

**AMİDOKSİM FONKSİYONEL GRUBU İÇEREN PAMUK
KUMAŞLARIN AŞI POLİMERİZASYONU İLE
HAZIRLANMASI**

**PREPARATION OF COTTON FABRIC CONTAINING
AMIDOXIME FUNCTIONAL GROUP BY GRAFT
POLYMERIZATION**

MERVE KUMAN

PROF. DR. PINAR AKKAŞ KAVAKLI

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

Merve KUMAN'ın hazırladığı “Amidoksim Fonksiyonel Grubu İçeren Pamuk Kumaşların Aşı Polimerizasyonu ile Hazırlanması” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. TUNCER ÇAYKARA
Başkan

Prof. Dr. PINAR AKKAŞ KAVAKLI
Danışman

Prof. Dr. DİLEK ŞOLPAN ÖZBAY
Üye

Prof. Dr. BEKİR SALİH
Üye

Doç. Dr. MURAT BARS BAY
Üye

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- Tezimin/Raporumun 02.02.2021 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.

- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi

17/01/2018



MERVE KUMAN



Canım BABAM'a..

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere ve normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum tüm eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı beyan ederim.

17/01/2018

MERVE KUMAN

ÖZET

AMİDOKSİM FONKSİYONEL GRUBU İÇEREN PAMUK KUMAŞLARIN AŞI POLİMERİZASYONU İLE HAZIRLANMASI

Merve KUMAN

Yüksek Lisans, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. PINAR AKKAS KAVAKLI

Ocak 2018, 82 sayfa

Bu tez çalışmasında, deniz suyunda eser miktarda bulunan uranyum iyonlarının geri kazanımında kullanılacak, amidoksim grubu içeren aşılansız dokumasız pamuk kumaşlar, plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu yöntemi kullanılarak akrilonitril (AN) aşılansız ile hazırlanmıştır. Aşı polimerizasyonunu gerçekleştirebilmek amacıyla optimum plazma muamele koşullarının belirlenmesi için uygulanan güç ve plazma muamele süresi gibi farklı parametrelerle çalışılmıştır. Plazma işleminde üç ayrı güç (60, 80 ve 100 watt) ve üç farklı muamele süresi (3, 5 ve 10 dk) uygulanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Dokumasız pamuk kumaşlara akrilonitril aşılansız amacıyla optimum plazma muamele işlem koşulları, 0.2 mbar basınç, 100 watt güç, 10 dk muamele süresi ve Ar-plazma olarak belirlenmiştir.

Aşılama derecesini arttırmak için plazma ile muamele edilmiş dokumasız pamuk kumaşların AN ile aşılansız farklı reaksiyon sıcaklıklarında (40, 60 ve 70°C) ve farklı derişimlerde %10(w/w), %30(w/w), %50(w/w) ve %70(w/w), hazırlanan emülsiyon çözeltileri 24 saat aşılama sürelerinde gerçekleştirilmiştir. 24 saat aşılama süresi sonunda elde edilen sonuçlarda, %10 (w/w) derişimde hazırlanan AN emülsiyon çözeltilerinden düşük oranda aşılansız gözlemlenirken, %50 ve %70 (w/w) derişimlerde hazırlanan AN çözeltilerinde homopolimer oluşumu gözlemlenmiştir. Yapılan tüm denemeler sonucunda optimum aşılama koşulları

%30 (w/w) AN derişimi, %0,5 Tween 20, 60°C reaksiyon sıcaklığı ve 24 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.

Uranyum iyonlarına seçici adsorbent malzeme hazırlanması amacı ile, optimum şartlarda elde edilen AN aşılınmış dokumasız pamuk kumaş yapısında bulunan nitril grupları, hidroksilamin ile modifiye edilerek amidoksim gruplarına dönüştürülmüştür. Modifikasyon işlemi sonucu AO dönüşümü 10,48 mmol/g aşılı kumaş olarak hesaplanmıştır.

AO grubu içeren modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş adsorbentin U(VI) iyonları adsorpsiyonu için pH, adsorpsiyon kinetiği ve başlangıç derişimi etkisi çalışılmıştır. Optimum pH 6.00 ortamında U(VI) iyonu adsorpsiyonunun 90 dakikada dengeye geldiğini ve 250 ppm U(VI) çözeltisinden adsorplanan miktarın 530,46 mg U(VI)/g adsorbent olduğu bulunmuştur. Uranil iyonlarını adsorplamış dokumasız pamuk kumaşların desorpsiyon çalışması %3 HNO₃ ile gerçekleştirilmiş ve U(VI) iyonlarını yaklaşık %100'ü desorbe edilmiştir. Tekrar kullanılabilirlik çalışmaları sonucunda U(VI) iyonları adsorpsiyonunun beş adsorpsiyon desorpsiyon döngüsü boyunca korunduğu gözlenmiştir. Ayrıca 10 mL deniz suyu ile adsorpsiyon çalışması yapılmış ve 24 saat sonunda adsorpsiyon miktarı 0,17 mg U(VI)/g adsorbent olarak tespit edilmiştir.

Dokumasız pamuk kumaş, AN aşılınmış, AO grubu modifiye edilmiş ve U(VI) iyonu adsorplamış dokumasız pamuk kumaşların kimyasal yapıları, yüzey morfolojileri ve termal özellikleri, FTIR, XPS, SEM, EDX ve TGA teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dokumasız pamuk kumaş, Plazma, Aşı polimerizasyonu, Amidoksim, Uranyum.

ABSTRACT

PREPARATION OF COTTON FABRIC CONTAINING AMIDOXIME FUNCTIONAL GROUP BY GRAFT POLYMERIZATION

MERVE KUMAN

**Master of Science, Department of Polymer Science and
Technology**

Supervisor: Prof. Dr. PINAR AKKAŞ KAVAKLI

January 2018, 82 pages

In this thesis, amidoxime group containing nonwoven cotton fabrics were prepared by grafting with acrylonitrile (AN) using plasma-induced graft polymerization method for the recovery of uranium ions in trace amounts from seawater. Different parameters such as power applied and plasma treatment time were studied to determine optimum plasma treatment conditions in order to perform graft polymerization. The experiments were carried out by applying three different plasma powers (60, 80 and 100 watts) and three different treatment periods (3, 5 and 10 min) in the plasma process. The optimum plasma treatment conditions for the grafting of acrylonitrile onto the nonwoven cotton fabrics were determined as 0.2 mbar pressure, 100 watts of power and 10 min of treatment time in Ar-plasma.

Grafting of AN onto nonwoven cotton fabrics by using plasma-induced graft polymerization were carried out in emulsion solutions at different reaction temperatures (40, 60 and 70°C) and different concentrations (10% (w/w), 30% (w/w), 50% (w/w) and 70% (w/w)) for 24 h to increase the degree of grafting of AN.

Homopolymer formation was observed in 50% and 70% (w/w) AN solutions while the grafting formation was not observed in 10% (w / w) AN emulsion solution within 24 hour. The optimum grafting conditions were determined as 30% (w/w) AN concentration, 0.5% Tween 20, 60 °C reaction temperature and 24 hour reaction time. For the preparation of uranyl ion selective adsorbent, the nitrile groups in the AN grafted nonwoven cotton fabric was converted to amidoxime groups by using hydroxylamine. The AO conversion amount was calculated to be 10.48 mmol/g cotton. AO group containing nonwoven cotton fabric was used for the adsorption of U(VI) from aqueous solutions by studying the effect of pH, adsorption kinetics and initial concentration U (VI). It was found that the adsorption of U (VI) ion reached to equilibrium at 90 minutes and the amount of adsorption from a 250 ppm U (VI) solution was determined to be 530,46 mg U (VI)/g adsorbent at pH 6.00. Desorption of uranyl ions from nonwoven cotton fabrics was performed by using 3% HNO₃ and nearly 100% of U (VI) ions were desorbed. Five adsorption desorption cycles were obtained as a result of reusability studies. The adsorption amount was determined as 0,17 mg (VI)/g adsorbent from 10 mL of seawater for 24 hours. The chemical structures, surface morphology and thermal properties of nonwoven cotton fabric, AN grafted, AO group modified and U (VI) adsorbed nonwoven cotton fabrics were characterized by using FTIR, XPS, SEM, EDX and TGA techniques.

