Şekil 4.10: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 308 K'de Cs ⁺ adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi	45
Şekil 4.11: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 318 K'de Cs ⁺ adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi	46
Şekil 4.12 : P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 288 K'de Cs ⁺ adsorpsiyonu için D-R İzotermi	47
Şekil 4.13: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 308 K'de Cs ⁺ adsorpsiyonu için D-R İzotermi	47
Şekil 4.14: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 318 K'de Cs ⁺ adsorpsiyonu için D-R İzotermi	48
Şekil 4.15: Cs ⁺ adsorpsiyonunda dağılım katsayısı K _d 'nin V/m oranı ile değişimi	50
Şekil 4.16: P(AA-ko-VSA) polimerleri ile Cs ⁺ adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimi	51

Şekil 4.17: Yalancı birinci derece kinetik model için $\ln(q_e - q_t)^c$ nin zamanla değişimi.	52
Şekil 4.18: Yalancı ikinci derece kinetik model için t/q_t 'nin zamanla değişimi	53
Şekil 4.19: P(AA-ko-VSA) kopolimerleri ile Cs^+ adsorpsiyonunda $\ln K_d$ 'nin $1/T$ ile değimi	56



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 3.1:Değişik oranlarda VSA/AA monomeri kullanarak hazırlanan jellerin bilgileri	23
Tablo 3.2: Farklı monomer oranıyla hazırlanan jellerin besleme bileşimi	26
Tablo 3.3: VSA5, VSA10, VSA 20 kopolimerlerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spectrum bilgileri	32
Tablo 3.4: P(AA-ko-VSA) polimerinin deneysel ve teorik elementel analiz değerleri	34
Tablo 4.1: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde Cs ⁺ adsorpsiyonunda denge konsantrasyonu değerleri	37
Tablo 4.2: P(AA-ko-VSA) polimerleri ile Cs ⁺ adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişimi	39
Tablo 4.3: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde Cs ⁺ adsorpsiyonu için Langmuir sabitleri..	44
Tablo 4.4: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde Cs ⁺ adsorpsiyonu için Freundlich sabitleri	44
Tablo 4.5: VSA5, VSA10, VSA 20 polimerleri üzerinde Cs ⁺ adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki D-R izotermi sabitleri	48
Tablo 4.6: Cs ⁺ adsorpsiyonunda farklı adsorban miktarı ile V/m oranı ve Kd değerleri	49
Tablo 4.7: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde Cs ⁺ adsorpsiyonunda yalancı birinci Dereceden kinetik model sabitleri	52
Tablo 4.8: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde Cs ⁺ adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik model sabitleri	54
Tablo 4.9: P(AA-ko-VSA) kopolimerleri ile Cs ⁺ adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerleri	56

SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Cs	:Sezyum elementi
E	: Adsorpsiyon enerjisi
ε	: Polanyi potansiyel
k	: Hız sabiti
k_f	: Freundlich sabiti
K	: Adsorpsiyon enerji sabiti
K_d	: Denge sabiti
n	: Freundlich sabiti
T	: Mutlak Sıcaklık
γ	: Gama ışını
R²	: Korelasyon katsayısı

Kısaltmalar	Açıklama
APS	:Amonyum persülfat
AAS	:Atomik Absorpsiyon Spektrometri
AES	:Atomik Emisyon Spektrometri
B.E.T	:Brunauer-Emmett-Teller
AA	:Akrilik asit
AAm	:Akrilamid
DSC	:Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
D-R	:Dubinin-Radushkevich
EGMA	:Etilendimetakrilat
FTIR	:Fourier Transform Infrared Spektroskopi
ICP/MS	:Endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi
NMBA	:N'N metilenbiskarilamid
PVSA	:Poli(vinilsülfonik asit)
VSA	:Vinilsülfonik asit
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskopukm

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FONKSİYONEL POLİMERLERLE SEZYUM İYONU ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Şerife GÜNEŞ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ

II. Danışman : Doç. Dr. Gönül KEÇELİ

Bu çalışmada; akrilik asit (AA) ve sodyum vinilsülfonat (VSA) içeren P(AA-ko-VSA) kopolimerleri, N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA) çapraz bağlayıcısı varlığında ve amonyum persülfat (APS) başlatıcısı kullanılarak zincir polimerizasyonu ile 25°C'da 1 M monomer sulu çözeltisinde hazırlanmıştır. AA monomerine toplam monomer miktarının molce yüzde 5, 10 ve 20'si oranında VSA ilave edilerek, monomer miktarının molce % 3'ü kadar NMBA ve % 4 APS kullanılarak 3 farklı monomer besleme bileşimi ile VSA5, VSA10 ve VSA20 kopolimerleri sentezlenmiştir. Kopolimerler, elementel analiz, FTIR ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir.

Elde edilen kopolimerler ile 25°C'da sulu CsCl çözeltisinden Cs⁺ iyonunun adsorpsiyonuna temas süresi, adsorban miktarı, Cs⁺ iyonu çözeltisi başlangıç konsantrasyonu ve pH'ın adsorpsiyon kapasitesine etkileri incelenmiştir. Cs⁺ adsorpsiyonunda optimum temas süresi 120 dakika ve optimum pH değeri 6 olarak belirlenmiştir. 0.1 gram VSA 20 kopolimerinin 3.10⁻³ M CsCl çözeltisi ile 298 K'de 120 dakikalık temas süresinde maksimum q_e değerinin 1.97.10⁻⁴ mol/g olduğu tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon verileri; Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermine uygulanmış ve bu polimerler ile Cs⁺ iyonu adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. D-R izoterminden ortalama adsorpsiyon enerjisi 8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

P(AA-ko-VSA) kopolimerleri üzerinde Cs^+ iyonu adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. VSA5, VSA10, VSA20 kopolimerleri ile 288, 308 ve 318 K'de gerçekleştirilen Cs^+ adsorpsiyonuna ait ΔH° değerleri sırasıyla 9.72, 9.45 ve 15,45 kJ/mol; ΔS° değerleri sırasıyla 0.067, 0.070 ve 0.087 J/mol.K olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden gerçekleştiği ve ΔG° değerlerinin -9.58 kJ/mol ile -12,22kJ/mol arasında değiştiği grlmştir.

Aralık 2018, 65 sayfa.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Sezyum, Kopolimer, Sodyum vinil sülfonat, Akrilik asit



SUMMARY

M.Sc. THESIS

THE INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF CESIUM ION BY FUNCTIONAL POLYMERS

Şerife GÜNEŞ

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gönül KEÇELİ

In this work, P(AA-ko-VSA) copolymers were synthesized from acrylic acid (AA) and sodium vinylsulphonate (VSA) monomers in the presence of N,N'-methylenebisacrylamide (NMBA) crosslinker using ammonium persulphate (APS) as initiator at 25 °C at 1 M aqueous monomer solution. VSA5, VSA10 ve VSA20 copolymers were synthesized adding 5, 10 or 20 mol % VSA of total monomer amount to AA monomer solution using 3 mol % NMBA and 4 mol % APS of total monomer amount at three different initial VSA concentration . The copolymers were characterized by elemental analysis, FTIR and SEM analyses.

In the adsorption of Cs⁺ ion from aqueous CsCl solution by the copolymers obtained, the effects of contact time, adsorbent amount, and initial concentration of Cs⁺ ion solution, and pH on the adsorption capacity of copolymers were investigated. Maximum q_e value of VSA 20 copolymer was determined to be 1.97.10⁻⁴ mol Cs⁺/g copolymer at 298 K and 120 min contact time using 3.10⁻³ M CsCl solution.

The suitability of the adsorption data to Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms were investigated, and it was determined that the adsorption of Cs⁺ ion by these polymers fitted well the Freundlich isotherm. Approximate adsorption energy from Dubinin-

Radushkevich isotherm was calculated as 8 kJ/mol. It was determined that the adsorption of Cs^+ ion onto P(AA-ko-VSA) copolymers takes place by a pseudo second order reaction. In the adsorption of Cs^+ ion by VSA5, VSA10, and VSA20 copolymers at 288, 308, and 318 K, ΔH° values were determined to be 9.72, 9.45, and 5.45 kJ/mol while ΔS° values were 0.067, 0.070, and 0.087 J/mol.K. It was also determined that the adsorption reaction occurs spontaneously, and ΔG° values change between -9.58 kJ/mol and -12.22 kJ/mol.

December 2018, 65 pages.

Keywords: Adsorption, Isotherm, Copolymer, Acrylic acid, Sodium Vinylsulphonat.



1. GİRİŞ

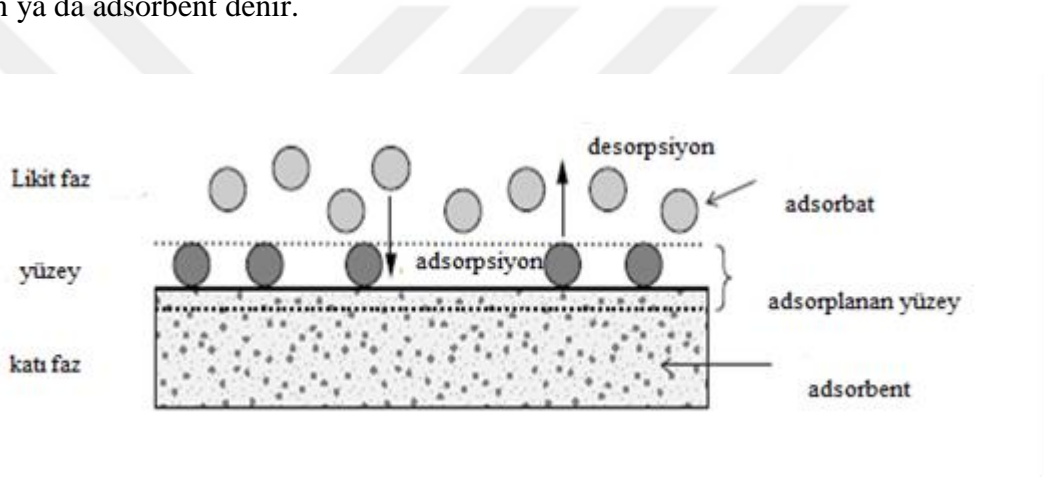
Günümüzde nükleer enerjinin yaygın olarak kullanılmaya başlanmasıyla ortaya çıkan radyoaktif atıkların yönetimi giderek önem kazanmıştır. Radyoaktif atıklar, toprağa ya da bir kil katmanının içine saklanarak depolanmaktadır. Atıkların depolandığı yerin yeraltı suyu ile etkileşime girmesiyle çevreye radyoaktif sızıntı olabilmektedir. Bu nedenle radyoaktif atıkların uzaklaştırılması için doğal ve yapay birçok yeni yöntem araştırılmaktadır. Parçalanabilme özelliğinden dolayı radyoaktif atıklar ortamda bulunmaya devam ederek çevreye zarar verirler. Çeşitli adsorbanlar kullanılarak sulu çözeltilerden ve atık çözeltilerden radyoaktif iyonların uzaklaştırılması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Adsorpsiyon prosesi, hem etkili hem de ekonomik bir yöntem olduğundan önem kazanmıştır(Tel ve diğ., 2009, Cornell, 1993 , Altun ve diğ.,2003).

Adsorpsiyon çok küçük derişimlerdeki çözeltilere bile uygulanabilir ve adsorban, rejenere edilerek tekrar kullanılabilir. Ağır metal iyonlarının çözeltideki konsantrasyonu ile adsorbanın yüzeyine ve tanecik büyüklüğüne bağlı bir süre boyunca devam eden adsorpsiyon prosesi, ağır metallerin çözeltideki ve adsorban yüzeyindeki konsantrasyonları arasında bir denge kuruluncaya kadar devam etmektedir. Adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorbanların kolay elde edilebilir, ekonomik ve düşük miktarlarda dahi etkili olabilmeleri oldukça önemlidir. Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşime ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlı olmaktadır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler, farklı adsorpsiyon özellikleri göstermektedir. Adsorpsiyon prosesinde doğal adsorbanlar kullanıldığı gibi modifiye adsorbanlar ve şelatlaşma yapan sentetik polimerler kullanılarak da yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmektedir. Bu polimerler, üstün termal ve kimyasal stabiliteye sahip oldukları kadar rejenerasyon yetenekleri de yüksektir(Gazi, 2007).

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ADSORPSİYON

Akışkan fazda çözülmüş halde bulunan belirli bileşenlerin, katı bir adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon, adsorbat ve adsorban arasındaki çekim kuvvetlerinden oluşur. Bu kuvvetler fiziksel (Van der Walls çekim kuvvetleri) adsorpsiyona ve kimyasal (valens bağ çekim kuvveti) adsorpsiyona neden olur. Eğer gaz ve katının yapısı polar ise elektrostatik kuvvetler de görülmektedir. Katı yüzeyinde adsorplanan maddeye adsorbat, adsorplayan katıya ise adsorban ya da adsorbent denir.



Şekil 2.1: Adsorpsiyon reaksiyonunun şematik gösterimi.(pure-h2o-learning.eu)

Adsorbanın bir gramında adsorplanan madde miktarı; mol veya kütle olarak verilir. Adsorplanan madde miktarı için çoğunlukla x/m oranı kullanılır ki burada m adsorbanın kütlelerini, x ise bu kütlede adsorplanan maddenin molar miktarını göstermektedir. Adsorpsiyon esnasında çözeltideki metal iyonu konsantrasyonundaki azalmadan adsorplanan madde miktarı hesaplanmaktadır.

2.2. ADSORPSİYON MEKANİZMALARI

2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Fiziksel olarak adsorplanmış bir taneciğin yüzeyden ayrılması kolaydır ve bu ayrılma diğer bir molekülün yerine geçmesi ile olur. Fiziksel olarak adsorplanan molekülü oldukça düşük vakumda bile (10^{-5} mm Hg) yüzeyden uzaklaştırmak mümkündür.

2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon,, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarından dolayı oluşur ve adsorban kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşir. Katının tüm yüzeyinde değil yalnızca aktif merkezlerde olur. Kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

2.2.3. İyonik Adsorpsiyon

Adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. Adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. Elektrik yükü fazla olan küçük çaplı iyonlar, daha iyi adsorbe olurlar.

2.3. ADSORPSİYONU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

a) pH'ın Etkisi : Adsorbanda bulunan fonksiyonel grupların iyonik hali ve çözeltideki metalin kimyasal davranışı pH'a bağlı olarak metalin adsorpsiyonunda önemli rol oynar. Yüksek pH değerlerinde genellikle metal çökmesi gözlenirken, pH'ın nötral veya bazik olduğu bölgede metal iyonları polimerle şelat oluşturabilir. pH arttıkça çözeltideki proton konsantrasyonu azalır ve böylece metal iyonu adsorbana daha kolay bağlanabilir Husein ve diğ., 2012).

b) Sıcaklığın Etkisi : Fiziksel adsorpsiyon daha çok düşük sıcaklıkta gözlenir. Sıcaklığın artmasıyla adsorbe olan madde ile adsorban arasındaki bağ kuvvetlenir ve kimyasal

adsorpsiyon oluşur. Sıcaklığın artışı, fonksiyonel gruplar içeren adsorbanda iyonların hareketini kolaylaştırır ve adsorpsiyon olayı yüksek sıcaklıkta daha hızlı gerçekleşir. Adsorpsiyon ortama ısı vererek gerçekleşiyorsa, azalan sıcaklık adsorpsiyon miktarını arttırır(Özeroğlu ve diğ.,2012).

c) Adsorban miktarının etkisi : Çözeltideki adsorban miktarı arttıkça, metal iyonlarının adsorblanması artar. Ancak belirli bir seviyeden sonra adsorbanın artışı, adsorblama miktarını etkilemez. Çünkü adsorban madde doygunluğa ulaşır(Torab ve diğ., 2012).

d) Başlangıç Konsantrasyonu: Başlangıç konsantrasyonu yüksek çözeltilerin dengeye gelme süresi daha uzunken, düşük konsantrasyonlarda dengeye gelme süresi daha kısa sürer(Mebarkıa ve diğ.,1995). Ancak Chegrouche ve grubu (2009), aktif karbonla Stronsiyum uzaklaştırılması ile ilgili çalışmasında, Stronsiyum adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu ile zaman arasında çizdiği grafikte adsorpsiyonun dengeye gelme süresinin çok fazla değişmediğini belirlemişlerdir (Chegrouche ve diğ., 2009) .

e) Yüzey Alanı: Adsorpsiyon olayı yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan, yüzey alanının geniş ve gözenekli bir yapıda olması, partikül boyutunun küçük olması adsorpsiyonu arttırır. Öte yandan Başçetin ve grubu (2003), Sezyumun adsorpsiyon davranışını silika jel üzerinde incelemiş ve silika jelin partikül boyutu arttırıldığında adsorpsiyon yüzdesinin arttığını tespit etmişlerdir(Başçetin ve diğ.,2003).

f) Temas Süresinin Etkisi: Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon prosesinin verimini etkilediğinden, oldukça önemlidir. Zaki ve grubu, çalışmasında Sezyum adsorpsiyonunun başlangıçta genellikle hızlı olduğunu ve dengeye yaklaştıkça bu hızın yavaşladığını görmüşlerdir. Sezyum iyonları için çoğunlukla dengeye ulaşma süresi yaklaşık 120 dakika olarak belirlenmiştir. Dengeye ulaştıktan sonra temas süresi adsorpsiyon miktarını çok fazla değiştirmemektedir (Bayülken ve diğ., 2011).

2.4. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki grafiğe adsorpsiyon izotermi adı verilir. Çözültiden, katı üzerindeki adsorpsiyonun tek tabakalı adsorpsiyon olduğu varsayılmaktadır. Çok tabakalı adsorpsiyonu temel alan B.E.T. eşitliği Langmuir izoterminden türetilmiştir.

2.4.1. Freundlich İzotermi

Heterojen yüzeylerde adsorpsiyonda Freundlich izotermi şu şekilde gösterilir (NG ve diğ., 2003).

$$q_e = k_f \cdot C_e^n \text{ veya lineerize edilmiş haliyle} \quad (2.1)$$

$$\ln q_e = \ln k_f + n \ln C_e \quad (2.2)$$

q_e : birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarıdır. C_e , adsorbatın denge konsantrasyonudur.

Denklemden yer alan " k_f " ve " n " Freundlich parametreleridir. $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafiğin eğiminden n sabitini, grafiğin kesim noktasından da k_f sabiti bulunur. " n " değeri yüzeyin heterojenliği hakkında bilgi verir ve 0 ile 1 arasında bir değer alır. 1'den küçük olduğunda bağlanma enerjisi, artan yüzey konsantrasyonu ile azalır. " k_f " sabiti adsorplayıcı bağ kuvveti hakkında bilgi verir ve " k_f " değeri arttıkça adsorplama kapasitesi artar (NG ve diğ., 2003 , Reed ve diğ., 1994 , Annadura ve diğ., 2008).

2.4.2. Langmuir İzotermi

Adsorpsiyon, lokalize bölgelerde adsorbat moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmaksızın oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbat madde adsorban yüzeyi üzerine tek tabaka halinde kaplandığında gerçekleşir. Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doygunluğa ulaşılır ve q/m oranı bir sınır değere ulaşır ki, bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanmış gazın bir mono moleküler tabaka oluşturması demektir. Oysa Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir,

teorik düşüncelerden hareket ederek, Langmuir İzotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmuir şu hususları kabul etmiştir:

- 1) Yüzeyde tek tabakalı adsorpsiyon vardır.
- 2) Bütün adsorpsiyon merkezleri eşdeğerdir.
- 3) Belirli bir bölgede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği, komşu bölgelerin dolu ya da boş olmasından etkilenmez (Bilgiç, 2013).

Homojen yüzeyde adsorpsiyon için Langmuir denklemi şu şekilde verilir:

$$C_e / q_e = (K_L q_m)^{-1} + (q_m)^{-1} C_e \quad (2.3)$$

$$C_e / q_e = (1 / K_L q_m) + (C_e / q_m) \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4'de, C_e/q_e ile C_e arasında çizilen grafik lineer ise adsorpsiyon, Langmuir izotermine uygundur denir (NG ve diğ., 2003 , Fırlak, 2008).

2.4.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

D-R izotermi, 1 mol iyonun adsorban tarafından adsorplanması esnasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır ve adsorpsiyon enerjisini hesaplamada kullanılır. Bu izotermin eğiminden bulunan adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi verir. (Keçeli, 2004).

D-R izotermi düşük konsantrasyon aralığında uygulanabilir. Homojen ve heteojen yüzeylerde adsorpsiyonu tanımlamada kullanılabilir (NG ve diğ., 2003)

$$q_e = q_m \cdot \exp(-K \cdot \mathcal{E}^2) \quad (2.5)$$

$$\mathcal{E} = RT \ln(1 + C_e^{-1}) \text{ olarak verilir} \quad (2.6)$$

\mathcal{E} = Dubinin-Radushkevich İzoterm sabiti

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

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

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

R= Gaz sabiti (8,314 kJmol⁻¹K⁻¹)

Eşitlik 2.5 lineerize edilirse elde edilen

$$\ln q_e = \ln q_m - K.\varepsilon^2 \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7 de $\ln q_e$ ile ε^2 arasında grafik çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden K adsorpsiyon enerji sabiti bulunur. Doğrunun y eksenini kesim noktasından ise adsorpsiyon kapasitesi q_m elde edilir.

K sabitinin değeri ortalama adsorpsiyon enerjisi E (kJ mol⁻¹) ile ilgilidir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), 1 mol iyonun çözülden katının yüzeyine geçişi için gerekli enerji olarak tanımlanır (NG ve diğ., 2003, Keçeli, 2004).

$$E=(-2K)^{-1/2} \quad (2.8)$$

Adsorpsiyon enerjisi E, adsorpsiyonun çeşidi konusunda bilgi vermektedir. 8-16 kJmol⁻¹ aralığında ise, adsorpsiyon olayında iyon değişimi mekanizması etkindir yorumu yapılabilir (Özeroğlu ve diğ., 2012 , Özeroğlu ve diğ., 2011).

2.5. DAĞILIM KATSAYISI

Dağılım katsayısı şu eşitlikle tanımlanır.

$$K_d = \frac{C_o - C_d}{C_d} \frac{V}{m} \quad (2.9)$$

C_o : başlangıç konsantrasyonu (mol/L)

C_d : denge konsantrasyonu (mol/L)

V: çözelti hacmi (mL)

m: adsorban miktarı (g)

Dağılım katsayısı konsantrasyona bağlı olarak değişir. Adsorpsiyon işleminde dağılım katsayısı, adsorplanan maddenin adsorban madde ve çözelti fazlarındaki denge konsantrasyonu olarak tanımlanır (Keçeli, 2004).

2.6. ADSORPSİYON KİNETİĞİ

2.6.1. Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Model

Çözeltinin, adsorban tarafından adsorpsiyonuna, birinci merteye hız eşitliği uygulanabilir. Adsorplama kapasitesinde zamana bağlı olarak meydana gelen değişim incelenmektedir. (Lagergren, 1898 , Akkını, 2016). Lagergren kinetik modeli olarak da bilinen bu modelin denklemi şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (2.10)$$

$t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ sınır koşullarına göre denklemin integrasyonu ile eşitlik lineerize edilirse:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k.t \quad (2.11)$$

q_t : t zamanında kopolimer tarafından adsorblanan adsorbat miktarı (mol.g^{-1})

q_e : denge zamanında kopolimer tarafından adsorblanan adsorbat miktarı (mol.g^{-1})

t : zaman (dak)

k : birinci dereceden hız sabiti (dak^{-1})

$\ln(q_e - q_t)$ ile t arasında çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğimi hız sabitini verir (Akkını, 2016).

2.6.2. Yalancı İkinci Derece Kinetik Model

Yalancı ikinci derece kinetik modelin matematiksel eşitliği şu şekilde gösterilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (2.12)$$

denklemin $t=0$ için $q_t = 0$ ve $t = t$, $q_t = q_t$ sınır koşullarına göre integrali alınırsa,

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k t \quad (2.13)$$

Eşitlik 2.13 düzenlenirse,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k \cdot q_e^2} \quad (2.14)$$

k hız sabiti (dak^{-1}) olup başlangıçtaki adsorpsiyon hızı $h = k_{\text{ads}} \cdot q_e^2$ olarak bulunabilir. k değeri, t/q_t ve t arasında çizilen grafikteki doğrunun kesim noktasından hesaplanır. Grafiğin eğiminden ise teorik q_e değeri hesaplanmaktadır. Bu model, Ho ve McKay tarafından geliştirilmiş olup, adsorplama kapasitesinin zamanla değişimini göstermektedir (Akkıncı, 2016).

2.7. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ

Termodinamik parametreler yardımıyla, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceği belirlenebilir. ΔG° , ΔH° ve ΔS° adsorpsiyon termodinamik değişkenleridir. Gibbs serbest enerji değişimi, ΔG° aşağıdaki eşitlikten hesaplanır:

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

ΔH° : Standart entalpi değişimi (J/mol)

ΔS° : Standart entropi değişimi (J/mol.K)

Çözeltide bulunan iyonların, adsorpsiyon sonucunda birikim ile daha düzenli hale geçmesiyle entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için ΔG° değerinin eksi işaretli olması gerekir (Zhong ve diğ., 2013 , Ho ve diğ.,2003) .

Denge halinde $\Delta G^\circ = 0$ olur.

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d \quad (2.16)$$

T: mutlak sıcaklık (K)

R: gaz sabiti (Kj/molK)

K_d : denge sabiti

Gibbs serbest enerji değerinin hesaplanabilmesi için K_d değeri şu formülden hesaplanır.

$$K_d = [(C_o - C_d) / C_d] \cdot [V/m] \quad (2.17)$$

C_0 : başlangıç konsantrasyonu (mol/L) (Xing ve diğ., 1994).

C_d : denge konsantrasyonu (mol/L)

V: çözelti hacmi (mL)

m: adsorban miktarı (g)

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.18)$$

$$\ln K_d = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (2.19)$$

K_d ve $1/T$ arasında çizilen grafikte doğrunun eğiminden ΔH° , kesim noktasından ise ΔS° hesaplanır (Keçeli, 2004).

2.8. POLİMERİZASYON

Aynı ya da farklı çok sayıda grupların az veya çok düzenli şekilde kimyasal bağlarla bağlanarak uzun zincirler meydana getirmesine polimerleşme, oluşan yüksek mol ağırlıklı uzun zincirli bileşiklere polimer adı verilir. Polimerin yapısını oluşturan moleküllere monomer denir. Fonksiyonel grup taşıyıcı polimerlerde polimer ana zinciri kimyasal inert olmalı, çapraz bağlı yapılardan oluşmalı, hidrofilik yapılar içermeli ve gözenekli olmalıdır.

Bir polimerleşme işleminde tek tip monomer kullanıldığında oluşan polimere homopolimer denir. İki ya da daha fazla tür monomerin bir araya gelerek polimer zinciri oluşturmasıyla oluşan polimere kopolimer denir. Kopolimerleşme reaksiyonlarında elde edilecek ürünün bileşimi, özellikleri ve monomerlerin tepkimeye ne hızla girecekleri, kopolimerdeki monomerlerin reaktiflik oranlarına bağlıdır (Parıl, 2002). Monomerin kopolimer zincirindeki dizilişine göre 4 çeşit kopolimer vardır:

Rastgele kopolimer: Monomer birimlerinin polimer zincirinde diziliminde belirli bir düzen yoktur. Kopolimerlerde farklı monomer birimlerinin dizilişi, sayısı aynı olmak zorunda değildir. Bu şekilde oluşan kopolimerler, kendilerinin oluşturan homopolimerlerden farklı özellik gösterirler (Bilgiç, 2013). Kopolimer molekülünde monomerler birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanırlar (Parıl, 2002). Stiren-Metilmetakrilat kopolimerizasyonu örnek gösterilebilir.

— A-B-B-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-A-B-A-B-B-B-A-A-A-B-B-A-B-A-B-

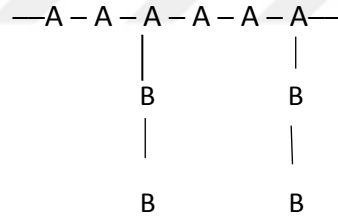
Ardışık kopolimer: polimer zinciri boyunca A ve B monomer birimlerinin dizilişinde belirli bir düzen vardır. Bir A bir B olacak şekilde aşağıdaki gibi dizilirler.

— A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-

Blok Kopolimer: İki farklı monomerin farklı sayıdaki monomerlerinin birbirine bağlanmasıyla oluşan polimer zincirine blok kopolimer denir. Stiren ve izopren monomerleri blok kopolimeri oluşturabilirler. Örnek polimer dizilişi şu şekildedir:

— A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-B-B-B-B-

Aşı kopolimer: Kimyasal yapıları farklı, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmaları sonucu oluşur. Bağlanma noktalarına aşılama noktaları denir. Kopolimerlerin özelliği kendisini oluşturan monomerlerin özelliği arasındadır.

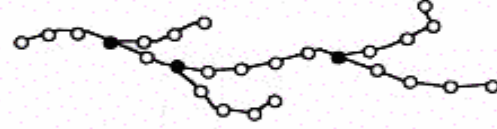


Polimerler zincir yapılarına göre üç farklı gruba ayrılırlar: Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerdir.

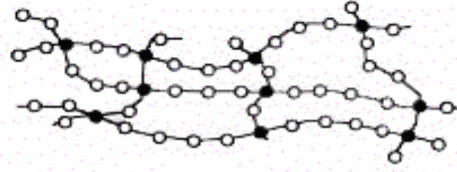
Lineer



Dallanmış



**Çapraz bağ
(Ağ yapılı)**



Şekil 2-2: Zincir yapısına göre polimerlerin sınıflandırılması.

Doğrusal polimerler: Polimerler, düz bir zincir üzerinde sıralanmıştır. Polimerin ana zincirleri kovalent bağlarla diğer zincirlere bağlı değildir. Zincirler arası etkileşimler Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağlarından oluşur. Polietilen, teflon, PVC lineer polimerlere örnek verilebilir.

Dallanmış polimerler: Dallanmanın olması polimerin çözünürlüğünü düşürür. Kimyasal yapısı ana zincir polimerine benzer yan grupların, polimer ana zincirine bağlanmasıyla oluşur. Doğrusal ve dallanmış polimerler uygun çözücülerle ya da ısıtma, karıştırma halinde çözünürler.

Çapraz bağlı polimerler: Farklı zincir parçaları birbirine kovalent bağlarla bağlandığından ağ yapılı olup, tek bir molekül özelliği gösterir. Zincirler arası yoğun çapraz bağlar bulunduğu için suda çözünmezler. Uygun çözücü kullanılarak belirli miktarlarda şişerek jel yapısına geçerler. Eğer su ortamında şişerse buna hidrojel adı verilir. Polimerin yapısındaki çapraz bağ oranı arttıkça şişme miktarı azalır. Polimeri oluşturan maddelerden birisinin çok sayıda (ikiden fazla) fonksiyonel grup taşıması çapraz bağ oluşumuna yol açar. Farklı zincirlerde bulunan -COOH ve -OH fonksiyonel gruplarının birbirine bağlanmasıyla polimer zinciri çapraz bağlanır.

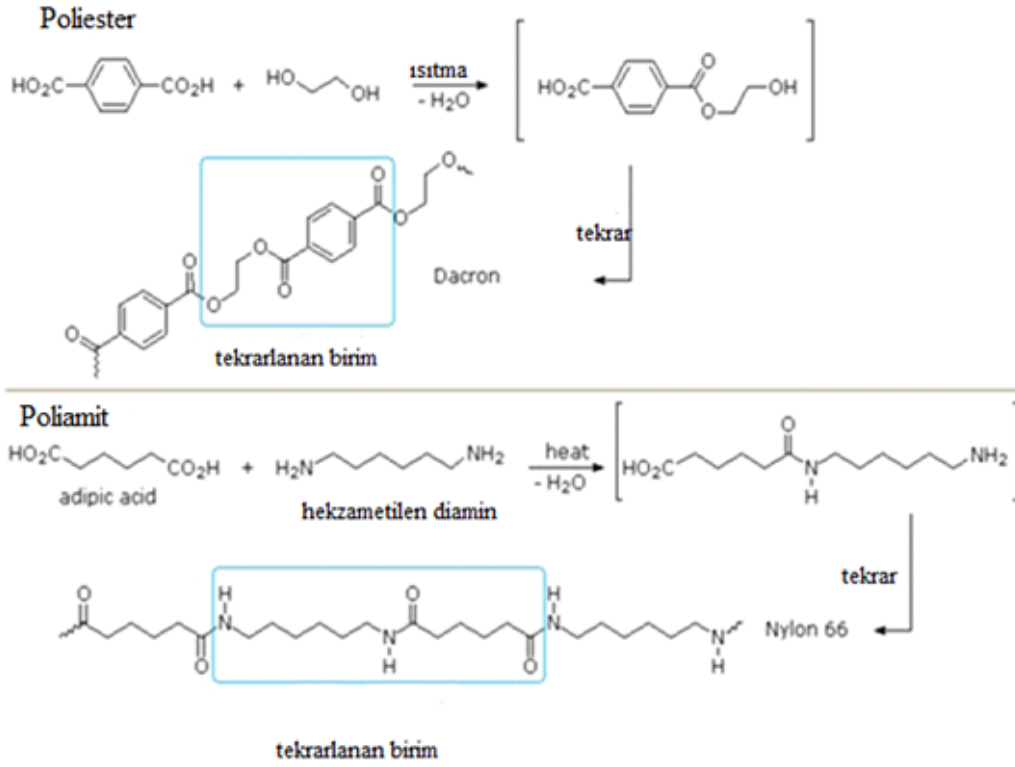
Suda çözünmeyen, kendi kuru kütlelerinin en az %20' den fazla su adsorplayabilen çapraz bağlı, üç boyutlu hidrofilik yapılara hidrojel adı verilir. Hidrojeller, biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal bilimler, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekomünikasyon alanlarında kullanılmaktadır. Biyomalzeme özelliği gösteren hidrojeller, eczacılık, veterinerlik gibi alanlarda; kontrollü salım sistemleri, yapay organ yapımı, kontakt lens yapımı, enzim immobilizasyon sistemleri, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay kornea, kulak içi uygulamalar, sentetik kıkırdak, safra kesesi ve yemek borusu yapımı gibi önemli ihtiyaç alanlarında kullanılabilmektedir (Boztepe, 2010, Akkaya, 2015).

Hidrojeller, hidrofilik yapıda olmaları ve gözenekli yapıları nedeniyle su adsorplayabilirler. Genellikle hidrofilik gruplara (-OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H, -NH₂, -COOR) sahip polimer moleküllerinden oluşurlar. Kurutulmuş hidrojelde, kurutma esnasında su jelin yapısından ayrılır ve buharlaşır, jel büzüşür. Kuru jel kendi kütlelerinin en az % 20'si kadar su alabildiğinde hidrojele dönüşmüş olur. Suda çözünmez olması ise yapılarındaki kimyasal veya fiziksel çapraz bağlardan kaynaklanır (Park, 2002, Akkaya, 2015).

Hidrofilik yapıdaki polimer moleküllerinin çapraz bağlanmaları ya kimyasal bağlarla ya da iyonik etkileşme, hidrojen bağı veya hidrofobik etkileşme gibi diğer kohezyon kuvvetleri ile sağlanmaktadır.

2.9. POLİMERLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

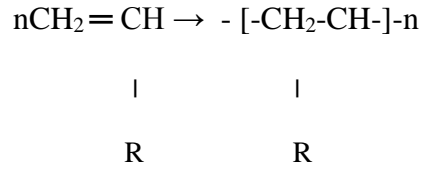
Polimerlerin sentezinde iki reaksiyon, katılma polimerizasyonu ve kondenzasyon polimerizasyonu, kullanılmaktadır.



Şekil 2.3: Kondenzasyon polimerleri örnekleri

Kondenzasyon (adım) polimerizasyonu: -OH, -COOH, -NH₂ türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküllerin tepkimeye girmesiyle oluşur. Tepkimeye katılan moleküller aralarından NH₃, H₂O, CO₂, N₂ gibi küçük moleküller çıkararak birleşirler. Kondenzasyon tepkimelerine örnek olarak diaminlerin dikarboksilikasit klorürler ile tepkimesi sonucu oluşan poliamit sentezi verilebilir.

Katılma (zincir)polimerizasyonu: Monomerlerin doğrudan birbirine bağlanarak polimer zincirini oluşturmasıyla gerçekleşir. Bu tür polimerleşmede, zincirlerin oluşumu olefinik bağların radikalik ya da iyonik başlatıcılar ile açılmasıyla oluşur. Herhangi bir molekül kaybı/çıkışı olmaz. Bağlar yeniden düzenlenerek polimer oluşur. Monomerler hızlı bir şekilde aktif merkezlere katılırlar. Zincirin büyümesi için aktif polimer zincirlerine monomer katılmalıdır. Etilen ve stiren gibi çifte bağ bulunduran olefinik monomerler katılma polimerizasyonu ile polimerleşir.

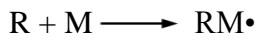
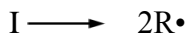


Şekil 2.4: Vinil monomerlerin katılma polimerizasyonu ile polimerleşmesi.

Çiftleşmemiş elektronlara sahip serbest radikallerin kullanıldığı radikalik polimerizasyon, yaygın bir kullanıma sahip katılma polimerizasyonudur. 1937 yılında Flory, radikalik polimerizasyonda başlama, büyüme ve sonlanma adımları olduğunu, küçük moleküllü yapıların zincir tepkimelerine benzediğini ileri sürmüştür.

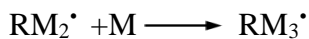
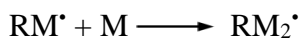
Başlama basamağı: Başlangıç basamağı için izlenen en yaygın yöntem ortama başlatıcı eklenerek ortamda bir radikal ya da iyon oluşturulmasıdır. Başlatıcı olarak hidrojen peroksit, benzoil peroksit, amonyum persülfat, diazo bileşikleri ve redoks başlatıcılar ile birlikte yükseltgenebilen metal iyonları kullanılabilir. Başlatıcılar ısı ile kolayca parçalanarak radikal oluşturabilen maddelerden seçilir (Bilgiç, 2013, Korkmaz, 2014, Gürses,A.).

Başlama basamağındaki reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir:

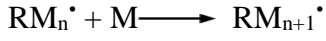


I başlatıcıyı, $R\cdot$ radikali, M monomer, $RM\cdot$ ise monomer radikalini gösterir.

Büyüme basamağında, radikal hale dönüşen monomere diğer monomerler katılır. Bu reaksiyonun hızı birçok kimyasal reaksiyona göre daha hızlı olur (Bilgiç, 2013).



... +



Sonlanma basamağında ise radikaller ortadan kalkar. Sonlanma iki şekilde olabilir:

Orantısız sonlanmada ise hidrojen transferi ile iki polimer molekülü oluşurken, birinde doymuş diğesinde doymamış son gruplar bulunur. İki sonlanma türünde de ölü polimer oluşur ve radikalin büyümesi sona erer.

2.10. SEZYUM ELEMENTİ

Sezyum, Alman kimyager Robert Wilhelm Bunsen ve fizikçi Gustav Robert Kirchoff tarafından geliştirilen alev spektroskopisi yöntemiyle 1860 yılında keşfedilmiştir. Saf sezyum, Alman kimyager Carl Setterberg tarafından 1882 yılında sezyum siyanürün elektrolizi sırasında izole edilmiştir. 1950’li yıllardan sonra nükleer amaçlarla kullanımı artmıştır. “Sezyum” kelimesi, emisyon spektrumundaki parlak mavi çizgiler sebebiyle “gökyüzü mavisi” anlamındaki Yunanca “caesius” sözcüğünden gelmektedir. Sezyum, kimyasal simgesi “Cs” olan, periyodik tablonun 1-A grubunda yer alan alkali bir metaldir. Atom numarası 55, atom ağırlığı 132.90’dır. Erime noktası 28°C, kaynama noktası 671 °C. Oda koşullarında katıdır. Parlak yüzeyi havada oksitlenerek matlaşır. Tepkime özellikleri bakımından rubidyum ve potasyumla benzerlik gösterir (makaleler.com)

Sezyum-137’nin tehlikeli bir nüklid olması, uzun yarı ömüre sahip olması ve limitsiz çözünebilirliği onun yer altı suyundan biosfere göçünü kolaylaştırır. Toprakta ¹³⁷Cs’nin tutulumu, toprağın kil yapısına, organik maddelere, toprağın pH’ına, toprağın kation değişim kapasitesi ve potasyum miktarına bağlı olarak değişir(Chiu ve diğ.,1999). Sezyumun kimyası potasyumunki ile benzediğinden, radyosezyum kolaylıkla karada ve suda yaşayan organizmalara karışabilmektedir (Başçetin ve diğ.,2003, Özeroğlu ve diğ., 2011). Sezyum izotoplarından ¹³⁷Cs ‘nin yarılanma ömrü yaklaşık 30 yıl olup beta ve gama radyasyon kaynağıdır. Bu nedenle insan sağlığı ve ekosistem için oldukça tehlikelidir(Liu ve diğ., 2018).

2.10.1. Sezyumun Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler

Son yıllarda Cs(I) uzaklaştırılmasında iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu, adsorpsiyon, kimyasal çöktürme buharlaştırma teknolojileri gibi çok sayıda yöntem kullanılmaktadır. Solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi ve adsorpsiyon metodu iyonik seçicilik ve verim temeline dayanmaktadır(Liu ve diğ., 2018).

Adsorpsiyon metodu, güvenilir oluşu ,uygulanışının kolaylığı, yüksek uzaklaştırma performansı, düşük kontamine sularda uygulanışı, sürekli uygulanabilir bir proses oluşu ile Cs uzaklaştırmada kullanılan en etkili yöntemlerden biridir.(Khandaker ve diğ., 2018).