Keywords: Nonwoven cotton fabric, Plasma, Graft Polymerization, Amidoxime, Uranium.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında beni yönlendiren, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen, her koşulda bana yol gösterip destek olan tez danışmanım, kıymetli hocam **Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI**'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Değerli hocam **Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI**'ya çalışmalarım boyunca yaptığı yardımlar, paylaştığı bilgiler ve gösterdiği ilgi için teşekkür ederim.

Saygıdeğer hocalarım **Prof. Dr. Olgun GÜVEN** ve **Prof. Dr. Murat ŞEN**'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

TGA çalışmaları sırasında değerli vaktini ayırarak yardımcı olan saygıdeğer hocam **Arş. Gör. Tahsin ÇAĞLAYAN**'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi yardımını esirgemeyen değerli arkadaşlarım özellikle **Serhad TİLKİ**'ye, **Serdar KORPAYEV**'e, **Fulya ÖZMEN**'e, **Burcu OKYAY**'a, **Gökalp ÖZTÜRK**'e, **Can KARABULUT**'a ve **Davut AKSÜT**'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi destekleri ile yanımda olan **Levent KARACASULU**'ya, **Yeşim YAVAŞLAR**'a ve **Günsel GEZMİŞ**'e teşekkür ederim.

Her zaman her koşulda yanımda olan, desteğini hiç esirgemeyen canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. URANYUM	7
2.1 URANYUM GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ	9
2.1.1 Çözücü Ekstraksiyonu.....	9
2.1.2 Elektrokimyasal İndirgeme	9
2.1.3 İyon Değişimi.....	9
2.1.4 Adsorpsiyon.....	10
2.1.4.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	11
2.1.4.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	11
3. ADSORBENT MALZEMELER.....	12
3.1 Selüloz.....	12
3.2 Pamuk	13
3.3 Nanolif	13
3.4 Dokumasız Pamuk Kumaş	14
4. YÜZEY MODİFİKASYON TEKNİKLERİ	15
4.1 Çapraz Bağlama.....	15

4.2 Harmanlama (Blend)	16
4.3 Kompozit Oluşumu	16
4.4 Aşılama	17
5. AŞILAMA TEKNİKLERİ	18
5.1 Kimyasal Yolla Aşılama	18
5.1.1 Redoks Başlatıcılar	18
5.1.1.1 Fenton Reaktifleri (Fe(II)/H ₂ O ₂)	18
5.1.1.2 Fe(II) / Persülfat	19
5.1.1.3 Persülfat ve İndirgeyici Ajantı	19
5.1.1.4 Fe(II) ve Hidroperoksit	20
5.1.1.5 Direk Oksidasyon	20
5.2 Fotoışınlama ile Aşılama	20
5.3 Enzimatik Aşılama	21
5.4 Radyasyon ile Aşılama	21
5.4.1 Ön Işınlama ile Aşılama	22
5.4.2 Birlikte Işınlama ile Aşılama	23
5.4.3 Peroksidasyon ile Başlatılan Aşılama	23
5.5 PLAZMA	24
5.5.1 Yüksek Sıcaklık Plazması	24
5.5.2 Düşük Sıcaklık Plazması	24
5.5.3 Plazma ile Yüzey Modifikasyonu	25
5.5.4 Plazma Radyasyonu ile Aşılama	27
5.5.5 Plazma Parametreleri	27
6. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	29

6.1 Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi.....	29
6.2 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi.....	30
6.3 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	30
6.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	31
6.5 Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi (EDX).....	32
6.6 İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS)	33
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
7.1 Kullanılan Kimyasallar	35
7.2 Dokumasız Pamuk Kumaş Yüzeyine Plazma Tekniği ile Akrilonitril Aşıl原因mış Kumaşların Hazırlanması	37
7.3 Aşıl原因mış Kumaşların Hidroksilamin Hidroklorür ile Modifikasyonu	38
7.4 Uranyum Örneklerinin Hazırlanması	39
7.5 AO Grubu İçeren Dokumasız Pamuk Kumaşların U(VI) Adsorpsiyonu	39
7.5.1 U (VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi.....	39
7.5.2 U (VI) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği.....	39
7.5.3 U (VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	40
7.5.4 U (VI) İyonlarının Desorpsiyon Çalışmaları	40
7.6 ICP-MS ile Uranyum Analizi	40
7.7 Modifiye Edilmiş Dokumasız Pamuk Kumaş Adsorbentin Karakterizasyonu..	41
7.7.1 FTIR	41
7.7.2 XPS	41
7.7.3 TGA.....	41
7.7.4 SEM ve EDX	41
8. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	42

8.1 Dokumasız Pamuk Kumaş Yüzeyine Plazma ile Başlatılan Aşı Polimerizasyonu Kullanılarak AN Aşılması	42
8.2 AO Grubu İçeren Dokumasız Pamuk Kumaşların Hazırlanması	45
8.3 Amidoksim Grubu İçeren Dokumasız Pamuk Kumaşların U(VI) Adsorpsiyonu	46
8.3.1 U(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH Etkisi.....	47
8.3.2 U(VI) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi.....	47
8.3.3 U(VI) İyonlarının Derişim Etkisi.....	50
8.3.4 U(VI) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi.....	51
8.3.5 U(VI) İyonlarının Desorpsiyon Çalışması.....	53
8.3.6 U(VI) İyonu Adsorpsiyonunun Tekrarlanabilirliğinin Tayini	54
8.3.7 Deniz Suyu Uygulaması	54
8.3.8 Çoklu Element Adsorpsiyonu	56
8.4 Karakterizasyon Çalışmaları.....	58
8.4.1 FTIR Analizleri	58
8.4.2 XPS Analizleri.....	61
8.4.3 TGA Analizleri	64
8.4.4 SEM Analizleri	69
8.4.5 EDX Analizleri	72
9. SONUÇLAR	76
KAYNAKLAR.....	78
ÖZGEÇMİŞ	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Dünya uranyum rezervlerinin yüzde dağılımı-WNA (2013).....	1
Şekil 2.1. Akrilonitril molekül yapısı.	8
Şekil 2.2. Nitril grubunun amidoksimine dönüşümü.....	8
Şekil 2.3 Periyodik tabloda yer alan aktinitler.	9
Şekil 3.1. β -(1-4)-glikozid konfigürasyonu selüloz zinciri.	12
Şekil 3.2. Adsorbent olarak kullanılan polimerik nanolif.....	14
Şekil 4.1. Moleküller arası(I) ve molekül içi (II) çapraz bağlanma.....	16
Şekil 4.2. Yüzeğe aşılama (A) ve yüzeyden aşılama (B) tekniklerinin şematik gösterimi.....	17
Şekil 5.1. Fenton reaktifleri ile aşı polimerizasyonu, (I-H) polimer ve (M) monomer.	18
Şekil 5.2. Persülfat ve Fe(II) ile aşı polimerizasyonu, (I-H) polimer ve (M) monomer.	19
Şekil 5.3. Persülfat ve indirgeyici ajanı ile aşı polimerizasyonu, (I-H) polimer ve (M) monomer.	19
Şekil 5.4. Fe(II) ve Hidroperoksit ile aşı polimerizasyonu.	20
Şekil 5.5. Şelat oluşumu ve aşı polimerizasyon şeması.	20
Şekil 5.6. Fotoışınlatma ile aşı polimerizasyonu; foto aktif grup (Y) ve monomer (M).	21
Şekil 5.7. Gama kaynağının malzeme üzerindeki giriciliğinin şematik gösterimi. .	22
Şekil 5.8. Ön ışınlatma ile aşılamanın şematik gösterimi, (I-H) polimer ve (M) monomer.	22