Alkali metal olan Cs⁺, Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), Atomik emisyon spektroskopisi (AES) ve Endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP/MS) yöntemi ile tayin edilebilir. Doğal ve radyosezyum (¹³⁷Cs ve ¹³⁴Cs) için en pratik metod AAS ve gama ışını spektrometrisidir. Ayrıca yeni bir yöntem olarak modifiye edilen AES metodu, hava-asetilen alevinde 455.5 nm dalga boyunda Cs⁺ tayini için kullanılmıştır. Bunun yanında AES metoduna alternatif olarak sentezlenen potasyumhekzanitrokobaltat (III) PHNCo gibi iyon değiştiriciler sentezlenmiştir. Sentezlenmiş PHNCo iyon değiştiricisi ile, normal ve radyosezyum adsorpsiyonunda gama spektrometri yöntemi uygulanarak, AES analitik yöntemine göre daha düşük teşhis limitlerine ulaşılabildiği görülmüştür(Güçlü ve diğ., 2003).

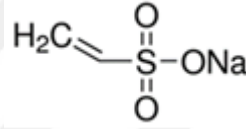
Radyo izleyici olarak Sezyumun hidrojel üzerine adsorpsiyonunda partikül boyutu, sıcaklık etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Silika jel üzerinde Sezyum adsorpsiyonunun düşük olduğu, ancak partikül boyutunun artmasıyla adsorpsiyonun arttığı, sıcaklık değişiminin çok fazla etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Elde edilen verilerin, Freundlich ve D-R izotermine uyduğu görülmüştür. Ayrıca silika jel üzerinde Cs⁺ adsorpsiyonunun iyondeğişimi prosesiyle oluştuğu gözlemlenmiştir (Başçetin ve diğ., 2003).

Selüloz asetatın Akrilamid(AAm) ve polietilenglikol (PEG) kullanarak modifiye edilmesiyle, sulu çözeltiden Cs⁺ ve Eu³⁺ uzaklaştırılması incelenmiş ve sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun arttığı görülmüştür. $\Delta S > 0$ olarak bulunması, adsorpsiyon ile düzensizliğin arttığını ve ΔG değerinin negatif bulunması ise Cs⁺ ve Eu³⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda CA(selülozasetat) kullanımının uygulanabilirliğini göstermiştir (A.A.Zaki ve diğ., 2012).

Türkiye kaynaklı kil örneklerinde (bentonit, zeolit, kaolinit vb) sezyum adsorpsiyonunda pH, zaman ve sıcaklığın etkisi, ^{137}Cs radyoizleyicisi kullanarak incelenmiştir. Bentonitin, sezyum adsorpsiyonunda en yüksek kapasiteye sahip olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich ve D-R izotermlerine uyduğu görülmüştür (Bayülken ve diğ., 2011).

Finlandiya killeriyle yapılan deneylerde, ^{137}Cs adsorpsiyonu incelendiğinde, K^+ iyonunun varlığının sezyumun adsorpsiyonunu olumlu yönde etkilediği görülmüştür(Hakkinen ve diğ., 1973).

2.11. SODYUM VİNİL SÜLFONAT



Şekil 2.5: Sodyum vinil sülfonat kimyasal formülü.

Sodyum vinil sülfonat (VSA), polianyonik polimerler ve kopolimer oluşturmak için yararlı bir monomerdur. Düşük renk sabitleyici sodyum vinil sülfonat polimerize sülfonat grubu içerir. Katyon değiştirici reçineler ve sentetik kauçuk üretimi için bir başlangıç maddesi olarak polimer emülsiyonlarında bir dağıtma maddesi olarak katyonik boyalara, çimento karışımında da su içeriğini düşürmek için ıslatıcı olarak kullanılabilir. Vinil sülfonik asit kimyası, kloroetan veya etandan, kükürtdioksitten ve klordan Reed süreci ile basit bir sentezin bulunmasından bu yana endüstriyel öneme sahiptir. Vinilsülfonatlar, alkoller, fenoller, tioller, sülfonik asitler, karboksilik asitler, amidler, imidler, hidrazidler ile, ayrıca aminler, üreler, diazonyum tuzları ve nitroparafınler ile ilave reaksiyona girerler. Polivinilsülfonik asit sodyum tuzu, polielektrolittir ve sülfonat gruplarının negatif yüklü oluşu nedeniyle kaplama malzemesi olarak kullanılabilir (Hussain ve diğ.,2013).

Yapılan bir çalışmada poliakrilik asit –polivinilsülfonik asit çapraz bağlı hidrojel serbest radikalik polimerizasyon tekniği ile başlatıcı olarak benzoil peroksit, çapraz bağlayıcı etilen dimetakrilat (EGDMA) ve akrilik asit monomerini kullanarak sentezlenmiş ve İsosorbit mononitrat ilaç salınımında kullanılmıştır. PVSA içeren hidrojin daha fazla şişme özelliği gösterdiği görülmüştür. AA ve VSA negatif yüklü iyonlar olduğundan, polimerizasyon

esnasında $-COO^-$ ve VSA (SO_3^-) grupları arasında elektrostatik itici kuvvetler etkisini gösterir. İyonik hidrojel pH'a duyarlı olup, uygun pH'da daha fazla şişme gösterirler. Bu çalışmada AA ve EGDMA artışı ile tüm pH değerlerinde şişme davranışında azalma gözlenirken, VSA konsantrasyonu artışının şişme davranışını olumlu etkilediği belirlenmiştir. Bunun nedeni, AA gibi küçük bir molekül içeriğini arttırmak küçük dallanmayı artırır, çapraz bağlanmanın artmasına rağmen çapraz bağ yoğunluğu azalır ve bu da daha az şişmeye yol açar. PVSA konsantrasyonunun şişmeyi arttırması temelde şöyle açıklanabilir. Hidrofilik olması ve yapısındaki negatif yüklü sülfonat gruplarından dolayı zincirler arası itme kuvvetleri polimerik ağda genişlemeye yol açar ve bu da yüksek şişme oranına neden olur. Bu çalışma, poliakrilik asit-vinilsülfonik asit hidrojelinin pH'a duyarlı ilaç salınım sistemlerinde kullanılabileceğini göstermiştir (Hussain ve diğ.,2013).

Poli(akrilamid–vinilsülfonik asit) kopolimerinin sentezlenip invertaz immobilizasyonunda kullanıldığı çalışmada, PVSA'in camsı geçiş sıcaklığı $61^\circ C$, PA'inki ise $140^\circ C$ olarak bulunmuştur. Şişme deneylerinde, hidrojel in şişme davranışının non-Fickian karakterde olduğu bulunmuştur. Sonuçlar, poliakrilamid- vinilsülfonik asit kopolimerinin invertaz için uygun destek olabileceğinin göstermiştir(Akyıldız, 2014).

Akrilik asitten elde edilen çapraz bağlı poli(akrilik asit), çok fazla su adsorplayabilen ve basınç altında suyu alıkoyabilen süper absorban olarak varsayılmaktadır. Benzersiz özellikleri nedeniyle çeşitli ilaç salım sistemlerinde kullanılmaktadır. Poli(akrilik asit) hidrojellerinin şişme davranışı kendisini çevreleyen karboksil grupları nedeniyle pH'a bağlıdır (Kadirvelu ve diğ.,2000). Gama ışınlama ile sentezlenen elektrik alana duyarlı akrilik asit/ vinilsülfonik asit hidrojelleri incelendiğinde, vinilsülfonik içeriğinin artmasıyla çapraz bağlanma yoğunluğunun arttığı ve jelleşme derecesinin azaldığı, elektriksel cevabın arttığı bulunmuştur (Sand ve diğ., 2010). Çapraz bağlı poliakrilik asit ve onun sodyum veya potasyum tuzu, pH ve elektrik alana duyarlı özellikler göstermektedir. Bu çalışmada, PAAc /VSA kopolimer hidrojel i γ ışınları başlatıcı olarak kullanılmasıyla sentezlenmiş ve elektrik alana duyarlılığı/biyomekanik araçlarda kullanılabilirliğinin uygun olup olmadığı araştırılmıştır. Elde edilen veriler, VSA içeriğinin artmasıyla PAAc /VSA kopolimerinin elektroaktif özelliğinin arttığını göstermiş, hazırlanan kopolimerin elektrik alana cevap olarak tersinir bükülme davranışı sergilediğini göstermiştir (El-Hag ve diğ., 2006) .

Sulu ortamda vinilsülfonik asidin sodyum karboksimetilselüloz üzerine serbest radikal graft kopolimerizasyonu ile aşılmasında, vinilsülfonik asit konsantrasyonunun aşılama parametrelerine etkisi incelenmiştir. Aşılama oranı ve verimi, VSA konsantrasyonunun $5.3 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ 'e kadar arttırılmasıyla artmış, daha sonra azalmıştır. Spektroskopik veriler, aşılamanın, vinilsülfonik asidin hidroksil gruplarında olduğunu doğrulamıştır. Termal analiz verileri, aşıllanmış polimerin saf sodyumkarboksimetilselüloz'a göre termal olarak daha stabil olduğunu göstermiştir (Sand ve diğ., 2010).

PVSA, güçlü katyonik yer değiştirme, asit katalizörü olarak çeşitli uygulamalara sahiptir. Yapılan bir çalışmada vinilsülfonik asidin aşılama oranına olan etkisi incelenmiştir. $1.3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ 'dan $6.7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ aralığında değişik konsantrasyonlarda çalışılmış ve $5.3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ 'a kadar verimin arttığı, daha sonra azaldığı gözlenmiştir. VSA konsantrasyonunu sürekli arttırmak homopolimer diziliminden dolayı aşılama parametrelerine olumsuz etki etmektedir (Yadav ve diğ., 2013).

Poli(akrilamid- vinilsülfonik kopolimer hidrojel), Co ve Ni metal nanopartiküllerinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Sulu NaBH_4 uygulanarak metal iyonları nanopartiküllerine indirgenmiştir. Son olarak P(AAm-ko-VSA)-metal kompozitleri hidrojen üretimi için NaBH_4 hidrolizinde reaktör olarak kullanılmıştır. Hazırlanan hidrojinin metal bağlama kapasitesi VSA miktarı arttıkça artmıştır. Hidrojinin $-\text{SO}_3\text{H}$ grupları, şişmeden ve metal iyonu adsorpsiyonundan sorumludur. VSA monomeri, % 25'lik konsantrasyondaki sulu çözelti halinde olduğundan ve ayrı olarak polimerize etmek zor olduğundan, AAm monomeri kullanılarak daha kolay polimerize edilmiş ve kopolimeri oluşturulmuştur. Ayrıca AAm kullanımı, hidrojinin mekanik dayanıklılığını arttırmıştır. Çapraz bağ ve $-\text{SO}_3\text{H}$ grubu miktarı, elektrostatik etkileşimler aracılığı ile kopolimerin şişmesi üzerinde etkilidir (Seven ve diğ., 2013).

Hidrojeller, yapısındaki sayısız metal bağlayan fonksiyonel gruplar ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$ ve NH_2 gibi hidrofilik gruplar) ile üç boyutlu çapraz bağlı polimer ağı olarak bilinir (Seven ve diğ., 2013).

Poli(akrilik asit/polivinilsülfonik asit) hidrojinin elektrik alanda şekil değişimini konu alan çalışmada, çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilen bis akrilamid (MBAAm) kullanılmıştır. $-\text{COOH}$ ve $-\text{SO}_3\text{Na}$ gruplarının iyonizasyonu ile şişme olurken, bu grupların alkali çözeltide

asidik çözümlerden daha fazla iyonize olduğu görülmüştür. $-SO_3Na$ grupları, $-COOH$ gruplarına göre daha hidrofildir. PVSA miktarı arttıkça şişme oranı da artmıştır. Bu tür pH'a duyarlı davranış tipik iyonik hidrojel davranışdır. Yapılan deneylerde farklı sıcaklık değerlerinde şişme davranışı incelenmiş, sıcaklık artışının şişmeyi arttırdığı görülmüştür. Bu çalışmada uyarıya duyarlı hidrojele elektrik alan uygulanmasıyla polimerin, pH ve sıcaklık uyarılarına karşı duyarlı olduğunu görülmüştür (Kim ve diğ., 2004).

Vinil sülfonik asit homopolimerinin kalsiyum okzalit kristalizasyonundaki rolünün incelendiği çalışmada potasyum persülfat başlatıcısı varlığında, radikalik polimerizasyon ile VSA homopolimeri hazırlanmıştır. Hazırlanan polimerin kalsiyum okzalit kristalizasyonunun çekirdekleşme ve büyümesini önlemede iyi bir katkı maddesi olduğu sonucuna varılmıştır. 1 ppm VSA eklenmesiyle kalsiyum okzalit kristallerinde farklı morfolojik ve faz değişikliğine sebep olduğu bulunmuştur (Kırboğa ve diğ., 2010).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEMELER

Akrilik asit ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) : Merck (8.00181)

Vinil sülfonik asit sodyum tuzu çözeltisi ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_3\text{S}$)_n: Sigma (278424) (%25 wt)

Amonyumpersülfat (NH_4)₂ S₂O₈) : Merck (215589)

N,N'-metilenbisakrilamid (NBMA) : Sigma (248614)

Sezyum klorür (CsCl) : Merck (102038)

Sodyum hidroksit (NaOH) : Merck (106462)

Hidroklorikasit (HCl) : Merck (100314)

Nitrik asit (HNO₃) : Merck (100456)

Destile su

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Atomik Absorpsiyon Spektrometre (Varian Spectra AA200)

Termostatlı çalkalayıcı (Memmert)

Terazi (Precisa XB 220A Gavimetrics AG)

pH metre (Inolab WRW Series pH720)

Manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei-Standart)

Ultra saf su cihazı (Purelab Option-Q Elga)

Agilent-KR 630 marka Fourier Transform Infrared Spektroskopisi cihazı

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) FEI marka Quanta FEG 450 model

3.3. AKRİLİK ASİT/ VİNİL SÜLFONİK ASİT KOPOLİMERİNİN SENTEZİ

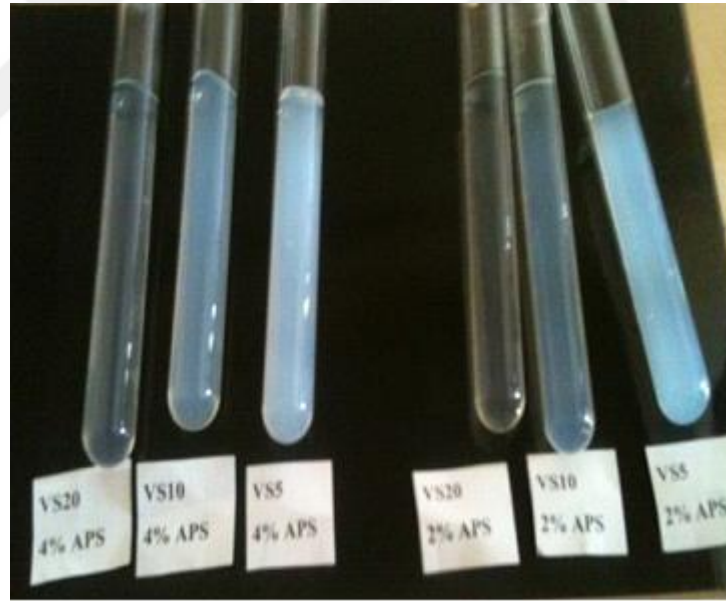
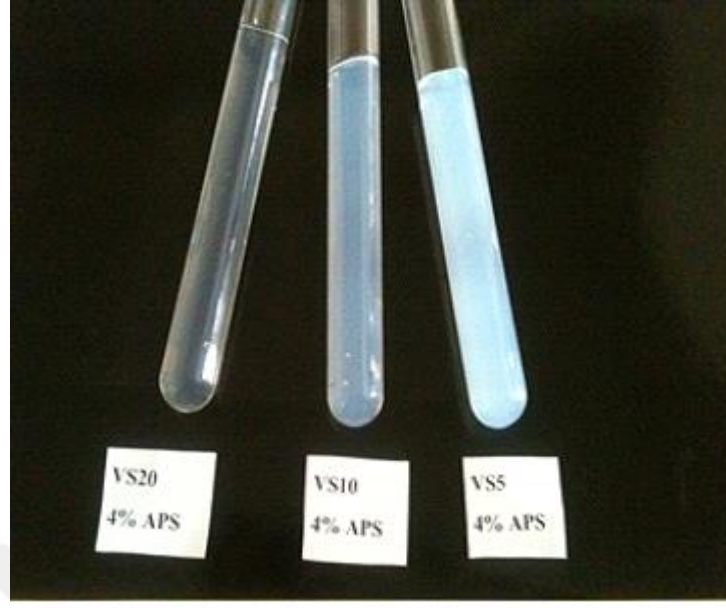
P(AA-ko-VSA) kopolimerleri, AA ve VSA monomerleri, çapraz bağlayıcı olarak NMBA, başlatıcı olarak APS kullanılarak radikalik katılma tepkimesi ile hazırlanmışlardır. Tablo 3.1’de verilen ön denemelerde, farklı oranda monomer ve çapraz bağlayıcı kullanılarak optimum besleme bileşimi belirlenmiştir. Bu denemelerde elde edilen jellerin görüntüleri, Şekil 3.1’de verilmiştir. Söz konusu şekilde verilen jel resimlerinden de görüleceği gibi besleme bileşimindeki akrilik asit (AA) miktarının artması jelin daha opak görünmesine, bir başka deyişle daha heterojen (veya inhomojen) olmasına yol açmıştır.

Tablo 3.1: Değişik oranlarda VSA/AA monomeri kullanarak hazırlanan jellerin bilgileri.

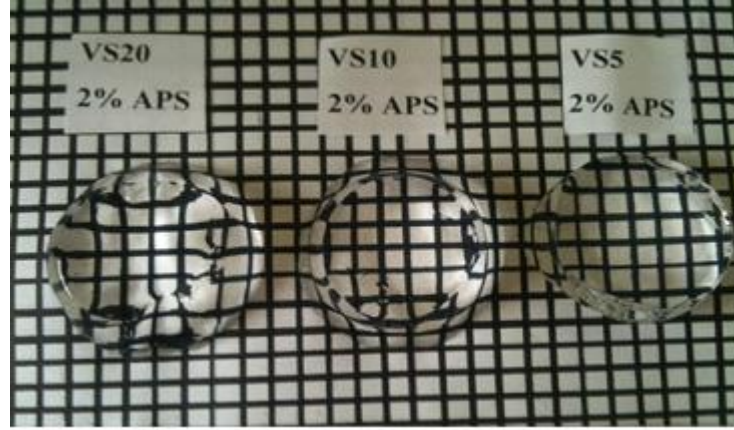
VSA (mol)	AA (mol)	NMBA*	APS**	SONUÇ
100	0	2	3	Jel oluşmadı
80	20	2	3	Jel oluşmadı
60	40	2	1	Jel oluşmadı
60	40	3	3	Jel oluşmadı
40	60	2	3	Jel oluştu
40	60	2	1	Jel oluştu
40	60	3	3	Jel oluştu
30	70	2	3	Saydam jel oluştu
20	80	3	4	Jel oluştu
10	90	3	4	Jel oluştu
5	95	3	4	Jel oluştu

*: Başlangıç monomer miktarının molce yüzdesi.

** : Başlangıç monomer miktarının molce yüzdesi.



Şekil 3.1: VSA ve APS miktarının jellerin görünümüne etkisi.



Şekil 3.2: %2 oranında başlatıcı (APS) ve değişik oranda VSA içeren şişmiş jellerin görüntüsü.



Şekil 3.3: %4 oranında başlatıcı (APS) ve değişik oranda VSA içeren şişmiş jellerin görüntüsü.

Akrilik asit (AA) monomeri buzdolabında saklandığından, oda sıcaklığına getirilip eritildi. Ardından AA'ın sudaki çözeltisi üzerine sodyum vinil sülfonat (VSA) çözeltisi eklendi. Çapraz bağlayıcı olarak monomer miktarının molce % 3'ü kadar NMBA eklendikten sonra magnetik karıştırıcılu ısıtıcıda homojen bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırılan çözeltiden 20 dakika boyunca azot gazı geçirildi. Başlatıcı olarak monomer miktarının molce % 4'ü kadar APS ilave edildikten sonra deney tüpünün ağzı sıkıca kapatılarak önceden 40°C'a ayarlanan su

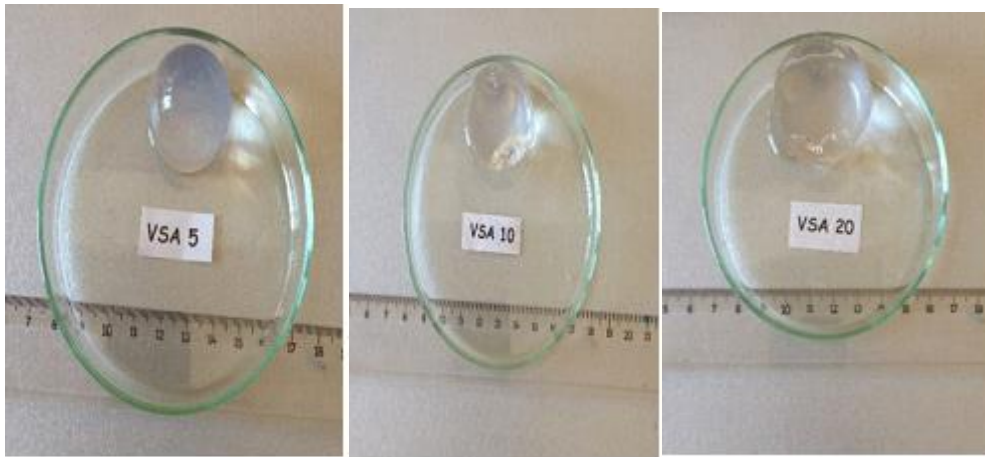
banyosunda bir gün bekletildi. Ertesi gün deney tüpleri kırılarak jeller silindir şeklinde kesilip bir hafta boyunca destile su ile yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırıldı. Hidrojeller, freze dryer ile kurutularak, tanecik boyutu 250-150 mikrometre arasında olacak şekilde öğütüldü.

Sodyum vinil sülfonat monomeri miktarının, hidrojelin özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla değişik miktarda vinilsülfonik asit sodyum tuzu içeren 3 farklı hidrojel örneği hazırlanmış ve bu hazırlanan hidrojeller ile Cs^+ adsorpsiyonu deneyleri yapılmıştır. Hazırlanan hidrojellerde kullanılan VSA miktarı, toplam monomer miktarının molce %20 (VSA 20), % 10 (VSA10), %5 (VSA5)'i olup, kullanılan miktarlar Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2: P(AA-ko-VSA) hidrojellerinin besleme bileşimi.

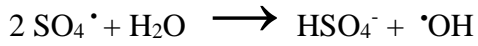
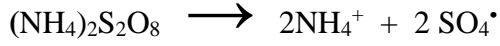
Polimer kodu	VSA (mol)	AA (mol)	APS*	NMBA**
VSA20	20	80	4	3
VSA10	10	90	4	3
VSA5	5	95	4	3

* : başlangıç monomer miktarının molce yüzdesi
 **: başlangıç monomer miktarının molce yüzdesi

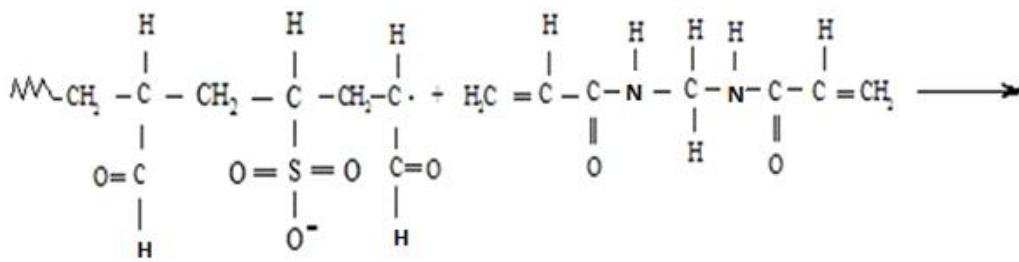
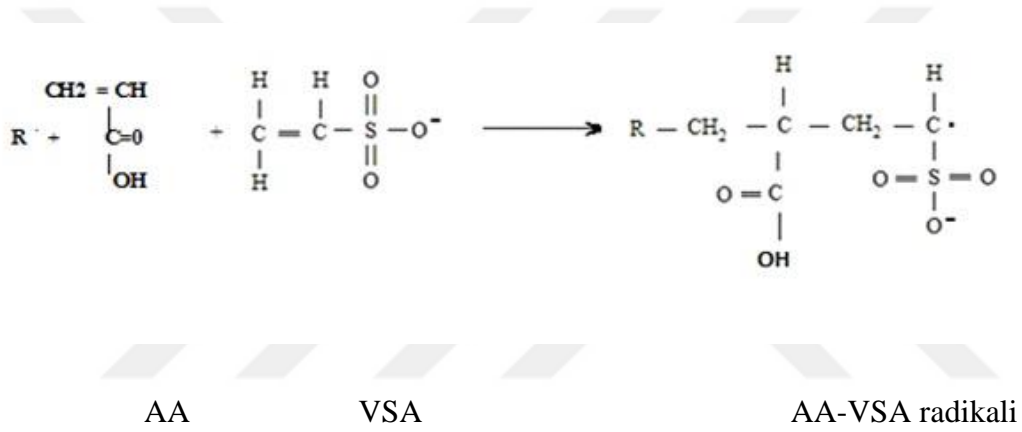


Şekil 3.4: Şişmiş P(AA-ko-VSA) hidrojellerinin görüntüleri.

P(AA-ko-VSA) hidrojenlerinin çözeltide radikalik katılma tepkimesine ait olası polimerleşme mekanizması başlama, büyüme ve sonlanma basamakları halindedir. AA ve VSA'nin polimerleşme mekanizması şu şekilde gösterilebilir:

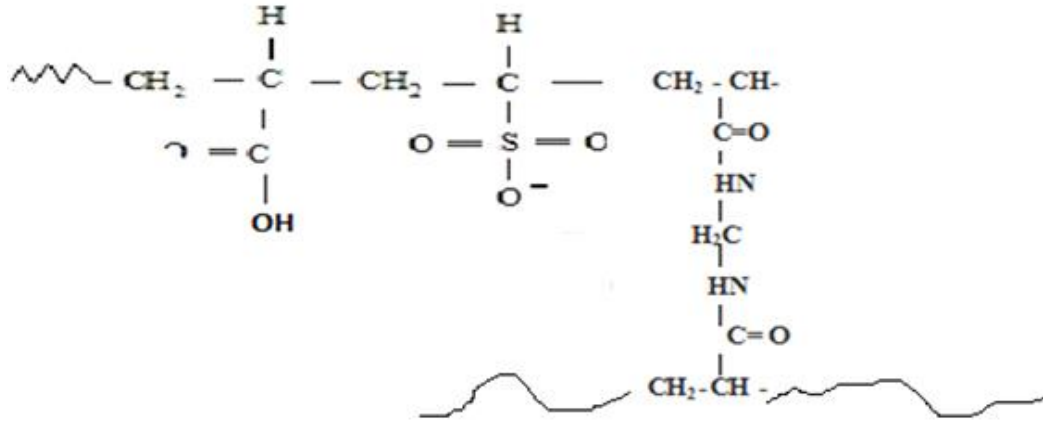


Radikal = $\text{R}^\bullet = \text{SO}_4^\bullet$ veya $\bullet\text{OH}$



AA-VSA radikali zinciri

N,N'-Metilenbisakrilamid



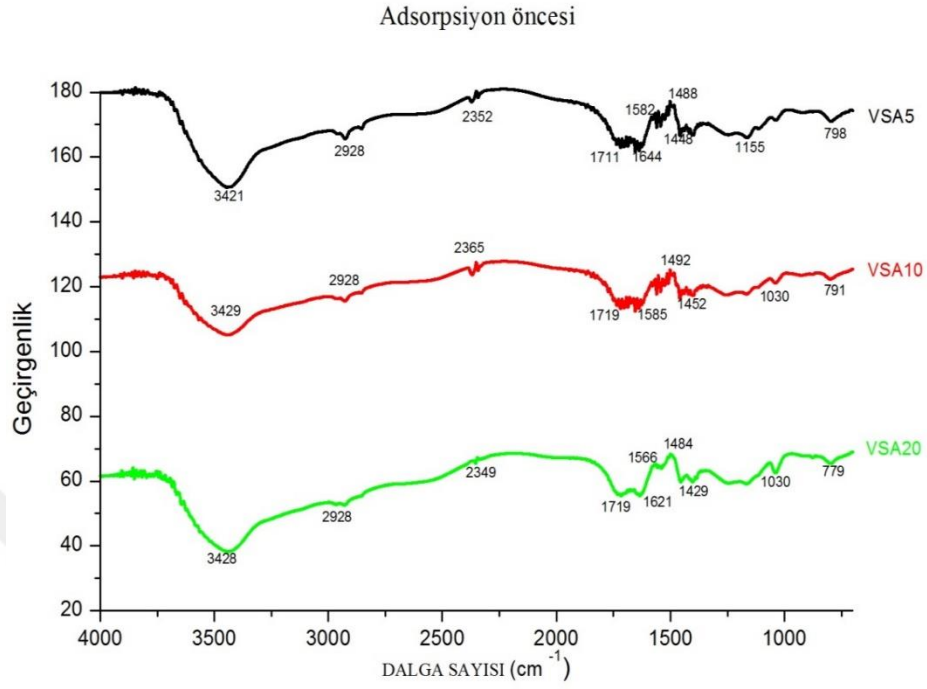
Şekil 3.5 : Çapraz bağlı P(AA-ko-VSA) polimeri oluşumunun şematik gösterimi.

3.4. KARAKTERİZASYON

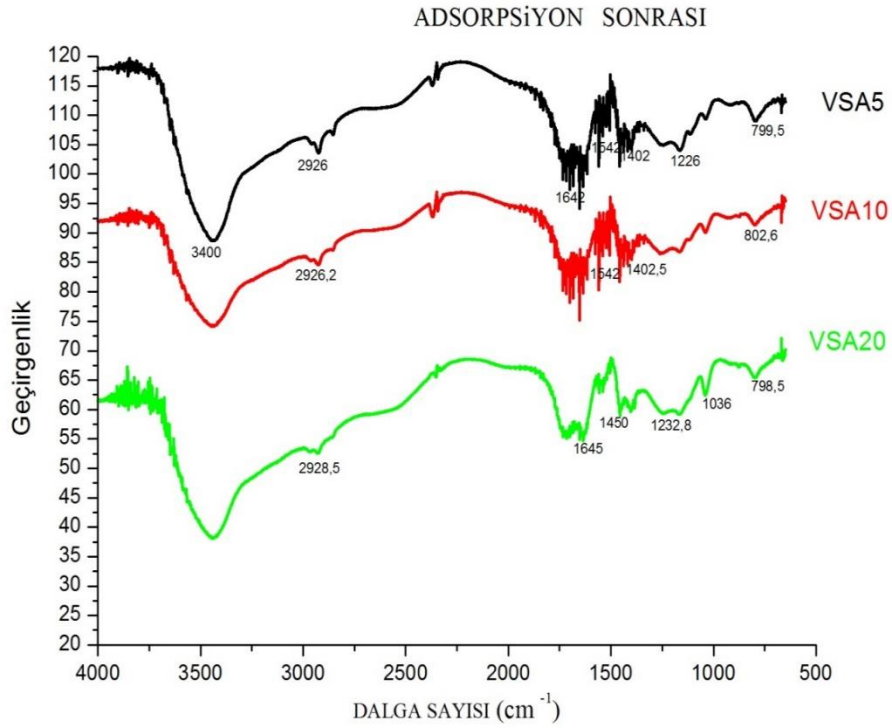
P(AA-ko-VSA) polimerinin karakterizasyonu için FTIR, Elementel Analiz, DSC ve SEM analizleri yapılmış ve elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

3.4.1. P(AA-ko-VSA) polimerleri ile Cs⁺ adsorpsiyonunda FTIR analizi

Molce %5, %10 ve %20 VSA monomeri içeren AA ve VSA monomeri karışımından hazırlanan VSA5, VSA 10 ve VSA20 kopolimerlerinin FTIR spektrumları Şekil 3.6'de verilmiştir. Bu kopolimerlerin sezyum adsorpsiyonu sonrası alınmış FTIR spektrumları ise Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6 : P(AA-ko-VSA) polimerlerinin FTIR spektrumları



Şekil 3.7: P(AA-ko-VSA) polimerlerinin Cs⁺ adsorpsiyonu sonrası FTIR spektrumları

Poli(akrilik asit) (PAA) homopolimerinin FTIR spektrumunda başlıca, ν_{C-H} gerilme, asit karboniline ait ($\nu_{C=O}$) gerilme titreşimi, asimetrik ve simetrik karboksilat gerilme titreşimlerine (ν_{simCOO^-} ve $\nu_{asimCOO^-}$), -C-H bağına ait eğilme titreşimine, -C-O bağına ait gerilme titreşimine (ν_{C-O}) ait piklerinin görülmesi beklenmektedir. Poli(vinil sülfonat) (PVSA)'ın FTIR spektrumunda görülen ve $-SO_3^-$ grubunun varlığına atfedilen $-SO_3^-$ ve $-S=O$ gruplarına ait karakteristik pikler sırasıyla 1180 ve 1040 cm^{-1} 'de görünmektedir (Stuart ve diğ.,2004).

Şekil 3.7'de verilen AA-VSA kopolimerlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, VSA20'nin spektrumunda 3440 cm^{-1} 'deki yaygın ve şiddetli bant, karboksil gruplarındaki O-H bağının gerilme titreşimine atfedilmektedir. 2929 cm^{-1} 'deki pik ise kopolimerdeki ($-CH_2-$ ve $-CH-$ gruplarındaki) C-H bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1716 cm^{-1} 'deki pik ise kopolimerdeki karboksil karbonilindeki ($\nu_{C=O}$) gerilme titreşimine atfedilmektedir. 1560 ve 1403 cm^{-1} 'deki pikler ise sırasıyla asimetrik ($\nu_{asimCOO^-}$) ve simetrik (ν_{simCOO^-}), karboksilat gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1403 cm^{-1} 'deki pik, hem VSA, hem de AA ünitesindeki C-H düzlem içi eğilme titreşimine de atfedilmektedir. 1246 cm^{-1} 'deki pik ise AA ünitesindeki -C-O bağı gerilme titreşiminden (ν_{C-O}) dolayı ortaya çıkmaktadır. 1040 cm^{-1} ve 1167 cm^{-1} 'deki pikler ise $-SO_3^-$ ve $-S=O$ grupları için karakteristik olup; kopolimerin yapısında VSA ünitelerinin varlığını göstermektedir (Reddy ve diğ., 2005). 1455 cm^{-1} 'deki pik ise -C-H eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Cardenas ve diğ., 2000).

AA-VSA kopolimerinin hazırlanması sırasında monomer beslemesinde VSA monomeri miktarının artması ile kopolimerin FTIR spektrumunda görülen başlıca değişiklikler:

VSA5'in FTIR spektrumunda 1114 cm^{-1} 'deki görünen pik, VSA10'un spektrumunda 1118 cm^{-1} 'de görünürken, VSA20'nin spektrumunda tamamen yok olmuştur. VSA5'in spektrumunda, 1246 ve 1165 cm^{-1} 'de görülen ve ilkinin şiddeti daha düşük olan piklerin şiddeti, VSA miktarının artması ile VSA10 ve VSA20'nin spektrumlarında eşit şiddette olarak görülmektedirler. VSA20'nin spektrumunda, 1716 ve 1634 cm^{-1} 'de eşit şiddette olarak görünen ikili pik, VSA miktarının en düşük olduğu VSA5'in spektrumunda yüksek dalga sayısındaki pikin şiddeti daha düşük olarak görülmektedir. 1039 cm^{-1} 'deki pik, VSA miktarının artması ile daha belirgin hale gelmiştir. VSA miktarının artması ile VSA20'nin spektrumunda 1246 ve 1167 cm^{-1} 'de girişim yapmış pikin şiddeti, VSA5'deki aynı pikler ile karşılaştırıldığında, 1455 ve 1403 cm^{-1} 'dekine göre oldukça artmış olarak görülmektedir.

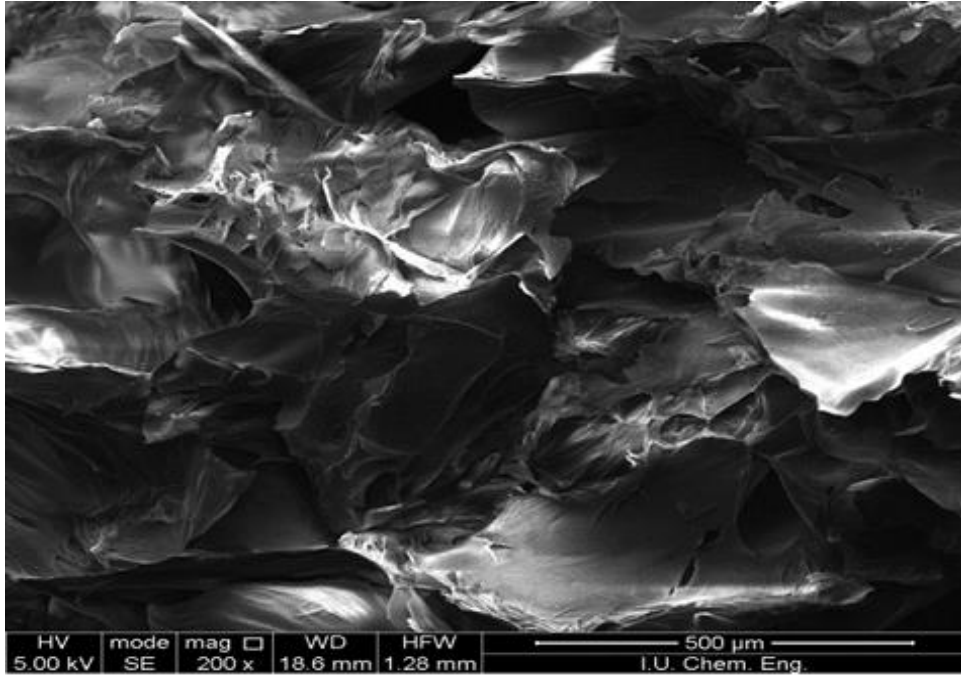
Poli(akrilik asit-ko-maleik asit)'in iki değerlikli metal iyonları ile kompleksleşmesi sonucu FTIR spektrumundaki en önemli değişme, 1550 ve 1405 cm^{-1} 'de, asimetrik ve simetrik $-\text{COO}^-$ gerilme titreşimi bandında meydana gelmiştir (Rivas ve diğ., 1999). Karboksilat ligandlarının simetrik ve asimetrik titreşimi arasındaki enerji farkı genellikle karboksilat gruplarının koordinasyon derecesi hakkında bilgi vermektedir. Unidentat (tek dişli) komplekste, simetrik ve asimetrik gerilme arasındaki enerji farkı (167-146 cm^{-1}) çok fazla olmadığından bu tür kompleks oluşumu ihmal edilebilir. Fakat köprü oluşumu ve/veya bidentat (iki dişli) kompleks oluşumu mevcut olabilir. İyon tutmuş polimerin karboksil gruplarına ait $\nu_{\text{C=O}}$ bandı, 1725-1700 cm^{-1} arasında düşük şiddette olarak görünmektedir. Oysa iyon tutmamış polimerin $\nu_{\text{C=O}}$ bandının şiddeti yüksektir. $\nu_{\text{C=O}}$ bandı alanından yararlanarak, iyon adsorblamış ve adsorblanmamış karboksil grubu miktarı hesaplanabilmektedir (Cardenas ve diğ., 2000).

VSA20'nin FTIR spektrumunda sezyum iyonu (Cs^+) adsorbsiyonu öncesi 1716 ve 1634 cm^{-1} 'deki pikler eşit şiddette iken; adsorpsiyon sonrası 1634 cm^{-1} 'deki pikin şiddeti azalmış ve 1646 cm^{-1} 'e kaymıştır. Cs^+ adsorbsiyonu öncesi 1455 ve 1403 cm^{-1} 'deki ikili bant eşit şiddette iken; adsorbsiyon sonrası yüksek dalga sayısındaki pikin şiddeti azalmış olarak 1451 cm^{-1} 'de görülmektedir. Benzer şekilde VSA20'nin spektrumunda Cs^+ adsorbsiyonu öncesi 1246 ve 1167 cm^{-1} 'deki ikili banttaki pikler eşit şiddette iken; adsorbsiyon sonrası 1167 cm^{-1} 'deki bant hemen hemen aynı yerinde (1165 cm^{-1}) kalmış; ancak diğer pik 1246 cm^{-1} 'den 1233 cm^{-1} 'e kaymış ve şiddeti azalmıştır. AA-VSA kopolimeri ile Cs^+ adsorbsiyonu sonrası benzer değişiklikler, VSA5 ve VSA10 kopolimerlerinin FTIR spektrumlarında da görülmektedir.