Şekil 5.9. Birlikte ışınlama ile aşılamanın şematik gösterimi, (I-H) polimer ve (M) monomer.	23
Şekil 5.10. İstenmeyen reaksiyon ile yan ürün oluşumu, (M _n) homopolimer.....	23
Şekil 5.11. Peroksidasyon ile aşılamanın şematik gösterimi, (-OOH, -OO-I) peroksi ürünleri.	23
Şekil 5.12. Plazma ile yüzey modifikasyon işleminin endüstriyel kullanım alanları.	26
Şekil 5.13. Ön ışınlama ile aşılamanın akış şeması.	27
Şekil 5.14. Modifiye edilmiş yüzeyin özelliklerini belirleyen plazma parametreleri.	28
Şekil 6.1. Farklı bağların dalga boyu, dalga sayısı ve gerçirgenlik bilgileri.	29
Şekil 6.2. TGA cihazının şematik gösterimi.	31
Şekil 6.3. Elektron numune etkileşimi.....	32
Şekil 6.4. X-ışını oluşumu.....	33
Şekil 6.5. ICP-MS şematik gösterimi.	34
Şekil 7.1. Plazma tekniği kullanılarak AN aşılansız dokumasız pamuk kumaşın HA ile modifiye edilmesinin şematik gösterimi.....	37
Şekil 8.1.Farklı sürelerde Ar-Plazma ile işlem görmüş dokumasız pamuk kumaş yüzeyine AN aşılansması.	43
Şekil 8.2. Farklı sürelerde Ar-Plazma ile işlem görmüş dokumasız pamuk kumaş yüzeyine AN aşılansması.	44
Şekil 8.3. Farklı sürelerde Ar-Plazma ile işlem görmüş dokumasız pamuk kumaş yüzeyine AN aşılansması.	44
Şekil 8.4. AN aşılansız kumaşın modifikasyon süresine göre AO dönüşüm grafiği..	46
Şekil 8.5. AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş adsorbentin U(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi.	47

Şekil 8.6. AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş adsorbentin U(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	48
Şekil 8.7. Yalancı birinci derece kinetik grafiği.....	49
Şekil 8.8. Yalancı ikinci derece kinetik grafiği.....	49
Şekil 8.9. AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş adsorbentinin U(VI) adsorpsiyona başlangıç derişiminin etkisi.	50
Şekil 8.10. Freundlich İzoterm grafiği.	52
Şekil 8.11. Langmuir İzoterm grafiği.	52
Şekil 8.12. %3 HNO ₃ çözeltilisinde AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş adsorbent tarafından adsorplanan U(VI) iyonlarının desorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	53
Şekil 8.13. Adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü.	54
Şekil 8.14. AO grubunun deniz suyunda adsorpsiyon seçiciliği grafiği.	56
Şekil 8.15. AO grubunun çoklu iyon ortamında adsorpsiyon seçiciliği grafiği.	57
Şekil 8.16. (A)Dokumasız pamuk kumaş, (B) AN aşılınmış dokumasız pamuk kumaş, (C) AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş, (D) U(VI) adsorplamış dokumasız pamuk kumaşa ait FTIR spektrumları.	59
Şekil 8.17. (A) AN aşılınmış dokumasız pamuk kumaş, AO grupları içeren dokumasız pamuk kumaşa ait FTIR spektrumu (B) 0,5 saat, (C) 1 saat, (D) 1,5 saat ve (E) 2 saat.	60
Şekil 8.18. U(VI) iyonu adsorplamış (A) ve adsorplamamış (B) AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş, A ve B spektrum farkı (C).....	61
Şekil 8.19. (A) Dokumasız pamuk kumaş, (B) AN aşılınmış dokumasız pamuk kumaş, (C) AO modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş ve (D) U(VI) iyonu adsorplamış dokumasız pamuk kumaş ait XPS spektrumları.....	63
Şekil 8.20.A. Dokumasız pamuk kumaşa ait dinamik termogram ve türevi.	65

Şekil 8.20.B. AN aşılınmış dokumasız pamuk kumaşa ait dinamik termogram ve türevi.	66
Şekil 8.20.C. AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaşa ait dinamik termogram ve türevi.	67
Şekil 8.20.D. U(VI) iyonu adsorplamış dokumasız pamuk kumaşa ait dinamik termogram ve türevi.	68
Şekil 8.21. Dört farklı kumaşa ait termogram.....	69
Şekil 8.22.A. Dokumasız pamuk kumaşın 500x ve 1000x'deki SEM görüntüleri. .	70
Şekil 8.22.B. AN aşılınmış dokumasız pamuk kumaşların 500x ve 1000x deki SEM görüntüleri	70
Şekil 8.22.C. AO içeren dokumasız pamuk kumaşların 500x ve 1000x deki SEM görüntüleri.	71
Şekil 8.22.D. U(VI) adsorplamış dokumasız pamuk kumaşların 500x ve 1000x deki SEM görüntüleri.....	71
Şekil 8.23. U(VI) adsorplamış dokumasız pamuk kumaşın SEM-Haritalama görüntüsü.	72
Şekil 8.24.A. Dokumasız pamuk kumaş EDX spektrumu	73
Şekil 8.24.B. AN aşılınmış dokumasız pamuk kumaş EDX spektrumu.	73
Şekil 8.24.C. AO içeren dokumasız pamuk kumaş EDX spektrumu.....	74
Şekil 8.24.D. U(VI) adsorplamış dokumasız pamuk kumaş EDX spektrumu.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

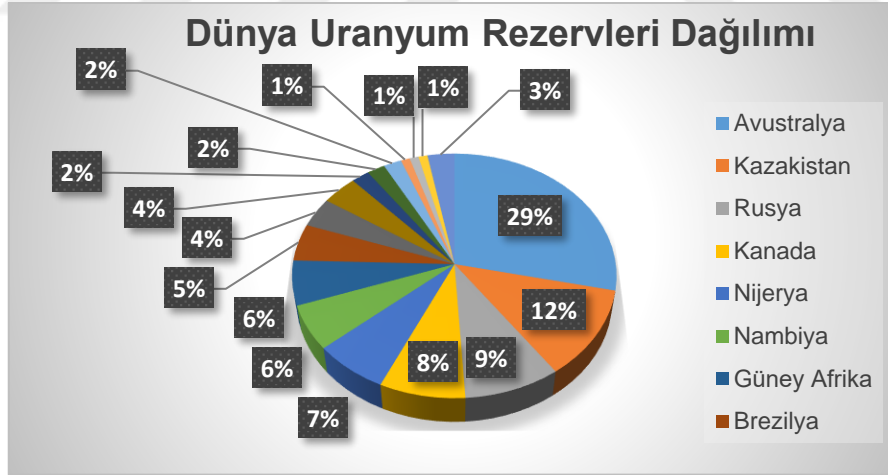
Çizelge 2.1. Deniz suyunun ve tuzlu suyunun önemli katyonlara göre derişim aralığı.	7
Çizelge 6.1. Bazı organik grupların frekans aralıkları.	30
Çizelge 7.1. Kullanılan kimyasallar ve moleküler yapıları.	36
Çizelge 8.1. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerden elde edilen sabitler.	49
Çizelge 8.2. Literatür Karşılaştırması.	51
Çizelge 8.3. Langmuir ve Freundlich sabitleri.	52
Çizelge 8.4. XPS analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi ve bağlanma enerjileri.	64
Çizelge 8.5. EDX analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi.	75