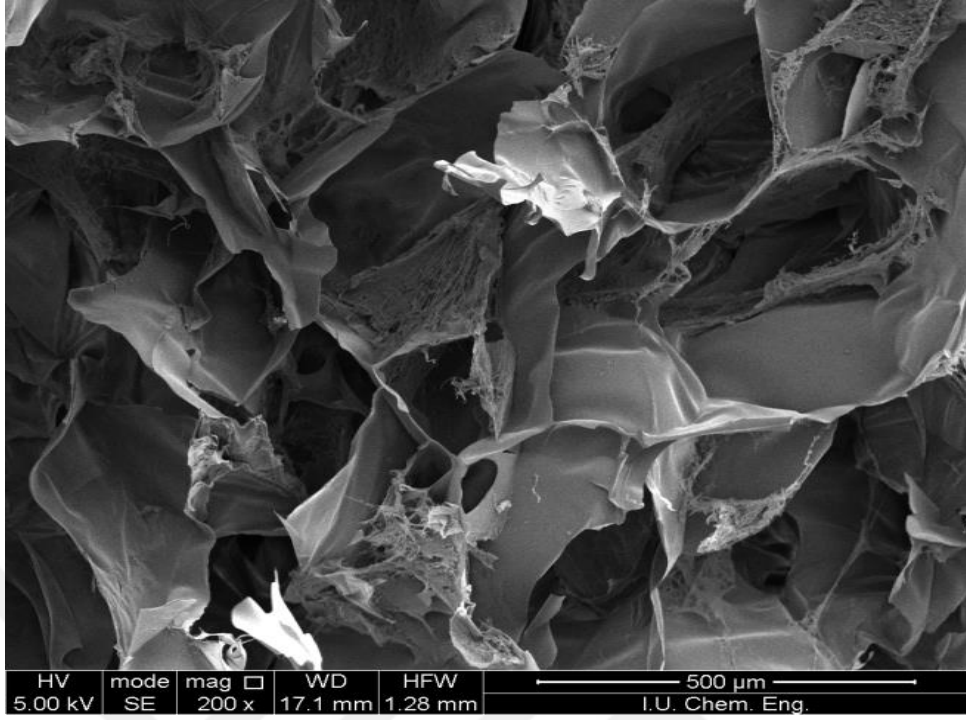
Tablo 3.3: VSA5, VSA10, VSA 20 kopolimerlerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrum bilgileri (cm^{-1})

Bant	VSA 5		VSA 10		VSA 20	
	Ads. önce	Ads. sonra	Ads. önce	Ads. sonra	Ads. önce	Ads. sonra
ν_{OH}	3421	3400	3529	3400	3428	3400
ν_{CH}	2928	2926	2928	2926	2928	2928.5
$\nu_{\text{C=O}}$	1654	1653	1655.2	1655.1	1634.4	1645.8
ν_{COO^-}	1580	1580	1559	1542	1539.4	1550
$\nu_{\text{SO}_3^-}$	1164	1167	1165.8	1167.9	1166.5	1165.
$\nu_{\text{S=O}}$	1040	1039	1040.1	1040.8	1039.7	1036,9

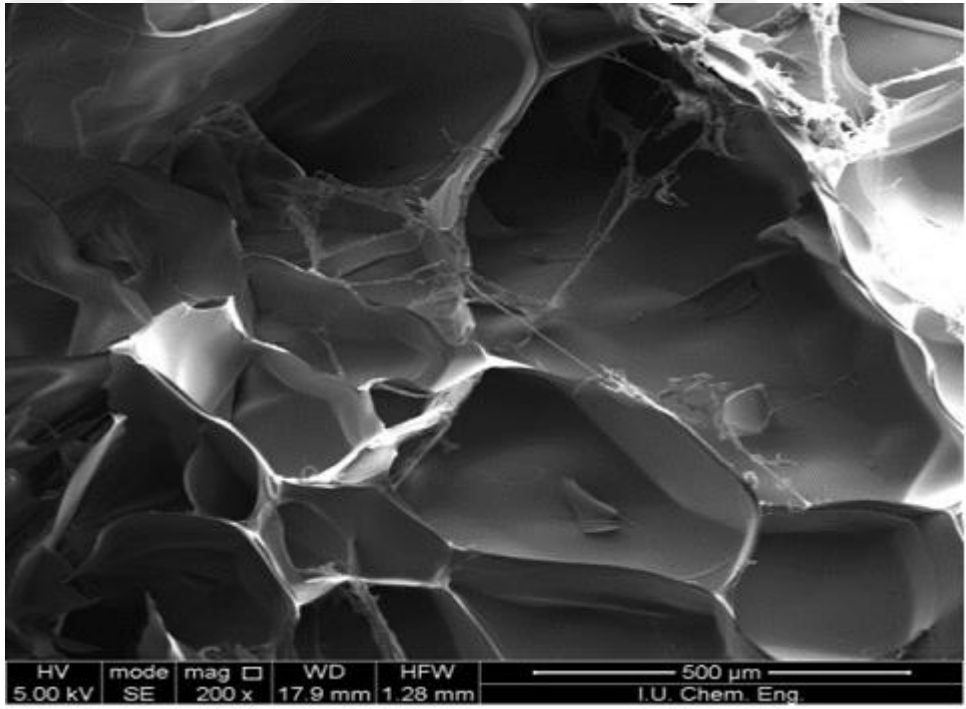
3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Görüntüleri



Şekil 3.8: VSA5 kopolimerinin SEM görüntüsü.



Şekil 3.9: VSA10 kopolimerinin SEM görüntü



Şekil 3.10: VSA20 kopolimerinin SEM görüntüsü.

Hazırlanan P(AA-ko-VSA) polimerlerinin, kırık yüzeyden alınan SEM görüntüleri Şekil 3.8-3.10'da verilmiş olup, kopolimerlerin gözenekli yapıya sahip oldukları görülmektedir.

3.4.3. Elementel Analiz

VSA5, VSA10 ve VSA20 kopolimerlerinin deneysel ve teorik elementel bileşimi Tablo 3.4'de verilmiştir. Kopolimerin VSA ünitesinde, AA'inkinden farklı olarak S elementi mevcuttur. Böylece deneysel olarak bulunan S değerlerinden yararlanarak kopolimerdeki VSA ünitesi miktarı, bir başka deyişle kopolimerdeki VSA ve AA ünitesi içeriği bulunabilmektedir. Buna göre VSA5, VSA10 ve VSA 20 kopolimerlerinin besleme bileşiminden farklı olarak, sırasıyla, molce % 3.44, % 3.72 ve % 8.64 VSA ünitesi içerdiği belirlenmiştir. Nitekim yapılan polimerizasyon ön denemelerinde VSA homopolimer jeli elde edilememiştir. Ancak besleme bileşimindeki VSA miktarı azaldığında ve optimum başlatıcı ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda polimer jel oluşumu görülmüştür. Bu durum, radikalik zincir polimerizasyonu sırasında VSA ünitesinin yapısındaki kütleli ve negatif yüklü $-SO_3^-$ grubu nedeniyle aynı yüklü (negatif) büyüyen polimer radikaline aynı yüklü gruplar arasındaki itme kuvveti nedeniyle katılamamasına atfedilebilir. AA'deki $-COOH$ grubunun iyonizasyonu VSA'daki $-SO_3Na$ grubuna göre daha az ve ortam pH'ına bağımlı olduğundan, düşük miktardaki bu iyonizasyon nedeniyle ortaya çıkan itme kuvveti daha az olacağından yüksek AA bileşimli beslemelerde jelleşme görülebilmektedir. Bu nedenle, AA içeriği besleme bileşiminden (öngörülenden) yüksek P(AA-ko-VSA) jelleri elde edilmiştir.

Tablo 3.4: P(AA-ko-VSA) polimerinin deneysel ve teorik elementel analiz değerleri.

Polimer kodu	C (%)		H (%)		N (%)		S (%)	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
VSA5	43.71	47.27	5.81	5.37	1.35	0.08	0.85	2.14
VSA10	43.15	44.73	5.70	5.17	1.27	0.08	0.92	4.12
VSA20	41.5	40.19	5.59	4.81	1.41	0.08	2.13	7.66

3.5. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Hazırlanan P(AA-ko-VSA) kopolimerleri ile Cs⁺ iyonu adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu amaçla, kopolimerin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde, Cs⁺ iyonu başlangıç konsantrasyonunun etkisi, adsorban miktarı, pH, sıcaklık ve zamanın etkisi incelenmiştir. Termodinamik hesaplamalar yapılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.

3.5.1. Temas Süresinin Etkisi

Temas süresinin etkisini incelemek amacıyla 0.1 gram polimer üzerine 10 mL, 3.10⁻³ M CsCl çözeltisi eklenerek, oda sıcaklığında sırasıyla 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 240 dakika boyunca termostatlı çalkalayıcıda çalkalandıktan sonra çözelti süzülerek AAS cihazı ile ölçüm yapılarak çözeltideki Cs⁺ konsantrasyonu ve ondan yararlanarak adsorblanan Cs⁺ miktarı belirlenmiştir.

3.5.2. Konsantrasyonun Etkisi

Konsantrasyon etkisini incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda CsCl çözeltileri hazırlandı. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan CsCl çözeltileri den 10 mL alınarak , 0.1 gram P(AA-ko-VSA) polimeri tartılıp konulan viallere eklendi. Oda sıcaklığında 120 dakika boyunca termostatlı çalkalayıcı ile çalkalandıktan sonra çözelti vakumlu pompa yardımıyla süzme seti ile süzüldü ve elde edilen çözeltideki Cs⁺ miktarı AAS ile ölçülmek üzere çalışma aralığı 2 ppm'e kadar seyreltilerek AAS'de ölçüm yapıldı.

3.5.3. Adsorban Miktarının Etkisi

P(AA-ko-VSA) polimerinin Cs⁺ adsorpsiyonunda adsorban polimer miktarının etkisini incelemek için farklı miktarlarda polimer alınarak (0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 g) 3.10⁻³ M CsCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 120 dakika adsorpsiyon deneyi yapılmıştır.

3.5.4. Sıcaklığın Etkisi

0.1 gram P(AA-ko-VSA) polimerinin CsCl adsorpsiyonunda sıcaklık etkisini incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda CsCl çözeltilerinden 10 mL alınarak değişik sıcaklıklarda (288, 308 ve 318 K) adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. Çözeltiler 120 dakika boyunca termostatlı çalkalayıcıda çalkalanarak süzülmüş, AAS cihazı ile ölçümü yapılmıştır.

3.5.5. pH'm Etkisi

$3 \cdot 10^{-3}$ M CsCl çözeltilisi hazırlanarak çözeltilinin pH'ı 0.01 M NaOH ve 0.01 M HCl kullanılarak 2, 4, 6, 8 olacak şekilde ayarlanmıştır. Oda sıcaklığında (298 K) 120 dakika boyunca çalkalama işleminden sonra çözeltiler süzülerek, süzüntüde kalan sezyum miktarı AAS cihazı ile belirlenmiştir.



4. BULGULAR

4.1. ADSORBAN MİKTARININ SEZYUM ADSORBSİYONUNA ETKİSİ

Optimum adsorban miktarını belirlemek için oda sıcaklığında (298K), pH:4'de başlangıç konsantrasyonu 3.10^{-3} M olan CsCl çözeltisi kullanılmıştır. Temas süresinin 120 dakika, oda sıcaklığının 25° C olduğu denemelerde kullanılan adsorban miktarı 0.025- 0.2 g arasında değiştirilmiştir. Elde edilen bulgular Tablo 4.1'de verilmiştir.

C_o : Çözeltide başlangıçtaki Cs^{+} konsantrasyonu (mol/L)

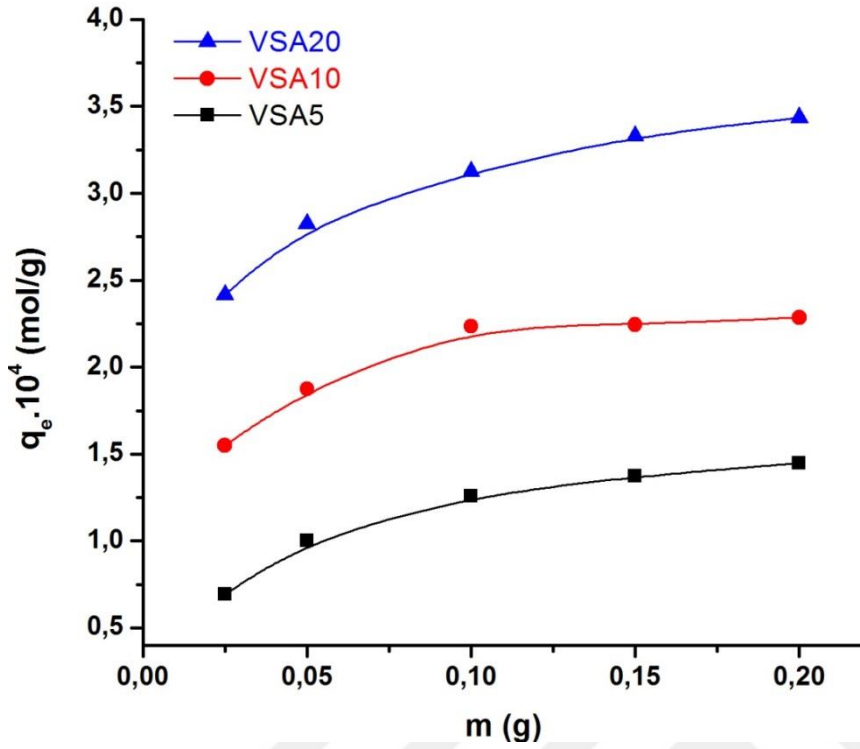
C_e : Çözeltide dengedeki Cs^{+} konsantrasyonu (mol/L)

q_e : 1 gram polimerin adsorpladığı çözelti miktarı (g/mol)

$q_e = [C_o - C_e] \cdot \left(\frac{V}{m}\right)$ (Bessbousse ve diğ.,2008, Yakar, 2014, Vassileva ve diğ.,2013).

Tablo 4.1: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde Cs^{+} adsorpsiyonunda denge konsantrasyonu değerleri

Adsorban miktarı	$q_e \times 10^4$ (mol/g)		
	VSA5	VSA10	VSA20
0.025	0.6913	0.9215	0.9526
0.05	1.0028	1.2468	1.3597
0.10	1.2590	1.6063	1.6608
0.15	1.3719	1.6172	1.8669
0.20	1.4473	1.6580	1.9722



Şekil 4.1: P(AA-ko -VSA) polimerlerinin adsorpsiyon kapasitesinin adsorban miktarı ile değişimi

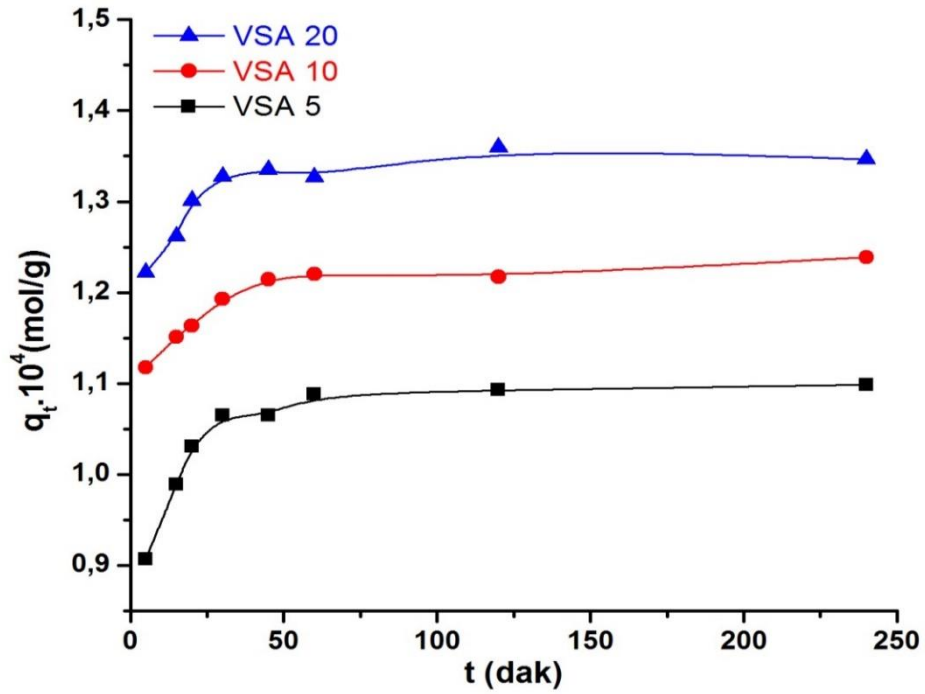
VSA 5, VSA 10, VSA20 kodlu kopolimerlerin farklı adsorban miktarına göre çizilen adsorpsiyon grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir. Adsorban miktarı arttıkça adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarının (q_e) arttığı görülmektedir. 0.15 -0.20 gram adsorban ile Cs^+ adsorbsiyonunda q_e değerinin dengeye ulaştığı görülmektedir. VSA5, VSA10 ve VSA20 polimerlerinin q_e değerleri kıyaslandığında ise sodyumvinilsülfonat miktarı arttıkça adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarının arttığı görülmektedir.

4.2. TEMAS SÜRESİNİN SEZYUM ADSORBSİYONUNA ETKİSİ

0.1 gram polimer üzerine 10 mL $3 \cdot 10^{-3}$ M CsCl çözeltisi eklenerek, oda sıcaklığında (298 K) sırasıyla 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 240 dakika boyunca termostatlı çalkalayıcı da çalkalandıktan sonra çözelti süzülerek AAS cihazı ile çözeltide kalan sezyum miktarı ve ondan yararlanarak adsorblanan sezyum miktarı belirlenmiştir.

Tablo 4.2: P(AA-ko-VSA) polimerleri ile Cs⁺ adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişimi

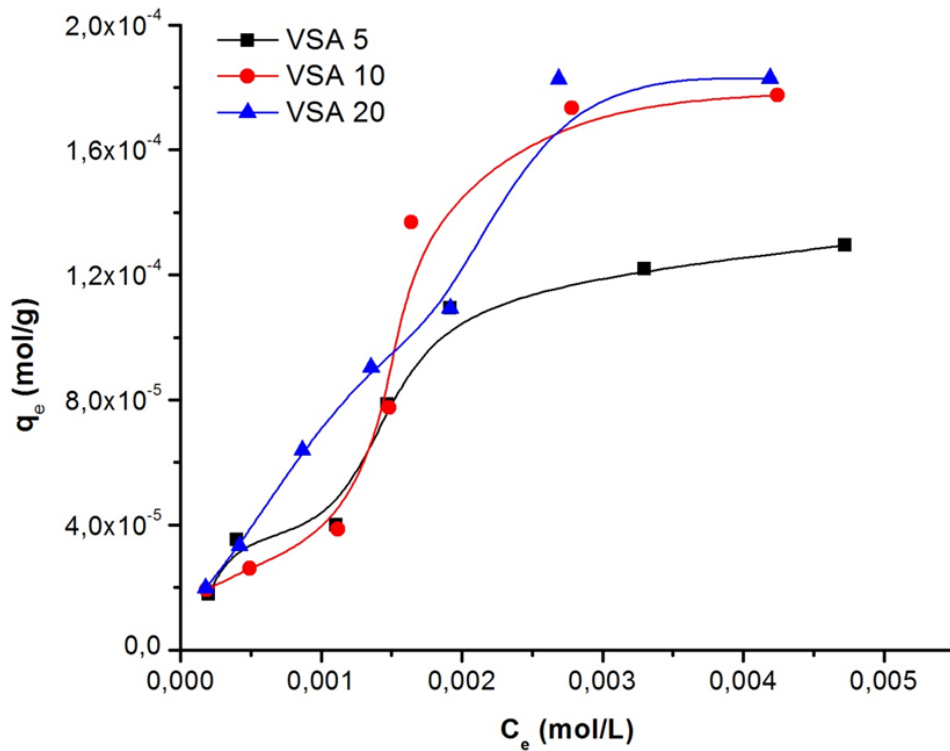
Zaman (dakika)	q _e x10 ⁵ (mol/g)		
	VSA5	VSA10	VSA20
5	0.9067	1.0535	0.0487
15	0.9890	1.0869	0.0885
20	1.030	1.0992	0.1278
30	1.0646	1.1286	1.1543
45	1.0647	1.1503	0.1617
60	1.0878	1.1560	0.1536
120	1.0926	1.1529	0.1862
240	1.0984	1.1745	0.1731



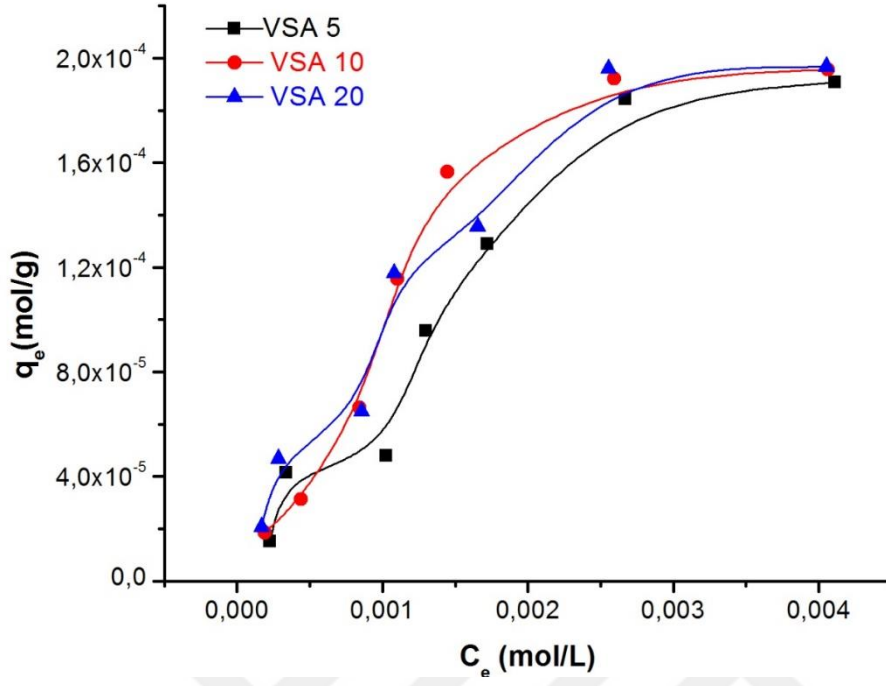
Şekil 4.2: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde Cs⁺ adsorpsiyonunda temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Şekil 4.2’de görüldüğü üzere VSA5, VSA10 ve VSA20 kopolimerleri üzerinde sezyum adsorpsiyonu için optimum temas süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. 120. dakikadan sonra çalkalama süresi artmasına rağmen adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarının (q_e) değişmediği gözlenmektedir. Bunun yanında polimer içeriğindeki sodyum vinil sülfonat miktarı arttıkça q_e değerlerinin artış gösterdiği de görülmektedir.

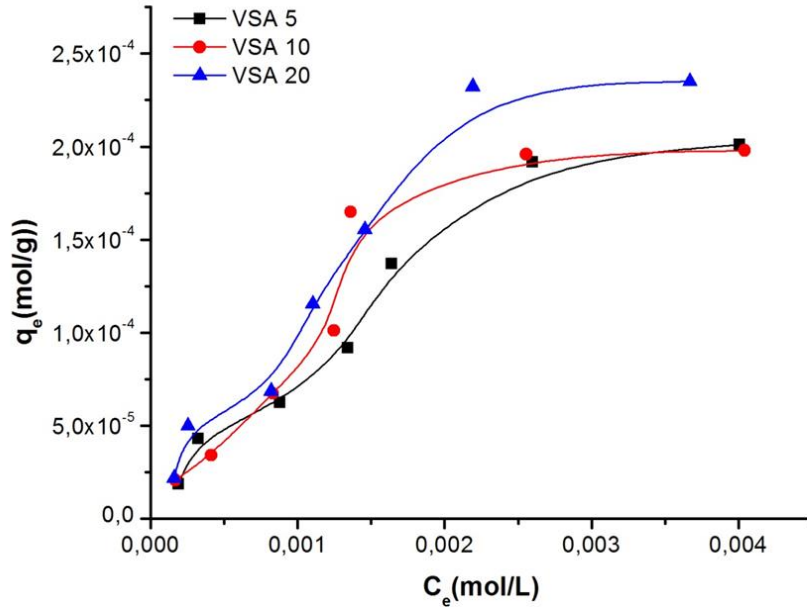
4.3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ



Şekil 4.3: P(AA-ko-VSA) polimerleri ile 288 K’de Cs^+ adsorpsiyonu



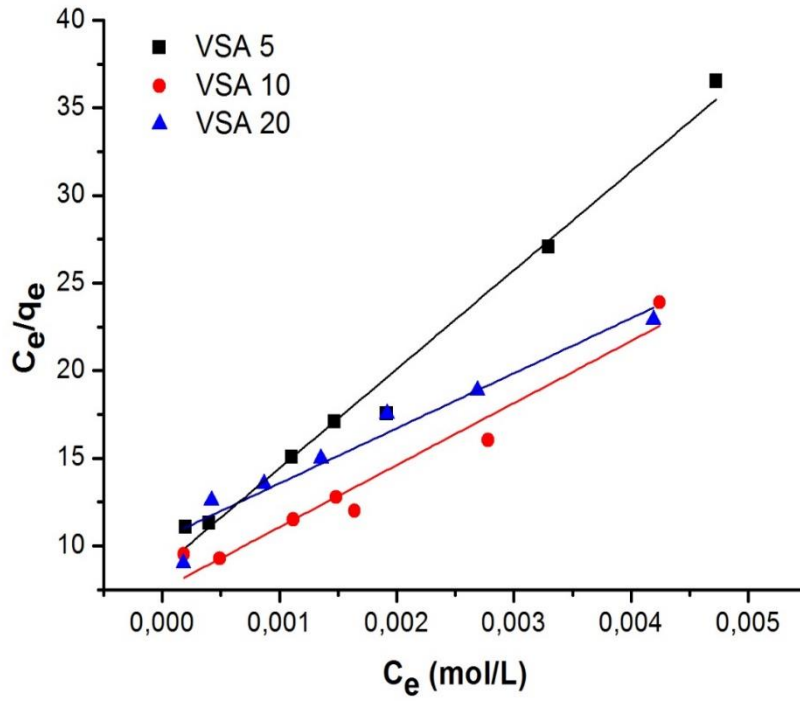
Şekil 4.4 : P(AA-ko-VSA) polimerleri ile 308 K'de Cs^+ adsorpsiyonu



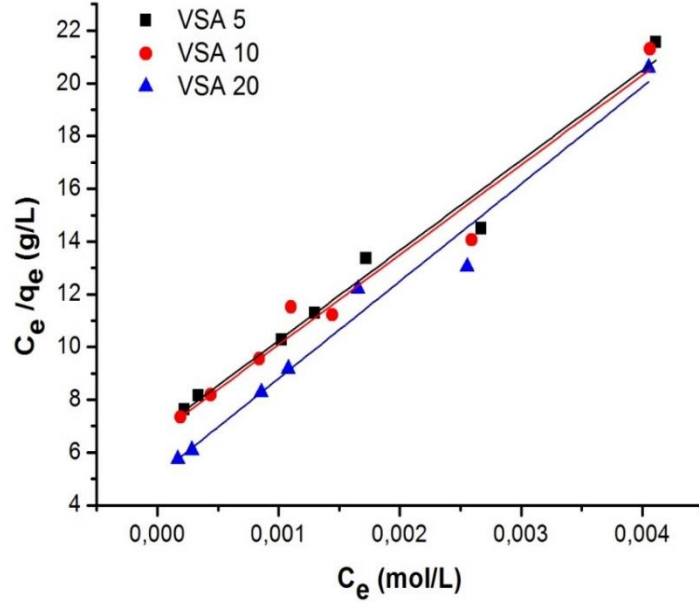
Şekil 4.5: P(AA-ko-VSA) polimerleri 318 K'de Cs^+ adsorpsiyonu

4.3.1. Langmuir İzotermi

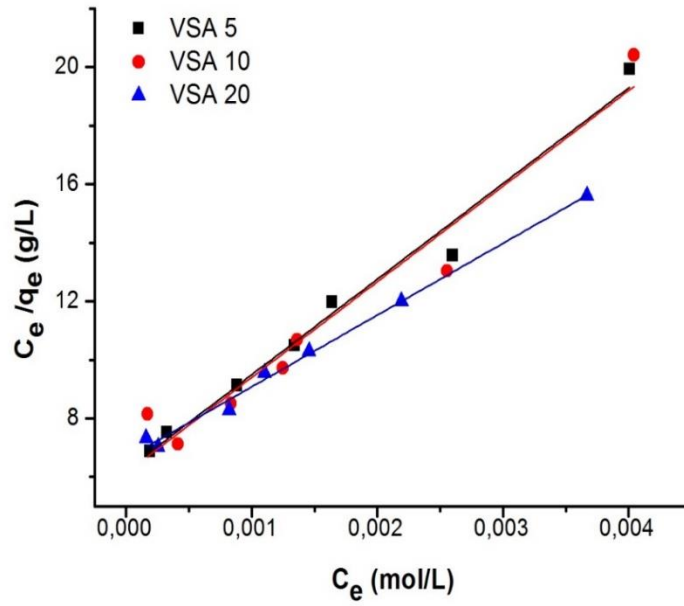
VSA 5, VSA10 ve VSA20 polimerleri ile $3.8 \cdot 10^{-4}$, $7.5 \cdot 10^{-4}$, $1.5 \cdot 10^{-3}$, $2.25 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-3}$, $4.5 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$ M başlangıç sezyum konsantrasyonundaki çözeltilerle, 288, 308 ve 318 K'de yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar Langmuir izotermine uygulanmış ve Şekil 4.6-4.8 ve Tablo 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.6: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 288 K'de Cs^+ adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



Şekil 4.7: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 308 K'de Cs^+ adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



Şekil 4.8: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 318 K'de Cs^+ adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

Tablo 4.3: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde Cs⁺ adsorpsiyonu için Langmuir sabitleri

Langmuir sabitleri	Sıcaklık (K)								
	288			308			318		
	VSA5	VSA10	VSA20	VSA5	VSA10	VSA20	VSA5	VSA10	VSA20
$K_L \cdot 10^{-2}$	4.70	3.02	6.43	2.93	2.94	2.71	3.06	3.06	4.08
$q_m \cdot 10^{-4}$	2.82	3.18	1.77	5.00	5.09	7.20	5.25	5.33	3.69
R^2	0.9436	0.9375	0.9837	0.9728	0.9640	0.9735	0.9801	0.9430	0.9927

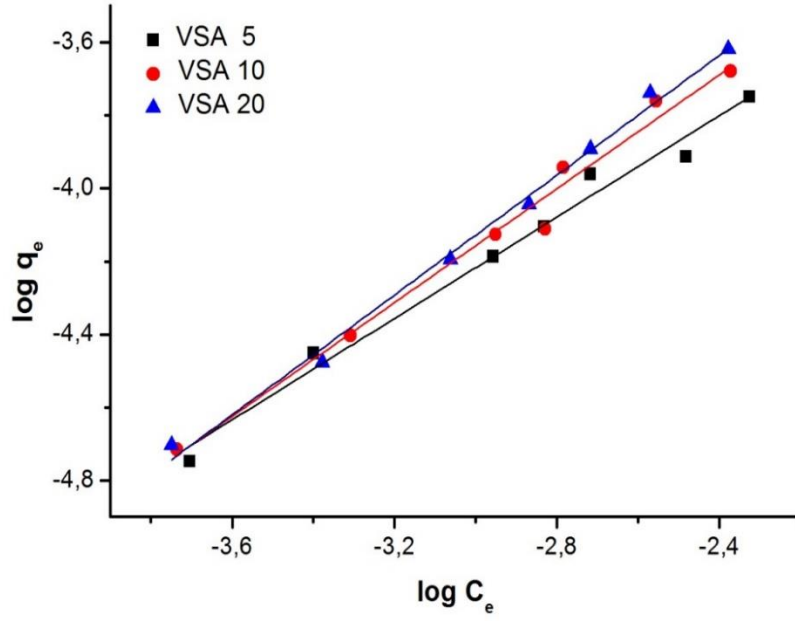
4.3.2. Freundlich İzotermi

VSA 5, VSA10 ve VSA20 polimerleri ile $3.8 \cdot 10^{-4}$, $7.5 \cdot 10^{-4}$, $1.5 \cdot 10^{-3}$, $2.25 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-3}$, $4.5 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$ M başlangıç sezyum konsantrasyonundaki çözeltilerle 288, 308 ve 318 K'de yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar Freundlich izotermine uygulanmış ve Şekil 4.9- 4.11 ile Tablo 4.4'de gösterilmiştir.

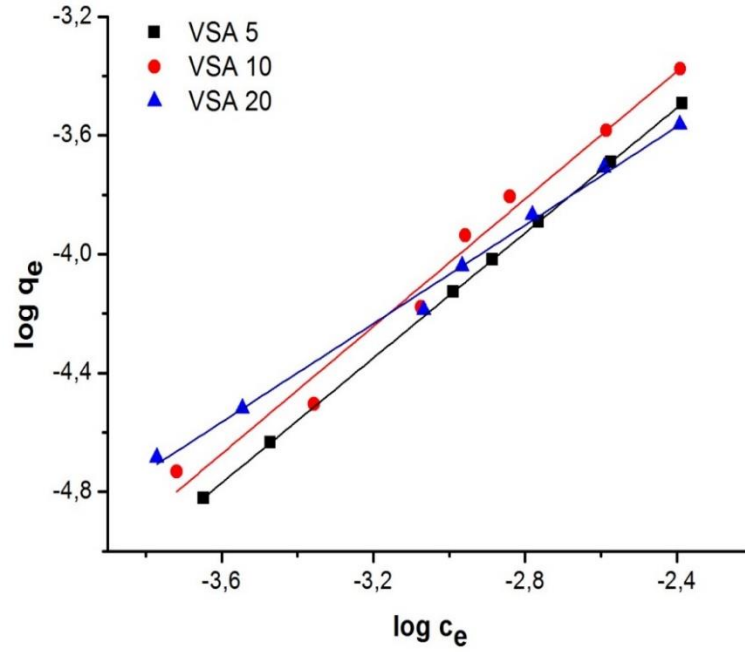
Deneyisel veriler kullanılarak $\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında çizilen grafiğin eğiminden n sabiti, grafiğin kesim noktasından da k_f sabiti hesaplanmıştır (Şekil 4.9-4.11).

Tablo 4.4: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde Cs⁺ adsorpsiyonu için Freundlich sabitleri

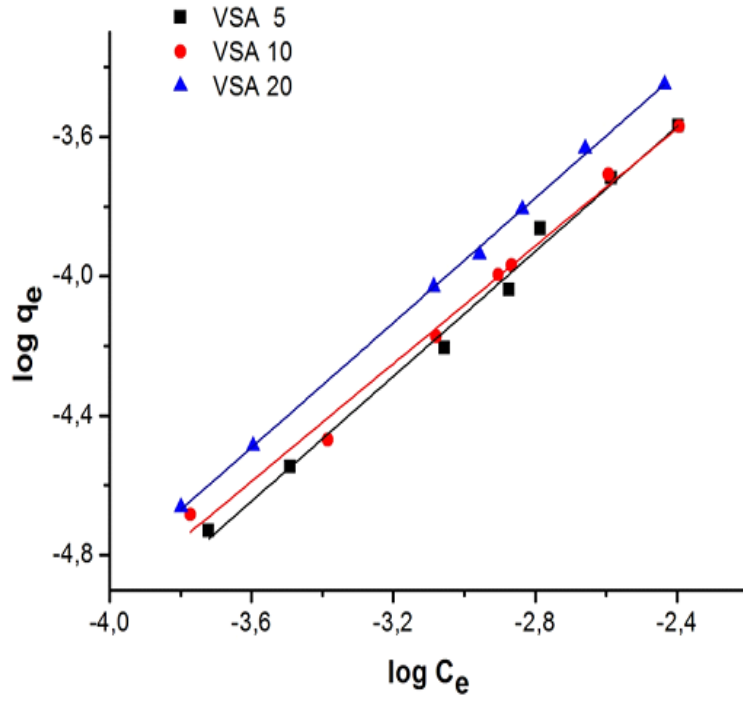
Freundlich sabitleri	Sıcaklık (K)								
	288			308			318		
	VSA5	VSA10	VSA20	VSA5	VSA10	VSA20	VSA5	VSA10	VSA20
$k_f \cdot 10^3$	7.40	15.40	21.80	105.10	155.9	26.20	38.00	28.1	53.4
n	0.69	0.78	0.20	1.05	1.07	0.83	0.89	0.84	0.89
R^2	0.9823	0.9807	0.9931	0.9999	0.9807	0.9935	0.9915	0.9899	0.9992



Şekil 4.9: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 288 K'de Cs⁺ adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



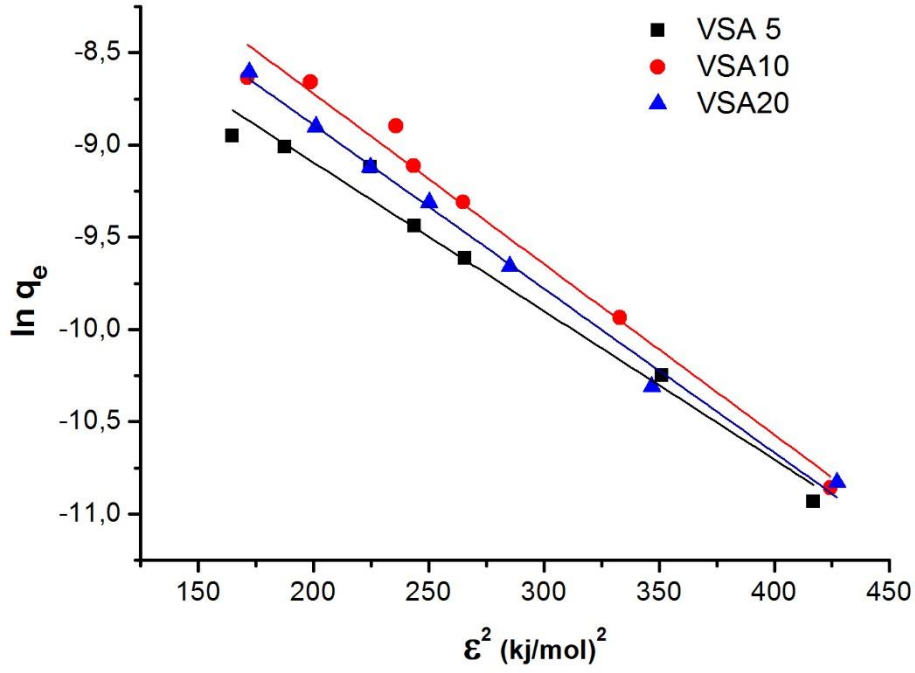
Şekil 4.10: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 308 K'de Cs⁺ adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



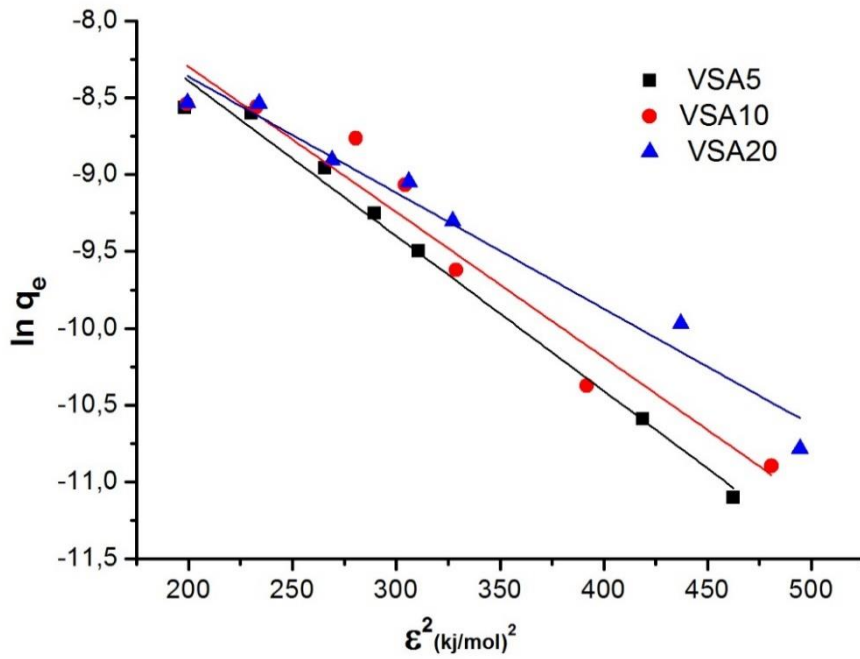
Şekil 4.11: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 318 K’de Cs⁺ adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi

4.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

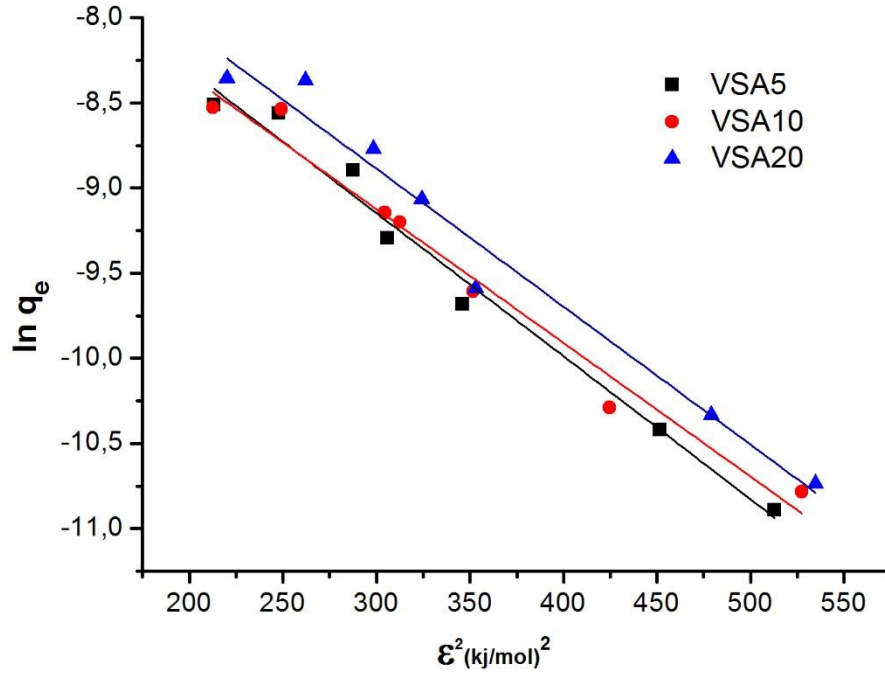
VSA 5, VSA 10, VSA 20 polimerleri ile $3.8 \cdot 10^{-4}$, $7.5 \cdot 10^{-4}$, $1.5 \cdot 10^{-3}$, $2.25 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-3}$, $4.5 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$ M başlangıç sezyum konsantrasyonlarındaki çözeltilerde farklı sıcaklıklarda 288, 308 ve 318 K’de yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar D-R izotermine uygulanmış ve Şekil 4.12 – 4.14’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 288 K'de Cs⁺ adsorpsiyonu için D-R izotermi



Şekil 4.13: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 308 K'de Cs⁺ adsorpsiyonu için D-R izotermi



Şekil 4.14: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde 318 K’de Cs⁺ adsorpsiyonu için D-R izotermi

Tablo 4.5: VSA5, VSA10, VSA 20 polimerleri üzerinde Cs⁺ adsorpsiyonu için D-R izotermi sabitleri

D-R sabitleri	Sıcaklık (K)								
	288 K			308 K			318 K		
	VSA5	VSA10	VSA20	VSA5	VSA10	VSA20	VSA5	VSA10	VSA20
$K_L \times 10^3$	-8	-9	-9	-8	-10	-7.5	-8.5	-7.8	-8.1
$q_m \times 10^4$	5.6	10.4	81.4	5.1	17.1	16.5	10.5	16.5	10.5
E(kJ/mol)	7.9	7.4	7.4	7.1	7.3	8.2	7.7	8.0	7.9
R ²	0.9768	0.9801	0.9931	0.9872	0.9345	0.9628	0.9795	0.9720	0.9669

AA-VSA kopolimerleri ile farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon denemesi verilerinin D-R izotermine uygulanmasıyla elde edilen doğruların korelasyon katsayıları (R^2 değerleri) 288K 'de sırasıyla 0.9768, 0.9801, 0.9931; 308 K ' de 0.9345, 0,9628, 0,9795 ve 318 K'de 0.9795,0.9720, 0.9669 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin incelenen üç sıcaklık için de 1'e yakın olduğu görülmektedir.