KISALTMALAR

AC	Alternatif akım
DC	Doğru akım
AN	Akrilonitril
HA	Hidroksilamin
AO	Amidoksim
NaOH	Sodyum hidrokfit
Ar	Argon gazı
N₂	Azot gazı
UV	Ultraviyole
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütfe Spektrometresi
TGA	Termogravimetrik Analiz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
EDX	Enerji Dağılımlı X Işınları
TGA	Termogravimetrik Analiz
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütfe Spektrometresi
w/v	Kütfe / Hacim
w/w	Kütfe / Kütfe

1. GİRİŞ

Gelişmiş endüstri ülkelerinde 1973 yılı petrol krizi, enerji krizinin doğmasına ve enerji bilincinin oluşmasına yol açmıştır. Dünya enerji tüketimi nüfus artışına bağlı olarak her yıl katlanarak artmaktadır ve tek bir enerji kaynağına bağlı kalarak bu tüketimi karşılamak olanağı yoktur. Günümüzde enerji üretiminde sera gazı etkileri de dikkate alındığında, gelecekteki enerji talebini karşılamak için nükleer enerji önemli bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Nükleer enerji üretmek için en önemli kaynak uranyumdur ve ileri nükleer teknolojilerinin gelişmesi ile uranyum talebinin artması beklenmektedir. Geleneksel uranyum kaynakları dünya uranyum gereksinimini ancak 1980 yılları sonuna kadar karşılayabilecek düzeyde olduğu düşünülmüştür. Bu durum, dikkatlerin en büyük uranyum birikimine sahip olan deniz suyunda toplanmasına neden olmuştur. Dünya'daki denizlerin uranyum kaynağı olarak geleneksel madenlerden 1000 kat daha zengin olduğu ve yaklaşık 4,5 milyar ton uranyum içerdiği düşünülmektedir. Uranyum deniz suyunda eser miktarda (yaklaşık 3,3 ppb) ve anyonik karbonat kompleksi şeklinde bulunmaktadır. Maden Tetkik Arama verilerine göre ülkemizde Karadeniz'de uranyum miktarının 6 ppb yani yaklaşık dünya denizlerinden iki kat fazla olduğu bilinmektedir [2].



Şekil 1.1. Dünya uranyum rezervlerinin yüzde dağılımı-WNA (2013).

Dünya Nükleer Birliği'nin-WNA (2016) tarafından 2013 yılında yayınlanan verilere göre uranyum madenlerinin ülkeler bazında dağılımı Şekil 1.1'deki gibidir ve toplam kara rezerv miktarı yaklaşık 5 milyon tondur.

Nükleer yakıt olarak bilinen uranyuma duyulan ihtiyacın, nükleer enerji teknolojilerinin gelişmesi ile birlikte artması beklenmektedir. Ayrıca uranyum, seramik malzemelere renk vermek amacıyla seramik üretimi yapan işletmelerde ve uranil tuzu analitik uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Enerji verimliliği açısından incelenecek olursa 1 kilogram uranyumun ortaya çıkardığı enerji 1500 ton kömürün enerjisine eşit olduğu düşünülmektedir.

Türkiye'nin üç tarafı denizlerle çevrili olması ve Karadeniz'in uranyum açısından diğer denizlerimize göre daha zengin olması nedeniyle uranyum geri kazanım yöntemlerine ileriki yıllarda ihtiyaç duyulması beklenmektedir. Bu amaçla kullanılmak üzere ithal edilen malzemelere eklenen vergiler nedeniyle ülke sınırları içerisinde üretilen malzemenin hem daha ekonomik hem de istihdam sağladığı için tercih edilmesi sağlanabilir ve bu tercih geri kazanım teknolojilerinin gelişmesine yardımcı olabilir. Bu nedenden dolayı, uranyum ihtiyacını karşılamak için deniz suyundan uranyum geri kazanım teknikleri gün geçtikte önem kazanmaktadır. Deniz suyundan uranyum geri kazanımı için iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, elektrokimyasal indirgeme ve adsorpsiyon teknikleri yer almaktadır [3]. Bu teknikler arasında adsorpsiyon, uranyum iyonlarının seyreltik halde bulunması, düşük maliyetli olması, enerji gereksiniminin az olması ve basit bir süreç olması nedeni ile daha çok tercih edilmektedir [4].

Pamuk, doğal polimer olan selülozdan oluşan ve biyobozunur, biyoyumlu, hava geçirgenliği olan ve hidrofilitik gibi özelliklere sahip olan bir malzemedir [5]. Yüzeyde yüksek oranda hidroksil grubu bulundurduğu için pamuk amaca uygun olarak fonksiyonel hale getirilebilir ve adsorbent olarak birçok alanda kullanılabilir. Modifiye edilmiş pamuk kumaşlar günlük hayatta ve endüstride filtre, elektromanyetik koruyucu, tavan ve yer döşemesi gibi uygulama alanına sahiptirler [6]. Modifikasyon teknikleri kimyasal reaksiyon, plazma polimerizasyonu, plazma sprey kaplama, alev, korona muamelesi, elektron demetleri, X-ışınları ve γ -ışınlarını içerir. Kullanılan malzemeyi fonksiyonel hale getirmek için plazma muamelesi ile yüzeyde istenilen özellikler kazandırılabilir.

Akrilonitril, modifikasyon amacı ile kullanılan monomerler arasında en önemlilerinden biridir. Dokumasız pamuk kumaş üzerine aşılana akrilonitril, yapısında bulunan reaktif nitril gruplarının reaksiyonu sonucu amidoksim gruplarına dönüşümü sağlanarak fonksiyonellik kazandırılmaktadır. Amidoksim grupları içeren

ve özellikle uranil iyonları ile şelat kompleksleri oluşturan bu tür adsorbentler, deniz suyundan uranyum geri kazanımı için uygun görülmektedir.

Akrilonitril aşılansmış dokumasız pamuk kumaş ile ilgili ulusal ve uluslararası literatürde yapılan detaylı araştırma sonucunda herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu konuda gerçekleştirilmiş olan, farklı gövde polimeri, monomer türleri ve başlatıcılar ile ilgili çalışmalara ait bilgiler aşağıda sunulmuştur.

Das vd. (2008), deniz suyundan uranyum geri kazanımı amaçlanmış ve bunun için başlatıcı olarak elektron demetleri kullanılarak polipropilen dokumasız kumaş yüzeyinde radikaller oluşturulmuştur. Muamele edilmiş dokumasız kumaş akrilonitril grupları ile aşılansmış ve daha sonra hidroksil amin reaksiyonu ile nitril grupları amidoksime dönüştürülmüştür. Aşılansma derecesi hesaplandıktan sonra adsorpsiyon çalışması yapılmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,38g U/g adsorbent olarak elde edilmiştir [7].

Das vd. (2016), tarafından yapılan çalışmada, polietilen fiberi elektron demetleri ile muamele edilerek akrilonitril ile aşılansmıştır. Daha sonra nitril grupları imid dioksim fonksiyonel gruplarına dönüştürülmüştür ve elde edilen malzemenin karakterizasyonu yapılmıştır. Deniz suyundan uranyum geri kazanımı amacına uygun olarak adsorpsiyon çalışması yapılmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 4,48 g U/kg adsorbent olarak bulunmuştur [1].

Choi ve Nho (1999) tarafından, başlatıcı olarak gama ışını kullanılarak polietilen film üzerinde ön ışınlama tekniği ile radikaller oluşturulmuş ve farklı derişim ve çözücülerde, akrilonitril ve farklı monomerler (MA, GMA ve AA) kullanılarak ikili monomer karışımları hazırlanmış ve aşılansmalar gerçekleştirilmiştir. GMA ve AA ortamında akrilonitril komonomerinin aşılansma derecesini arttırdığı belirlenmiştir [8].

Hanh vd. (2015), gövde polimeri olarak kitin kullanmışlar ve gama ışınları ile muamele ederek ön ışınlama tekniği ile radikallerin oluşumunu sağlamışlardır. Radikalik hale gelen kitin, dimetil formamit ile hazırlanan akrilonitril çözeltisi ile muamele edilerek aşılansma gerçekleştirilmiştir. Aşılansma derecesi hesaplandıktan sonra hidroksilamin ile modifikasyon yapılmış ve elde edilen malzemenin karakterizasyonu yapılmıştır. Amaca uygunluğunu test etmek için adsorpsiyon çalışması ile arsenik tutma kapasitesi incelenmiştir ve maksimum kapasite 19,72mg/g adsorbent olarak belirlenmiştir [9].

Liu vd. (2012), gama ışınları ile başlatılan aşılama tekniği kullanarak, polietilen dokumasız kumaş üzerinde ve ön ışınlama ile radikaller oluşturmuşlardır. Akrilonitril emülsiyon çözeltisi Tween 20 yüzey aktif maddesi varlığında ve farklı derişimlerde hazırlanmıştır. Elde edilen radikalik PE dokumasız kumaş farklı reaksiyon sıcaklığına, süresine ve monomer derişimlerine maruz bırakılarak optimum aşılama koşulları tespit edilmiştir. Aşılanmış dokumasız kumaşın aşılama derecesi hesaplanmış ve daha sonra karakterize edilmiştir. Optimum aşılama koşullarını; ışınlama dozu 100 kGy, monomer derişimi 30% (v/v), reaksiyon sıcaklığı 75°C ve süresi 1 saat olarak elde etmişlerdir [10].

Liu vd. (2014), akrilonitril ve akrilik asit (AAc) aşılama istenen PE dokumasız kumaş gama ışınları ile muamele edilerek radikal oluşumu sağlanmıştır. AN emülsiyon çözeltisi hacimce %1 oranında Tween 20 yüzey aktif maddesi varlığında ve AAc ile farklı oranlarda hazırlanmıştır. Optimum aşılama koşullarını belirlemek için ışınlama dozu, monomer derişimi, reaksiyon süresi ve sıcaklığı incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda ışınlama dozu 100 kGy, AN/AAc monomer oranı hacimce 20:1, reaksiyon sıcaklığı 75°C ve süresi 2 saat olarak elde edilmiştir [11].

Zhang vd. (2015), süper hidrofobik pamuk kumaş üretmek için 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetrametilsiklotetrasiloksan monomeri içerisinde bekletilen pamuk kumaş aşılama tekniği ile plazmada muamele edilmiştir. Düşük sıcaklık plazmasında, radyo frekans (RF), aşılama yüzey elde edilmiştir. Elde edilen pamuk kumaşın aşılama derecesi hesaplandıktan sonra kimyasal yapısını ve morfolojisini incelemek için karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Amaca uygun olarak, pamuk kumaşın süper hidrofobik özellik kazandığını gözlemlemek için yüzey temas açısı ölçümü yapılmış ve 150° olarak bulunmuştur. Araştırma grubu, pamuk kumaş ve plazma tekniği ile elde edilen süper hidrofobik malzemenin üretim şeklinin daha ucuz, kolay ve çevreci bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur [12].

Cabrales ve Abidi (2012), pamuk kumaşı hidrofobik hale getirmek için plazma ile başlatılan aşılama polimerizasyonu amaçlanmıştır. Pamuk kumaşın yapısında bulunan selüloz gruplarını radikalik hale getirmek için Argon plazma ile muamele edilmiştir. Radikalik hale gelen pamuk kumaş oleik asit/etanol çözeltisine daldırılarak aşılama polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı oleik asit derişimlerinde, pamuk kumaşın aşılama dereceleri ve yüzey temas açıları belirlenmiş ve elde edilen kumaşların

karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonunda, hidrofobikliği sağlamak için yüzey temas açısının 150°'den fazla olduğu optimum oleik asit derişimi 0,1 ile 0,2 mol/L olarak belirlenmiştir [13].

Li vd. (2015), pamuk kumaş yüzeyine hidrofobik özellik katmak için, birlikte aşılama tekniğı ile plazma başlatıcılı aşı polimerizasyonu yöntemini uygulanmışlardır. Bu amaçla, etanol ile hazırlanan stearyl metakrilat (SMA) çözeltisi içerisinde bekletilen pamuk kumaş helyum plazma ile muamele edilmiştir. SMA yapısında bulunan doymamış akrilat grupları yüzeyde oluşan radikaller ile birleşerek aşı polimerizasyonunu sağlamıştır. Karakterizasyonu yapılan ve temas açısı ölçülen aşılansmış kumaş, 149° temas açısına sahip olarak tekstil alanında kullanılmak üzere hidrofobik hale getirilmiştir [14].

Akkaş Kavaklı vd. (2005), polietilen/polipropilen (PE/PP) dokumasız kumaşları üzerinde, azot atmosferinde ışınlama dozu 200 kGy olacak şekilde elektron demetleri ile ön ışınlama metodunu kullanarak radikaller oluşturmuşlardır. Ön ışınlamaya tabi tutulan PE/PP dokumasız kumaşlar, glisidil metakrilat ile aşılansmış ve iminodipropionitril ile modifiye edilmiştir. Elde edilen PE/PP dokumasız kumaşlar üzerindeki nitril grupları hidroksilamin-metanol çözeltisi ile amidoksim gruplarına dönüştürülmüştür. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen aşılansmış kumaşın, uranyum iyonlarını ilk 30 dakika içerisinde %80 oranında tuttuğı, 2 saat sonunda ise %100 tuttuğunu göstermişlerdir. Deniz suyunda bulunan uranyum derişimi 3,3 ppb olduğı için araştırma grubu aşılansmış PE/PP dokumasız kumaşın deniz suyundan uranyum geri kazanımı amacı ile kullanabileceğini kanıtlamışlardır [15].

Akkaş Kavaklı ve Güven (2004), sulu çözeltiden ağır metal iyonlarını adsorbe etmek için iki tür adsorbent malzeme üretmişlerdir. İlk malzemeyi üretmek için iminodipropionitril ve akrilolil klorür kullanarak dipropionitril akrilamid (DPAAm) monomerini sentezlemişlerdir. Daha sonra serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile çift nitril grubu içeren poli(DPAAm) polimerini elde etmişler ve elde edilen pDPAAm, hidroksilamin hidroklorür ile modifiye ederek çift amidoksim grupları içeren polimerik yapıya dönüştürmüşlerdir. İkinci malzemeyi üretmek için polietilen/polipropilen (PE/PP) dokumasız kumaşı radyasyon ile ön muamele ederek radikaller oluşturmuş ve bu radikaller üzerinden yüzeyi glisidil metakrilat (GMA) ile

aşılamlıdır. Aşılamlı kumaş iminodipropionitril ile modifiye edilmiştir. Daha sonra elde edilen nitril grupları hidroksil amin ile amidoksim'e dönüştürülmüştür ve çift amidoksim grupları içeren dokumasız kumaş yapıları elde etmişlerdir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarının sonucunda maksimum uranyum iyonları tutma kapasitesi 400 mg U(VI)/g DPAAm polimeri ve 250 mg U(VI)/g aşılamlı PE/PP dokumasız kumaş olarak bulunmuştur [16].