K sabitinin değeri ortalama adsorpsiyon enerjisi E (kj mol⁻¹) ile ilgilidir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) çözeltideki 1 mol iyonun sonsuzdan adsorban katının yüzeyine transferi için gerekli enerji olarak tanımlanır.

$$E = (-2K)^{-1/2}$$

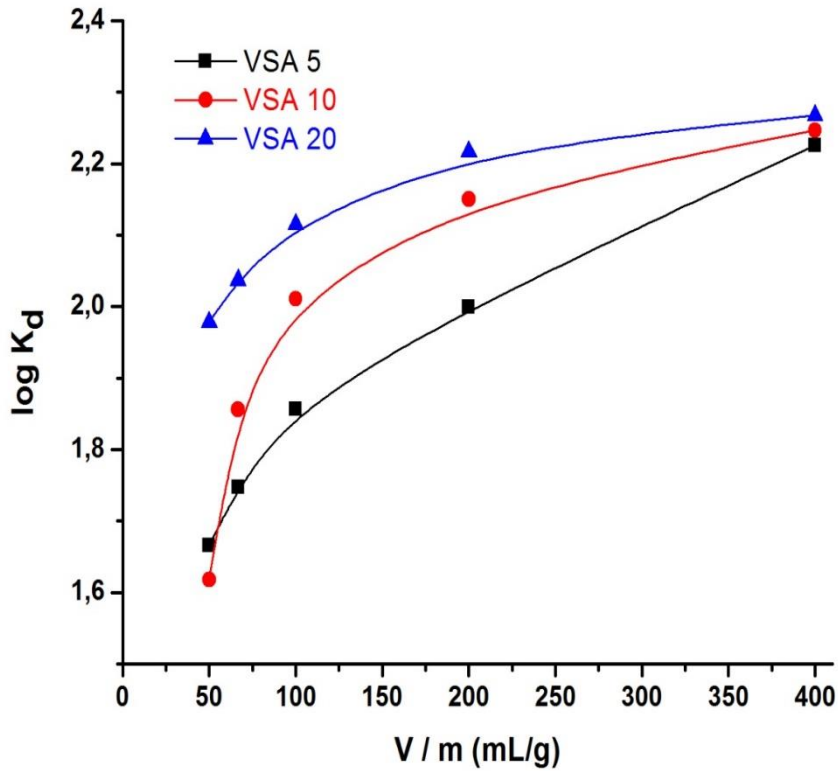
Adsorpsiyon enerjisi adsorpsiyonun çeşidi konusunda bilgi vermektedir. Adsorpsiyon enerjisi her üç polimer ve sıcaklık için yaklaşık 8 kJmol⁻¹ hesaplanmıştır. Bu değer, 8-16 kJmol⁻¹ aralığında olduğundan adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu ve iyon değişim mekanizmasının etkin olduğu yorumu yapılabilir (NG ve diğ., 2003, Keçeli ,2004, Hasany ve diğ., 1996, Benhammoua ve diğ., 2005, Sheha ,2007).

4.4. DAĞILIM KATSAYISI

Tablo 4.6: Cs⁺ adsorpsiyonunda farklı adsorban miktarı için V/m oranı ve K_d değerleri

V/m (mL/g)	Log K _d		
	VSA5	VSA10	VSA20
400	2.2261	2.2468	2.2677
200	1.9998	2.1506	2.2170
100	1.8586	2.0110	2.1145
66.66	1.7470	1.8562	2.0371
50	1.6657	1.6179	1.9780

Adsorpsiyon denemeleri, $3 \cdot 10^{-3}$ M Cs^+ başlangıç konsantrasyonundaki çözeltiler ile 0.025, 0.05, 0.10, 0.15 ve 0.20 g polimer kullanılarak 10 mL çözelti ile yapılmıştır. Dağılım katsayısı ve V/m değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir. Kullanılan adsorban miktarının artması ile her üç polimer (VSA5, VSA 10, VSA20) için de dağılım katsayısının azaldığı belirlenmiştir.

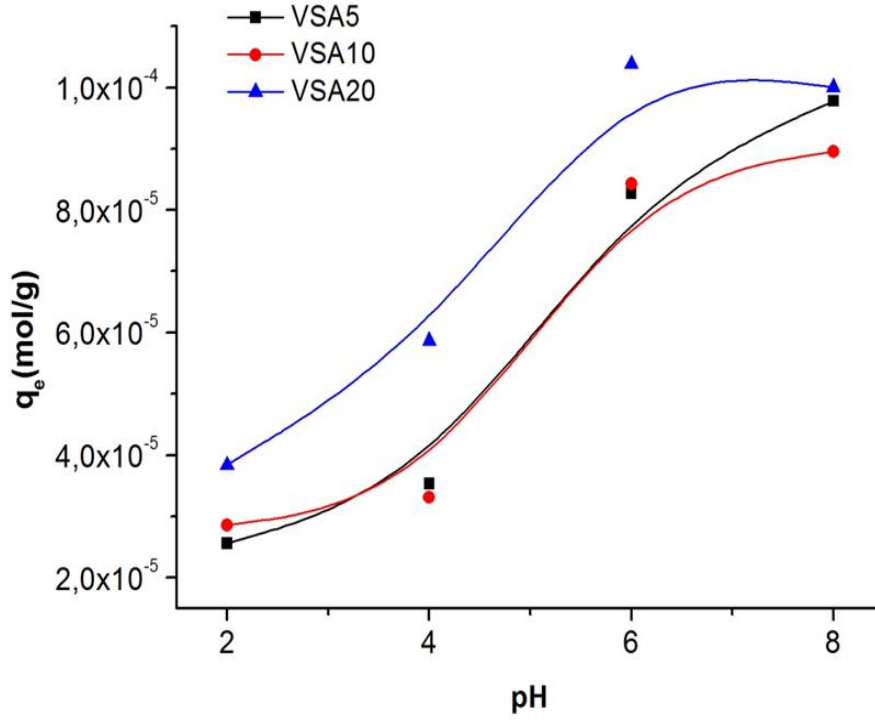


Şekil 4.15: Cs^+ adsorpsiyonunda dağılım katsayısı (K_d)'nın V/m oranı ile değişimi

4.5. pH'IN ETKİSİ

P(AA-ko-VSA) polimerinin oda sıcaklığında ve değişik pH değerlerinde adsorpsiyon davranışının incelenmesi için sezyum çözeltisinin pH'ı, HCl veya NaOH çözeltileriyle pH: 2, 4, 6 ve 8 olarak ayarlanmıştır. 120 dakika boyunca $3 \cdot 10^{-3}$ M başlangıç konsantrasyonundaki Cs^+ çözeltisi ile adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Şekil 4-16'da görüldüğü gibi P(AA-ko-VSA)

polimerleri üzerinde Cs^+ adsorpsiyonunda pH'nin 6'ya kadar artması ile adsorpsiyon kapasitesinin hızlı bir şekilde arttığı, pH=6'dan sonra bu artışın yavaşladığı gözlenmiştir. pH'nin artışı ile AA-VSA kopolimerlerinin adsorpsiyon kapasitesinin artması, kopolimerde fazla miktarda bulunan AA ünitelerindeki $-\text{COOH}$ gruplarının $-\text{COONa}$ gruplarına dönüşmesi ve bu grupların da ortamda tam iyonizasyonu ile iyon değişiminin kolaylaşması ve böylece adsorpsiyon kapasitesinin artması şeklinde yorumlanabilir.

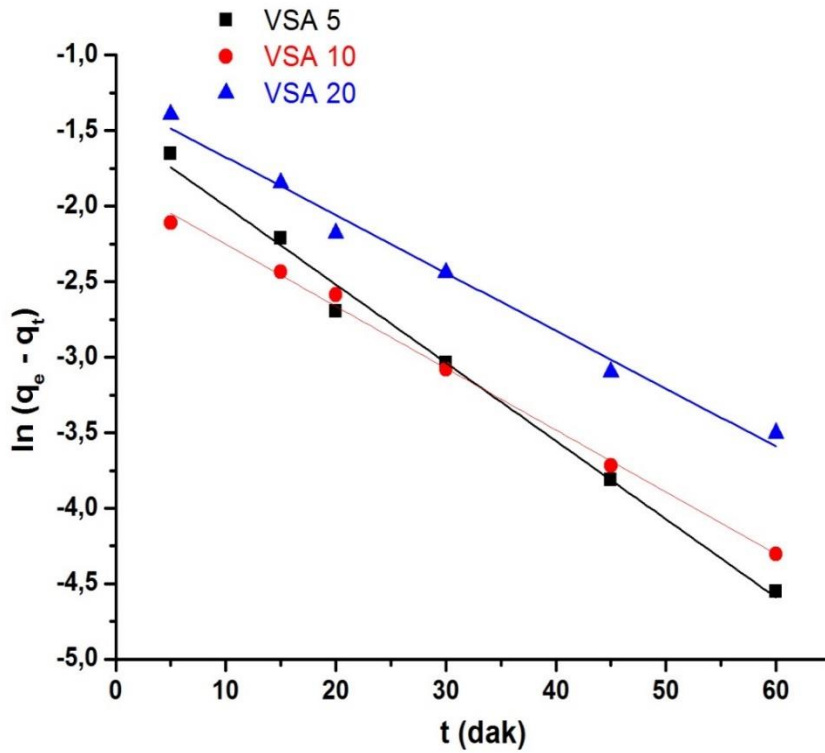


Şekil 4.16: P(AA-ko-VSA) polimerleri ile Cs^+ adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimi

4.6. P(AA-KO-VSA) KOPOLİMERLERİ ÜZERİNDE SEZYUM(I) ADSORPSİYONU KİNETİĞİ

4.6.1. Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Model

Belli miktardaki (0.1 g) p(AA-ko-VSA) kopolimeri ve 10 mL $3 \cdot 10^{-3}$ M CsCl çözeltisi, oda sıcaklığında 5, 15, 20, 30, 45 ve 60 dakika süre ile çalkalanarak adsorpsiyonun zamanla değişimi incelenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları Lagergren eşitliğine uygulanarak $\ln(q_e - q_t)$ ile t arasında çizilen grafikten hız sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2 değerleri) hesaplanarak aşağıdaki Tablo 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.17: Yalancı birinci derece kinetik model için $\ln(q_e - q_t)$ 'nin zamanla değişimi
($C_0=3 \cdot 10^{-3}$ M, 298 K)

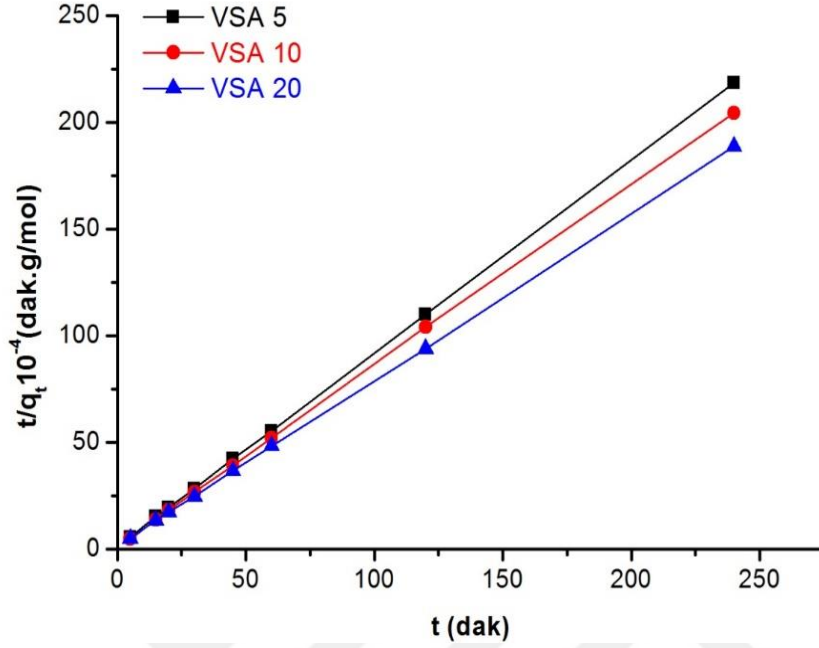
Tablo 4.7: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde Cs⁺ adsorpsiyonunda yalancı birinci derece kinetik model sabitleri

Polimer Kodu	k (dak ⁻¹)	R ²
VSA5	5.18 .10 ⁻²	0.9903
VSA10	4.10 .10 ⁻²	0.9959
VSA20	3.83.10 ⁻²	0.9845

Tablo 4.7 'de görüldü gibi VSA 5 , VSA10, VSA 20 polimerleri ile Cs⁺ adsorpsiyonunda elde edilen verilerin yalancı birinci dereceden kinetik modele uygulanmasıyla hesaplanan k değerleri sırasıyla 5.18.10⁻² , 4.10 .10⁻² ve 3.83.10⁻² dak⁻¹ olarak bulunmuştur. Hız sabiti değerleri birbirine yakın olmakla birlikte, AA miktarının en yüksek olduğu VSA 5 kopolimeri üzerinde Cs⁺ adsorpsiyonu hız sabitinin en yüksek olduğu görülmektedir.

4.6.2. Yalancı İkinci Derece Kinetik Model

3.10⁻³ M Cs⁺ çözeltisinden, oda sıcaklığında p(AA-ko-VSA) kopolimerleri ile Cs⁺ adsorpsiyonunda adsorblanan Cs⁺ miktarının zamanla değişimi verileri yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygulanmıştır. t/q_t ile t arasında çizilen grafiğin eğiminden k sabiti, başlangıç adsorpsiyon hızı (h), koreasyon katsayısı ve teorik q_e değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.18: Yalancı ikinci derece kinetik model için t/q_t 'nin zamanla değişimi

Tablo 4.8: P(AA-ko-VSA) polimerleri üzerinde Cs^+ adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece kinetik model sabitleri

Polimer kodu	$q_{e,teorik}$ (mol/g)	$q_{e,deneysel}$ (mol/g)	h (mol/g.dak)	k (g/mol.dak)	R^2
VSA5	0.11×10^{-5}	0.13×10^{-5}	6.50×10^{-5}	7.86×10^3	0.9999
VSA10	0.12×10^{-5}	0.11×10^{-5}	6.61×10^{-5}	9.52×10^3	0.9999
VSA20	0.13×10^{-5}	0.11×10^{-5}	4.29×10^{-5}	10.00×10^3	0.9999

VSA 5, VSA10 ve VSA20 polimerleri ile Cs^+ adsorpsiyonunda elde edilen verilerin Yalancı İkinci dereceden kinetik modeline uygulanmasıyla hesaplanan k değerleri sırasıyla $7.86 \cdot 10^3$, $9.52 \cdot 10^3$, $10.00 \cdot 10^3$ (g/mol.dak) bulunmuştur. Tablo 4-8' den da görüldüğü gibi VSA 5, VSA 10, VSA20 kopolimerlerinde VSA monomer miktarının artması ile teorik q_e değeri ve

adsorpsiyon hız sabitinin (k) hemen hemen değişmediği görülmüştür. Ayrıca teorik ve deneysel q_e değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. P(AA-ko-VSA) kopolimerleri ile Cs^+ adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik model için korelasyon katsayılarının hemen hemen 1 olduğu ($R^2 = 0.9999$) belirlenmiştir. Gerek R^2 değerlerinin hemen hemen 1 olması gerekse teorik ve deneysel q_e değerlerinin de birbirine yakın olması nedeniyle, bu adsorpsiyonun ikinci dereceden reaksiyon ile gerçekleştiği söylenebilir.

4.7. TERMODİNAMİK DEĞERLERİN HESAPLANMASI

P(AA-ko-VSA) polimerleri ile Cs^+ adsorpsiyonu, 288, 308 ve 318 K'de ve $3 \cdot 10^{-3}$ M başlangıç konsantrasyonunda, 0.1 g adsorban kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyona ait termodinamik değerlerin hesaplanmasında aşağıdaki bağıntılar kullanılmıştır.

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

ΔH° : Standart entalpi değerini (J/mol)

ΔS° : Standart entropi değerini (J/mol.K)

Gibbs serbest enerji değerinin hesaplanabilmesi için adsorpsiyon denge sabiti veya dağılım katsayısı olan K_d değeri aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanır.

$$K_d = q_d / C_d \quad (4.2)$$

q_d : Adsorbandaki Cs^+ iyonlarının denge konsantrasyonu (mol/g)

C_d : Çözeltideki Cs^+ iyonlarının denge konsantrasyonu (mol/L)

$$K_d = (C_o - C_d) / C_d \quad (V/m) \quad (4.3)$$

C_o : Çözeltideki Cs^+ iyonu başlangıç konsantrasyonu (mol/L)

C_d : Çözeltideki Cs^+ iyonu denge konsantrasyonu (mol/L)

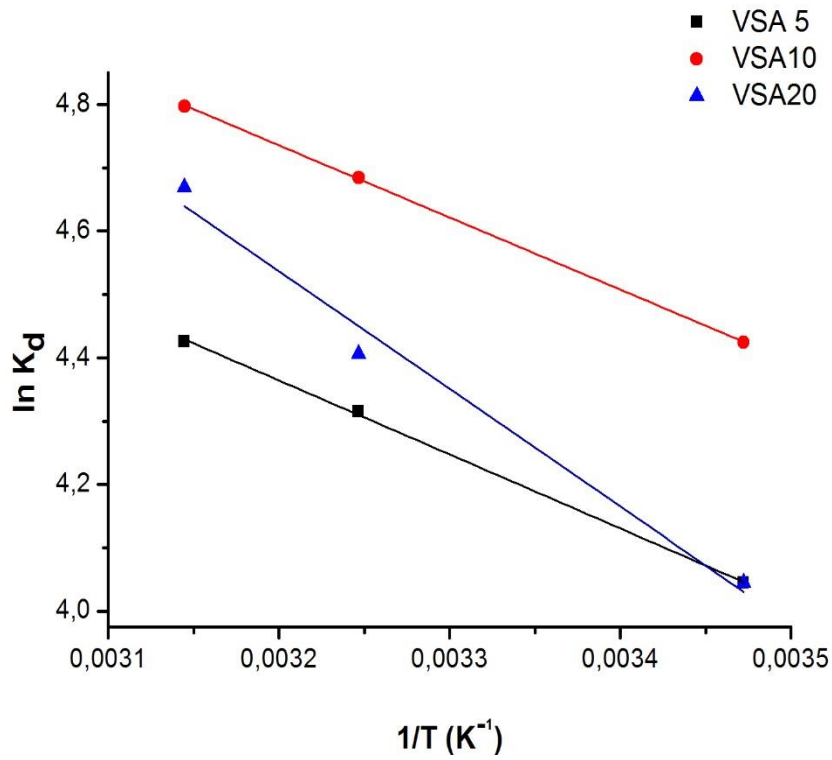
V: Cs^+ iyonu çözeltisi hacmi (mL)

m: adsorban (p(AA-ko-VSA) kopolimeri) miktarı (g)

$$\Delta G^{\circ} = -R.T.\ln K_d = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \text{ eşitliğinden elde edilen denklemden} \quad (4.4)$$

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

K_d ve $1/T$ arasında çizilen grafikte, doğrunun eğiminden ΔH° ve kesim noktasından da ΔS° değeri hesaplanmıştır. VSA 5, VSA10 ve VSA 20 polimerleri üzerinde sezyum adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerler Tablo 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.19:P(AA-ko-VSA) kopolimerleri ile Cs⁺ adsorpsiyonunda ln K_d'nin 1/T ile değişimi

Tablo 4.9: P(AA-ko-VSA) kopolimerleri ile Cs⁺ adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerler ([Cs⁺]_o = 3.10⁻³ M).

Polimer kodu	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol))		
			288 K	308 K	318 K
VSA5	9.72	0.067	-9.58	-10.92	-11.59
VSA10	9.45	0.070	-10.71	-12.11	-12.81
VSA20	15.45	0.087	-9.61	-11.35	-12.22

Tablo 4.9'dan görüleceği gibi, ΔS° değerinin sıfırdan büyük olması Cs^+ iyonu adsorpsiyonu sonrası P(AA-ko-VSA) kopolimerinin düzensizliğinin arttığını göstermektedir. ΔH° değerlerinin üç polimer için de pozitif çıkması adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir. ΔG° değerleri polimer bileşimi ile değişmez iken, sıcaklık arttıkça az da olsa azalmaktadır. ΔG° değerinin negatif olması adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden gerçekteştiğini göstermektedir (A.A.Zaki ve diğ., 2012).



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

P(AA-ko-VSA) kopolimerleri, AA ve VSA monomerlerinin, NMBA çapraz bağlayıcısı varlığında, APS başlatıcısı ile sulu çözeltide ve 25 °C’de polimerizasyonu ile sentez edilmiştir. Bu kopolimerlerin sentezinde başlangıç besleme bileşimindeki VSA monomeri miktarı başlangıç monomer miktarının molce %5-20’si arasında değiştirilerek kopolimerde –COOH gruplarından başka –SO₃Na grubu varlığı ve miktarının Cs⁺ iyonu adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. P(AA-ko-VSA) kopolimerlerinde, besleme bileşimi veya kopolimerdeki akrilik asit miktarının artması ile jel renginin opak hale geldiği, bir başka deyişle mikroheterojenitenin olduğu tespit edilmiştir. Molce % 2 oranında başlatıcı (APS) kullanılarak hazırlanan jellerin molce %4 APS kullanılan jellere göre daha yumuşak ve mekanik dayanımlarının düşük olduğu görülmüştür.

P(AA-ko-VSA) kopolimerleri üzerinde Cs⁺ adsorpsiyonunda, adsorban miktarının artması ile adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarının (q_e) bekleneceği gibi arttığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon için optimum temas süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. 120. dakikadan daha fazla çalkalamanın, adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (q_e) değiştirmediği gözlenmiştir. Başlangıç sezyum (I) iyonu konsantrasyonunun etkisini incelemek için 3.80.10⁻⁴, 7.50.10⁻⁴, 1.50.10⁻³, 2.25.10⁻³, 3.00.10⁻³, 4.50.10⁻³ ve 6.00.10⁻³ M konsantrasyonundaki CsCl çözeltileri kullanılmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 3.10⁻³ M CsCl çözeltisi ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde elde edildiği görülmüştür. P(AA-ko-VSA) kopolimerlerinin sezyum iyonu adsorblama kapasitesinin kopolimerdeki sodyumvinilsülfonat miktarının artması ile arttığı ve maksimum q_e değerinin VSA kopolimeri için 1.97.10⁻⁴ molCs⁺/g polimer olduğu tespit edilmiştir.

Adsorban miktarının adsorpsiyon reaksiyonu üzerine etkisini incelemek için 10 mL 3.10⁻³ M Cs(I) başlangıç konsantrasyonundaki çözelti ile 0.025, 0.05, 0.10, 0.15 ve 0.20 g polimer kullanılarak yapılan adsorpsiyon denemelerinde dağılım katsayısı K_d’nin adsorban miktarının artması ile azaldığı belirlenmiştir. K_d değerinin V/m oranının artışı ile arttığı gözlenmiştir.

P(AA-ko-VSA) polimeri üzerinde Cs⁺ iyonu adsorpsiyonunda pH’ın etkisinin incelendiği denemelerde, pH’ın 6’ya kadar artışı ile q_e değerinin hızlı bir şekilde arttığı, pH=6’ dan sonra bu artışın yavaşladığı görülmüştür. AA-VSA kopolimerlerinin adsorpsiyon kapasitesinin pH ile artması, P(AA-ko-VSA) kopolimerindeki –COOH askı gruplarının –COONa gruplarına

dönüşmesi ve bunun da bu grupların iyonizasyonunun tam olmasını sağlaması ve bu şekilde Cs^+ iyon ile $-\text{COO}^-$ grupları arasındaki iyon değişiminin artmasına atfedilebilir.

Cs^+ adsorpsiyonunda VSA5, VSA10 ve VSA20 kodlu P(AA-ko-VSA) kopolimerlerinin izoterm davranışları incelenerek 208, 308 ve 318 K'deki adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin –Radushkevich izotermlerine uygulanmış ve adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon verileri Freundlich izotermine uygulandığında, yüzeyin heterojenliği hakkında bilgi veren n değerleri VSA5, VSA 10 ve VSA 20 kopolimerleri için sırasıyla 288K'de 0.69, 0.78, 0.82 ; 308 K'de 1.05 ,1.07, 0.83 ;318K 'de 0.89 , 0.84, 0.89 olarak bulunmuştur. 0 ve 1 arasındaki n değeri, yüzeyin heterojen olduğunu ifade etmektedir. n değerinin kopolimerdeki sodyum vinilsülfonat miktarının artması ile artması, vinilsülfonat miktarının artmasının yüzeyin heterojenliğini arttırdığı sonucuna varılabilir.

VSA 20, VSA 10 ve VSA5 kopolimerleri ile 288, 308 ve 318 K'de Cs^+ adsorpsiyonu verilerinin D-R izotermine uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon enerjisinin her üç polimer için yaklaşık 8 kJmol^{-1} olarak bulunması, adsorpsiyonun iyon değişimi mekanizması ile gerçekleşen kimyasal adsorpsiyon olduğunu ifade etmektedir (NG ve diğ., 2003, Keçeli ,2004, Hasany ve diğ., 1996, Benhammua ve diğ., 2005, Sheha ,2007).

Cs^+ iyonunun P(AA-ko-VSA) kopolimerleri ile adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde gerek R^2 değerlerinin 1'e yakın olması, gerekse teorik ve deneysel q_e değerlerinin birbirine yakın oluşu nedeniyle ikinci mertebeden reaksiyon kinetiğine uyduğu tespit edilmiştir. VSA5, VSA 10 ve VSA20 kopolimerlerinde VSA ünitesi miktarının artması ile adsorpsiyon hız sabitinde (k) hafif artış gözlenmiş olması, VSA monomerinin adsorpsiyon ortamında pH'a bağlı iyonizasyon sergileyen $-\text{COOH}$ grupları ile kıyaslandığında tamamen iyonize halde olması ve bu nedenle iyon değişimi reaksiyonunun daha kolay gerçekleşmesine atfedilebilir.

P(AA-ko-VSA) kopolimerleri ile Cs^+ iyonu adsorpsiyonunun endotermik ve ΔH° değerlerinin VSA 5, VSA10 ve VSA20 kopolimerleri için sırasıyla, 9.72, 9.45 ve 15.45 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Negatif olan ΔG° değerlerinden P(AA-ko-VSA) ile Cs^+ adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiği ve Cs^+ adsorpsiyonu sonrasında P(AA-ko-VSA)- Cs^+ sisteminin düzensizliğinde artış olduğu ve ΔS° değerlerinin, VSA 5, VSA10 ve VSA20 kopolimerleri için sırasıyla 0.067, 0.070 ve 0.087 kJ/mol.K olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- A.A.Zaki., T.El-Zakla, M.Abed El Geleel .(2012).*Modelling kinetics and thermodynamics of Cs⁺ and Eu³⁺removal from waste solutions using modified cellulose acetate membranes. Journal of Membrane Science 401-402(2012)1-12*
- Akkaya, H. (2015). *Hidrojel kullanılarak gümüşün geri kazanımı ve adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi* .Yalova Üniversitesi.
- Akkıncı, M.(2016). *İkili boyar madde karışımlarının manyetik nanopartikül üzerinde adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiğinin incelenmesi* .[Yüksek Lisans tezi]. İstanbul Üniversitesi.
- Akyıldız, F.(2014). *İnvertazın Çapraz Bağlı poli(akrilamid/vinilsülfonikasit) kopolimerlerine immobilizasyonu*, Yüksek Lisans tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Biyokimya Anabilimdalı.
- Altun, G., Kilisoğlu,A.,(2003) *Adsorption behaviour of cesium on montmorillonite –type clay in the presence of potassium ions.*,Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry ,Vol.258, No:3 (2003)605-611
- Annadura, G., Ling, L.Y., Lee, J.F.(2008). *Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm. kinetic and thermodynamic analysis, Journal of Hazardous Materials, 152(1):337-346.*
- Başçetin, E., Haznedaroğlu, H., Erkol, A.,(2003) *The adsorption behavior of cesium on silica gel* , Pergamon, 5-9.
- Bayülken ,S., Başçetin ,E., Güçlü, K., Apak ,R.(2011).*Investigation and modelling of sezium (I) adsorption by Turkish clays :Bentonite, Zeolite , Sepiolite, and Kaolinite, 30:,70-809*
- Benhammoua ,A., Yaacoubi,A., Nibou ,L., Tanouti , B.(2005).*J.Colloid Interf.Sci.282 (2005)320*
- Benjamin , M., K.F.Hayes,J.O .Leckie, *J. Water Poll.Control .54Fed(11)(1982)1472*
- Bessbousse, H., Rhlalou ,T., Verchere , J.-F., Lebrun .(2008).*L.J.Membr.Sci.2008,307,249*
- Bilgiç, Ö., (2013).*Akrilik asit fonksiyonel grupları içeren çapraz bağlı kopolimer kullanarak sulu çözeltilerden Sr(II) uzaklaştırılması*. [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Üniversitesi

Boztepe (2010). *Çapraz bağlı anyonik poliakrilamit hidrojellerinin sentezi, karakterizasyonu ve boyar madde ile etkilesimlerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Cardenas, G, Munoz, C., Carbacho,H. (2000). *Thermal properties and TGA-FTIR studies of polyacrylic and polymethacrylic acid doped with metal clusters..European Polymer Journal* 36(2000) 1097-1099

Chegrouche ,S., Mellah, A., Barkat,M .(2009). *Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon : kinetic and thermodynamic studies..Elsevier* ,235(2009)306-318.

Chiu, C-Y., LA, S-Y., LIN, Y-M., Chiang, H-C. (1999). *Distribution of radionuclide ^{137}Cs in the soils of a wet mountainous forest in Taiwan*, *Applied Radiation and Isotopes*, 50, 1097-1103.

Cornell, R.M.,(1993) *J.Radiat .Nucl.Chem.*, 171. 483.

El-Hag ,A., ,El-Rehim, H.A, El-Sayed, A. (2006) *Synthesis and Electrical response of acrylic acid/vinyl sulfonic acid hydrogels prepared by γ -irradiation*, *Radiation Physics and Chemistry* 75(2006) 1041-1046.

Fırlak, M. (2008). *2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit bazlı hidrojellerle ağır metallerin adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi

Gazi M. (2007,Eylül). *Yeni multi-hidroksi fonksiyonlu polimerlerin sentezi ve seçimli bor bağlayıcı olarak kullanılması*. İstanbul Teknik Üniversitesi. [Doktora tezi] .□

Güçlü,K., Apak,R., Tütem,E., Atun,G. (2003) *.Determination and preconcentration of natural and radio-cesium from aqueous solution. J Radioanal Nucl Chemistry, Vol.259.No.2(2004)209-211.*

Hasany , S., Chaudhary , M. (1996) *Appl.Radiat .Isotopes* 47(1996). 467.

Ho ,Y.S. *Water Res*2003,37,2323

Hakkine U.L., Lakenen E.(1973) *The adsorption and Extraction of ^{90}Sr and ^{137}Cs in Finnish Soils.OPEC sym.IAEA-SM-175(37)250-258.*

Husein ,D.Z, Abdelkreem, M. (2012). *Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto orange peel : isotherms, kinetics and thermodynamic studies.Ejer..1(1):42-62.*

- Hussain ,T., Ansari,M., Ranjha,N.(2013).*Chemically Cross-Linked Poly(acrylic-co-vinylsulfonic) Acid Hydrogel for the Delivery of Isosorbide Mononitrate, HindawiPublishingCorporation.TheScientificWorldJournal.Volume2013,ArticleID340737,9.*
- Ho,Y., McKay, G.(1999). *Process Biochem.*34(1999)451.
- Kadirvelu ,K.; Faur-Brasquet,C.; Le Cloirec , P.(2000).*Removal of Cu(II),Pb(II) , and Ni(II) by adsorption onto activated carbon cloths.Lanmuir,16:8404 .*
- Khandaker, S., Tayohara, Y., Kamida, S., Kuba, T.(2018). *Adsorptive removal of cesium from aqueous solution using oxidized bamboo charcoal. Water Resources and Industry*19(2018) 35-46.
- Keçeli, G.(2004). *Sezyum ve Stronsiyum İyonlarının Toprak Fraksiyonlari üzerine adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği [Doktora Tezi]. İstanbul Üniversitesi.*
- Kırboğa S., Öner, M.(2010). *The role of vinyl sulfonic acid homopolymer in calcium oxalate crystallization , Colloids and surfaces B:Bioninterfaces* 78(2010) 357-365.
- Kim, S., Kim, H., Park, S., Kim ,S.(2004). *Shape change characteristics of polymer hydrogel based on polyacrylic acid/poly(vinyl sulfonic acid) in electric fields, Sensors and Actuators A* 115 (2004) 146–150
- Korkmaz, Ö. (2014).*Merkaptosüksiniasit-Ce(IV) başlatıcılı sentezlenen iyonik hidrojeller ile sulu çözeltiden Cu(II) uzaklaştırılması, Yüksek Lisans tezi.İstanbul Üniversitesi*
- Lagergren, S., (1898).*About the theory of so-called adsorption of soluble substance, Handlingar, 24, 1-39.*
- Xiaojing L., Jinling Wua., Jianlong W.(2018) *Removal of Cs(I) from simulated radioactive wastewater by three forward osmosis membranes.Chemical Engineering Journal, 344(2018)353-362.*
- Mebarkia, S., Vipulanandan, C.(1995). *Mechanical Properties and Water Diffusion in Polyester Polymer Concrete, Journal of Engineering Mechanics,* 121(12) 1359-1365.
- NG, J.C.Y., Cheung, W.H., Mckay, G.(2003) *Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan, Chemosphere, 52:1021-1030*

- O'Connel,D., Birkinshaw, C., O' Dwyer,T. (2006) *Chelating Cellulose Adsorbent for the Removal of Cu(II) from Aqueous Solutions...*Journal of Applied Polymer Science ,Vol .99,2888-2897(2006)
- Özeroğlu . , Metin., 2012. Adsorption of uranium ions by crosslinked polyester resin functionalized with acrylic acid from aqueous solutions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 292(2). 923-935
- Özeroğlu, C., Keçeli, G.(2011).*Investigation of Cs(I) adsorption on densely crosslinked poly(sodium methacrylate) from aqueous solutions*, *J Radioanal Nucl Chem.*, 289(2):577-586
- Parıl, A.(2002). *Stiren-Metilmetakrilat serbest radikal kopolimerizasyonunda monomer reaktivlik oranlarının UV izleme yöntemi ile belirlenmesi*. Yüksek Lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi
- Park, H.(2002). *Superporous hydrogels for pharmaceutical and other applications*, *Drug Delivery Technology*, 2: 38-44.
- Gürses, A. Polimerlerin sentezi. www.atauni.edu.tr>ahmetgurses. Alıntı tarihi:2 Nisan 2018.
- Reed B.E ., Cline S.R.(1994).*Retention and Release of Lead by a very fine sandy Loam.I.Isoterm Modelling ,Seperation Science and Technology Vol122,1529-1551.*
- Reddy , P.R.S ., Agathian,G., Kumar, A. (2005).*Preparation of strong acid cation-exchange membrane using radiation –induced graft polymerisation. Radiation Physics and Chemistry* 73(2005)169-174
- Rivas, B., SegueE, G. (1999). *Poly(acrylic acid-co-maleic acid)–metal complexes with copper(II), cobalt(II), and nickel(II) Synthesis, characterization and structure of its metal chelates*, *Polyhedron* 18 (1999) 2511–2518.
- Sand, A., Yadav, M., Behari ,K.(2010).*Preparation and characterization of modified sodium carboxymethylcellulose via free radical graft copolimerization of vinyl sulfonic acid in aqueous media,, Carbohydrate polymers* 81(2010) 97-103.
- Seven ,F., Sahiner, N.(2013). *Poly (acryamide-co-VSA) hydrogel templates for Co and Ni metal nanoparticle preparation and their use in hydrogen production*, *International Journal of hydrogen energy* 38(2013) 777-784.

Sheha,R. (2007). *E.Equilibrium isotherm modelling of cesium adsorption onto magnetic materials. Metwally.journal hazardous 143(2007)354-036130.* Sarıkaya, Y.,(2006). *Fizikokimya.* Gazi Kitabevi, Ankara, 633, 637 (2006).

Sezyum nedir? . www.makaleler.com. Alıntı tarihi:5 Nisan 2018.

Stuart ,B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications; JohnWILEY and Sons:Ltd.*

Taty –Costades ,V., Faudest ,H., Porte,C. (2003).*J.Hazard.Mater,B105(2003)121.*

Tel, H., Altaş,Y. , Eraf M., Sert Ş., Çetinkaya B., İnan S. (2009). *Sol-Jel Yöntemi ile Sentezlenmiş Zirkonyum Bazlı karışık oksit küreciklerinin nükleer atık yönteminde kullanılabilirliği.* Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü 35100 Bornova-İzmir X. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi, 6-9 Ekim2009,493-502.

Torab M. , Haemi, A., Ghassabzadeh, H., Ghannadimaragheh, M.(2011). *Removal of strontium and barium from aqueous solutions by adsorption onto expanded perlite. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 89(5): 1247-1254.*

Ulaş, A. (2013). *Kadmiyum ve Kurşunun katı faz örgütlenmesi ile zenginleştirilmesi için yöntem geliştirilmesi,* Adsorpsiyon Kinetiği ve Termodinamiğinin İncelenmesi ,Gazi Üniversitesi.

Vassileva,P., Datcheva,A., Uzunov, I., Uzunova,S. (2013).*Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions Using Pyrolyzed Rice Husks : Adsorption Kinetics and Equilibria .Chem.Eng.Comm.200:15*

Xing, B., McGill ,W.B., Dubas ,M.J. *Environ Sci Technol 1994,28,466.*

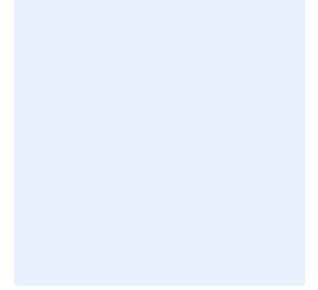
Yadav ,A. Sivastav,A., Verma ,S., Be-Ehari,K. (2013). *Graft (partially carboxymethylated quar gum-g-poly vinyl sulfonic acid)copolymer from synthesis to applications, Carbohydrate polymers 97 (2003) 597-603.*

Yakar, A. (2014). *Synthesis of Poly (N-methylol Metacrylamide /Vinyl Sulfonic Acid Hyrogels for Heavy Metal Ion Removal. Bull Korean Chem. Soc.2014,Vol.35,No.10 3064*

Zhong, L., Peng, X., Song, L., Yang, D., Cao ,X., Sun,R. (2013). *Adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ from Aqueous Solution by Arabioxylan Hyrogel: Equilibrium, Kinetic, Competitive Adsorption. Separation Science and Technology, 48:*

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Şerife GÜNEŞ
Doğum Yeri	Üsküdar
Doğum Tarihi	29.10.1986
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniveritesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya
Mezuniyet Yılı	Tarih girmek için tıklayın veya dokununuz.

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği
Programı	Kimyasal Teknolojiler

Doktora	
Üniversite	
Enstitü Adı	
Programı	Program Adı

Makale ve Bildiriler	