Bu tez çalışmasında, deniz suyunda bulunan ve nükleer enerji kaynağı olarak kullanılan uranyum iyonlarının geri kazanımı için, ilk aşamada, plazma ile başlatılan aşılama polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır. Plazma ile dokumasız pamuk kumaşın ön muamelesi işleminde; sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi farklı parametrelerde deneyler gerçekleştirilerek pamuk kumaşın optimum ön ışınlama koşulları tayin edilmiştir. İkinci aşamada, nitril grupları içeren akrilonitril monomeri plazma ile başlatılan aşılama polimerizasyonu yöntemi kullanılarak dokumasız pamuk kumaş üzerine aşılamlıdır. Üçüncü aşamada optimum koşullarda elde edilen polimerik pamuk kumaşlardaki nitril grupları modifikasyon çalışmaları ile amidoksim gruplarına dönüştürülmüştür. Dördüncü aşamada, elde edilen yapıların karakterizasyonları FTIR, XPS, SEM, EDX ve TGA ile gerçekleştirilmiştir. Tezin son aşamasında, gerekli modifikasyon çalışmaları ile amidoksim reaksiyonu gerçekleştirilmiş olan optimum koşullarda elde edilen amidoksim grupları içeren dokumasız pamuk kumaşların uranyum iyonlarını sulu ortamlardan adsorpsiyonunun özellikleri incelenmiştir.

2. URANYUM

Uranyum 1789'da Alman kimyager Martin Klaproth (1743-1817) tarafından pitchblende minerali incelenirken keşfedildi. Cevherin demir ve çinko gibi davranmayan bir madde içerdiğini keşfetti ve yeni bir element bulunduğu sonucuna vardı. Klaproth, birkaç yıl önce keşfedilen gezegen Uranüs'ün adını verdi, ancak daha ileri testlerden sonra saf element yerine oksit bulunduğunu fark etti. Elemental uranyum, ilk önce 1841 yılında Fransız kimyager Eugene Melchior Peligot (1811-1890) tarafından izole edildi ve oksit, klorür formuna dönüştürüldü ve elemental potasyum ile indirgendi. Uranyumun radyoaktif yönü Henri Becquerel tarafından, 1896'da, uranyum içeren tuzlara yerleştirilen fotoğraf plakalarının ışığa maruz kalmasa da kararmış olduğunu fark ederek keşfedilmiştir [17].

Uranyum oldukça yaygın bir elementtir. Dünya'nın kabuğundaki ortalama uranyum konsantrasyonu 2,4 ppm'dir ve deniz suyunda 3,1 ppb düzeyindedir. Deniz suyunda bulunan uranyum ve diğer iyonların derişimi Çizelge 2.1'de yer almaktadır.

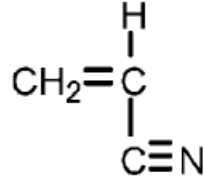
Çizelge 2.1. Deniz suyunun ve tuzlu suyunun önemli katyonlara göre derişim aralığı [18].

Hedef İyon	Denizsuyu derişimi (g/L)	Tuzlu su derişimi (g/L)
Na ⁺	10,77-26,70	0,085-72,10
Ca ²⁺	0,23-0,50	0,173-3,020
K ⁺	0,21-0,50	0,013-1,850
Mg ²⁺	1,29-1,77	0,260-3,600
Li ⁺	0,17	0,27
UO ₂ ²⁺	0,0033	0,0039

Akrilonitril, modifikasyon amacı ile kullanılan monomerler arasında en önemlilerinden biridir. Dokumasız pamuk kumaş üzerine aşılana akrilonitril, yapısında bulunan reaktif nitril gruplarının reaksiyonu sonucu amidoksim gruplarına dönüşümü sağlanarak fonksiyonalle edilebilmektedir. Amidoksim grupları içeren ve özellikle uranil iyonları ile şelat kompleksleri oluşturan bu tür adsorbentler deniz suyundan uranyum geri kazanımı için uygun görülmektedir [19].

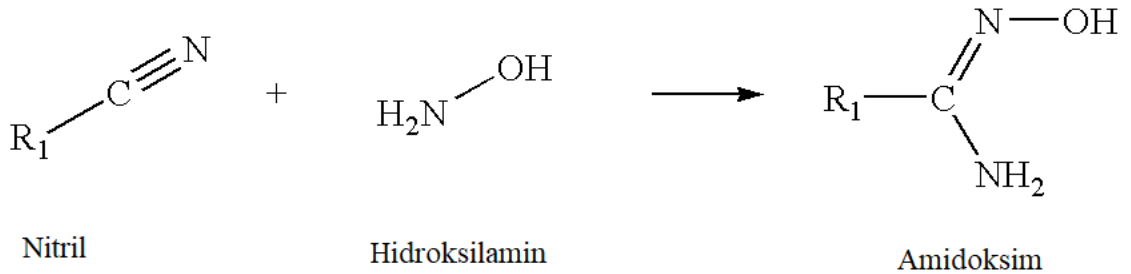
Akrilonitril berrak, renksiz bir sıvıdır ve biraz keskin kokusu vardır. Uygun güvenlik önlemleri alındığında ve çalışanlar bu prosedürleri izlediğinde, kimyasalın aşırı derecede tehlikesi yoktur. Birincil tehlikelerin bazıları reaktivite, polimerizasyon ve toksisite olarak görülmektedir.

Akrilonitril'in kimyasal yapısı şöyledir: $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CN}$



Şekil 2.1. Akrilonitril molekül yapısı.

Akrilonitrilde hem olefinik (karbon-karbon çift bağ) grubunun hem de nitril (siyano) grubunun bulunması moleküle benzersiz ve değişken reaktiviteyi verir. AN içeren yapı hidroksilamin ile reaksiyona sokularak yapıda amidoksim grubunun oluşması sağlanır. Amidoksim grubu, Hg (II), Zn (II), Cu (II), Cd (II), Ni (II) ve UO_2 (II) gibi ağır iyonların adsorpsiyon verimliliğini arttırmak için nitril grubundan kimyasal işlemlerle elde edilebilmektedir [11]. Çeşitli türevler, nitril gruplarının reaksiyonları ile elde edilebildiğinden, inert polimerler, daha ileri kimyasal işlemlere izin veren reaktif nitril gruplarını almak için akrilonitril ile aşılama ile işlevselleştirilebilmektedir [10].



Şekil 2.2. Nitril grubunun amidoksime dönüşümü.

2.1 URANYUM GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ

2.1.1 Çözücü Ekstraksiyonu

Çözücü ekstraksiyonu, metal türlerinin sulu çözeltilerden geri kazanılması veya ayrılması için yaygın olarak uygulanmaktadır. Bu yöntemde bahsedilen çözücü, metal iyonunu ayırmak için ortamda bağ yapan sıvı organik bir bileşiktir. Sulu faz içerisinde çözünmeyen organik bileşik metal iyonunu bünyesinde tutarak ortamdaki uzaklaştırılır. Fakat organik çözücüler, bazen klorlanmış veya kanserojenik maddeleri de içerir. Bu yöntemin kullanılmasındaki diğer bir kısıtlama ise yüksek miktarlarda çözücü ihtiyacının ortaya çıkması ve çevresel etkileridir [20].

2.1.2 Elektrokimyasal İndirgeme

Elektrokimyasal indirgeme, periyodik tablonun yedinci sırasında yer alan ve atom numaraları 89 ile 103 arasında olan aktinit olarak sınıflandırılan radyoaktif elementleri ayırma işleminde kullanılan en yaygın yöntemdir. Aktinitlerin erimiş tuz elektrolitten kütle olarak ayrılması sağlanmaktadır. Uranyum katot üzerinde toplanırken fisyon tepkimesinin yan ürünü olan plütonyum sıvı kadmiyum katot içerisinde toplanır [21].

89 Ac (227) ACTINIDES														
Thorium Protactinium Uranium Neptunium Plutonium Americium Curium Berkelium Californium Einsteinium Fermium Mendelevium Nobelium Lawrencium														
90 Th (232)	91 Pa (231)	92 U (238)	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)	

Şekil 2.3 Periyodik tabloda yer alan aktinitler.

2.1.3 İyon Değişimi

İyon değiştirme reaksiyonu, katı faz ile çözelti arasındaki tersinir değişimdir. Anyon veya katyon değişim reaksiyonuna göre ayrılırlar. İyon değiştiriciler, değişebilir katyon ve anyonları taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir. İyon değiştirici polimerler sabit fonksiyonel grup veya uçlar taşıyan çapraz bağlı polimerlerdir. Bu sentetik reçineler yapı olarak iki kısımdan oluşur. İyon değiştirici maddenin yapısını 3 boyutlu hidrokarbon ağı ya da matriks oluşturur. Diğer kısmını ise hidrokarbona bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik iyonlaşabilen gruplar oluşturur. Bir iyon

değiştirici reçinenin kimyasal tepkileri, hidrokarbon iskeletine bağlı olan fonksiyonel grupların doğasıyla belirlenir ve anyon veya katyon değiştiriciler olarak sınıflandırılırlar [22].

2.1.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesi, katı-sıvı etkileşimi için çözelti içerisinde çözünmüş halde bulunan iyonların katı yüzey üzerinde tutunması şeklindedir. Adsorplanan malzemenin derişimi ara yüzeyi oluşturan fazın derişiminden farklı olduğu için moleküller temas ettiği yüzey tarafından tutulur. Molekül tutma işlemini gerçekleştiren malzemelere adsorbent denir ve genellikle katı formdadır. Adsorbentler arasında yaygın olarak aktif karbon, kitosan, zeolitler, killer ve selülozik malzemeler kullanılmaktadır. Fakat teknolojinin gelişmesi ile birlikte hedef moleküle özel olarak fonksiyonel adsorbentler üretilmektedir. Adsorpsiyon işlemi genellikle değerli iyonların geri kazanımında ve kirlenici moleküllerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon kendi içerisinde fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere çözünmüş molekül ile adsorbent yüzeyi arasındaki çekim kuvvetine bağlı olarak üç çeşide ayrılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon sırasında moleküller Van der Waals bağları ile katmanlar halinde yüzeye tutunurlar ve tutundukları yüzeyden kolaylıkla desorbe edilebilirler. Kimyasal adsorpsiyonda, yüksek sıcaklıklarda adsorbentin fonksiyonel yüzeyi ile adsorplanacak moleküller arasında kimyasal bir reaksiyon oluşur ve bu tür etkileşimler çoğunlukla tersinmezdir. Adsorbent yüzeyindeki yüklü bölgelere, elektrik yükü fazla olan veya çapı küçük olan iyonların çekilmesi sonucu iyonik adsorpsiyon meydana gelmektedir. Ayrıca ortam pH'sı, temas süresi, sıcaklık, adsorbent yapısı ve yüzey alanı, çözelti derişimi ve karıştırma hızı gibi koşullar adsorpsiyon işlemini önemli derecede etkilemektedir.

Adsorpsiyon çalışmalarında sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonucu olarak denge derişimi ve adsorplanan madde miktarı hakkında bilgi ediniriz. Bu bilgilerin grafiğe geçirilmesi ile adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir. Adsorbent malzemeler arasında seçici iyon karşı en uygun adsorbenti seçmek, adsorbentin ömrünü ve kapasitesini test etmek için izotermi kullanılabilir. Eğer adsorplanan malzeme gaz fazında ise basınca, sıvı fazda ise derişime bağlı olarak işlem gerçekleşir [23].

2.1.4.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izotermi bazı varsayımlar ile geliştirilmiştir. Bunlar;

- 1) Adsorpsiyon için kullanılan bir alan vardır.
- 2) Yüzeyde tutulan çözünen madde yalnızca bir molekül kalınlığındadır.
- 3) Adsorpsiyon tersinirdir ve bir denge koşuluna ulaşılır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi, deneysel bir eşitlik olup sınırlı bir çözünen derişimi aralığında adsorpsiyon dengesini göstermektedir. Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemleri Eşitlik 1'de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Eşitlik 1}$$

C_e = Adsorplanan iyonların denge derişimi (mg/L)

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m = Maksimum adsorpsiyon miktarı (mg/g)

K_L = Langmuir Sabiti

2.1.4.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, deneysel bir eşitlik olup sınırlı bir çözünen derişimi aralığında adsorpsiyon dengesini göstermektedir. Heterojen katı yüzeylerdeki adsorpsiyonu açıklayabilmek için kullanılır. Freundlich adsorpsiyon izotermi, Eşitlik 2'de verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Eşitlik 2}$$

C_e = Adsorplanan iyonların denge derişimi (mg/L)

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

n = Sabit

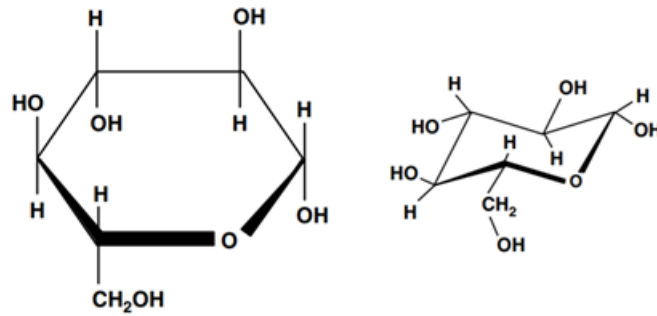
K_f = Freundlich sabiti.

3. ADSORBENT MALZEMELER

3.1 Selüloz

Selüloz, dünyada yaygın olarak bulunan ve doğal yollarla oluşan bir polimerdir. Ayrıca biyobozunur olması, kolay bulunması ve maliyet fiyatının düşük olması tercih edilmesine neden olmaktadır. Selüloz, polimerlerin tarihinde eşsiz bir yer kaplar. Çünkü selüloz, genel amaçlı kullanılan bir polimer hammaddesidir. Selüloz; selüloz bazlı iplikler ve filmlerin üretimini amaçlayan, kimyasal dönüşümler için çok yönlü bir başlangıç malzemesidir. Selülozun kimyasal yapısı ilk olarak Fransız kimyager Anselme Payen tarafından 1842 yılında keşfedilmiştir. Elemental bileşimi %44,0–45,0 (C), %6,0–6,5 (H) ve %48,5–50,0 (O) olarak bulunmuş ve kimyasal formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olarak belirlenmiştir.

Selülozun molekül yapısı incelendiğinde selüloz bilimindeki kesinliklerden biri, selülozun, tamamen β -(1-4)-glikozid konfigürasyonunda birbirine bağlanmış D-glikopiranozil kalıntılarının zincir biçiminde doğrusal polimer yığın olmasıdır.



Şekil 3.1. β -(1-4)-glikozid konfigürasyonu selüloz zinciri.

Hidrojen atomlarının konumu piranoz halkasının düzlemine bağlı olarak, glikoz monomerinin iki olası yapısı vardır. Eksenel yapıda, üç serbest hidroksil grubu hidrojen atomları dönüşümlü olarak halka düzleminin üstünde ve altında dikey konumlandırılır. Ekvatorial yapıda, halkanın düzleminde yatay olarak bulunurlar. Bu izomer, daha düşük enerji içeriğine sahiptir ve sonuç olarak, daha istikrarlı ve dolayısıyla daha olası bir yapıdır [24].

Selüloz üzerine aşılama heterojen bir ortamda gerçekleştirildiğinde, selülozun başlatıcı olarak erişilebilirliği, aşılama verimi veya aşılama yüzdesini belirleyen

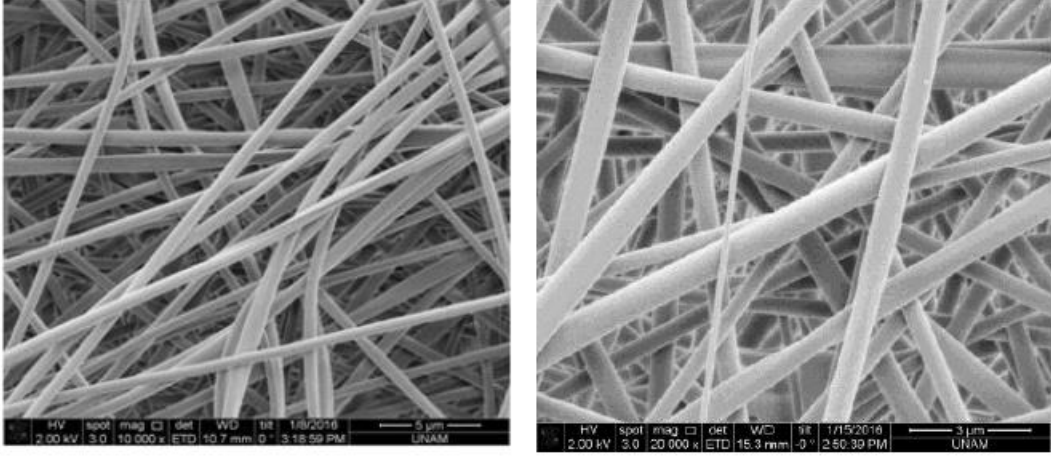
önemli bir parametredir. Selüloz doğrusal bir polimer olmasına rağmen, kristalin bölgelerin ve moleküller arası hidrojen bağları varlığı, aşılama reaksiyonu için erişilebilirliğini veya reaksiyonunu azaltır. Fakat sulu ortamda selülozun kristal yapısının şişmesi, çoğunlukla erişilebilir veya amorf bölgelerinde oluşur ve bu aşılama verimliliğini arttırır [25].

3.2 Pamuk

Pamuk, doğal polimer olan selülozdan oluşan ve biyobozunur, biyouyumlu, hava geçirgenliği olan ve hidrofiliklik gibi özelliklere sahip olan bir malzemedir [5]. Yüzeyde yüksek oranda hidroksil grubu bulundurduğu için pamuktan elde edilen pamuk kumaş istenilen amaca uygun olarak fonksiyonel hale getirilebilir ve adsorbent olarak birçok alanda kullanılabilir. Modifiye edilmiş pamuk kumaşlar günlük hayatta ve endüstride filtre, elektromanyetik koruyucu, tavan ve yer döşemesi gibi uygulama alanına sahiptirler [6]. Modifikasyon teknikleri plazma polimerizasyonu, plazma sprey kaplama, alev, korona muamelesi, elektron demetleri, X-ışınları ve γ -ışınlarını içerir. Kullanılan malzemeyi fonksiyonel hale getirmek için plazma muamelesi ile yüzeyde istenilen özellikler kazandırılabilir.

3.3 Nanolif

Teknolojinin gelişmiş ürünü olan nanolifler, yüksek molekül oryantasyonuna sahip, ortalama çapı 50-300 nm arasında olan küçük boyutlu liflerdir. İyi mekanik özelliğe sahip az kusurlu yapıları vardır. Nano boyutta çaplara sahip oldukları için yüksek spesifik yüzey alanlarına sahiptirler. Geniş yüzey alanları sayesinde fonksiyonel grupları tutma kapasiteleri oldukça fazladır. Nanolifler, çekme kalıp sentezi, faz ayrımı veya elektroçirme gibi yöntemlerle elde edilirler. Nanolifler, çevre ve kimya sektöründe adsorbent malzeme olarak kullanılmasının dışında; biyomedikal alanda ilaç taşıma kiti ve yara örtüsü olarak, uzay uygulamalarında güneş ve ışık paneli olarak, elektriksel uygulamalarda ise sensör olarak farklı kullanım alanlarına sahiptirler.



Şekil 3.2. Adsorbent olarak kullanılan nanolif yapısına ait SEM görüntüsü [26].

3.4 Dokumasız Pamuk Kumaş

Dokumasız kumaşlar, doğal ve sentetik elyaflardan ya da direkt olarak polimerlerden, ağ-yapım ve birleştirme işlemlerini içeren çeşitli teknikler ile tabakalı katmanlar halinde üretilirler. Dokumasız pamuk kumaşlar %100 selüloz olduklarından, sentetik polimerlerden oluşan geleneksel eritilmiş işlenmiş dokumasız kumaşlara kıyasla çok daha yüksek bir emicilik sergilerler. Dokumasız pamuk kumaş, mükemmel ıslak mukavemete ve hızlı kuruyan yüzey özelliği gibi avantajlara sahiptir. Kumaş performansını veya estetik özelliklerini arttırmak için dokumasız kumaşlara çeşitli son işlemlerden biri veya daha fazlası verilebilir. Performans özellikleri arasında nem geri kazanımı ve taşınması, emicilik veya iticilik gibi işlevsel özellikler bulunur. Dokumasız pamuk kumaşların kullanım alanları arasında, membran, koruyucu malzeme ve termal ve akustik izolasyon gibi endüstriler yer almaktadır.

Kumaşlar, üst tabakalar, edinim ve dağıtım katmanları, sıvı tutma katmanları ve arka levhalar gibi işlevsel elemanlar olarak kullanılmakta ve böylece insan sağlığına ve yaşamına ciddi ve yaygın bir kullanım sağlamaktadır [27].

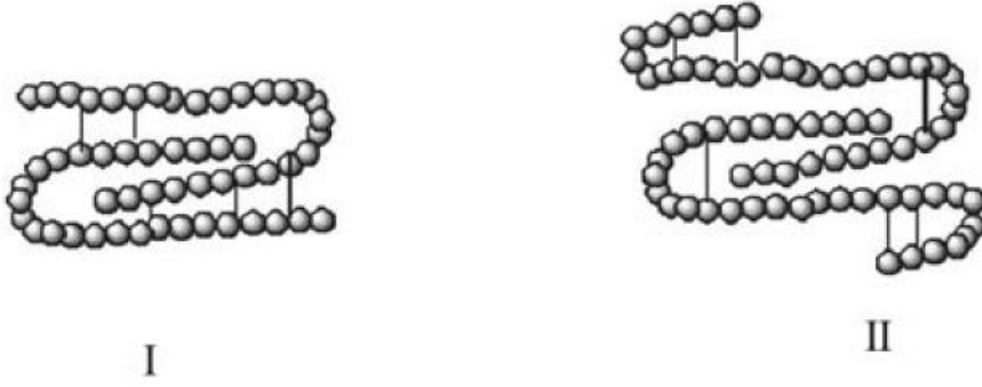
4. YÜZEY MODİFİKASYON TEKNİKLERİ

Polimerlerin modifikasyonu, fonksiyonel polimerik materyaller elde etmek üzere yeni monomerlerin sentezi için gerekli olan başlangıç malzemelerinin azlığı doğrultusunda oluşan talebi karşılamak için ortaya çıkmıştır. Başka bir deyişle, yeni polimerler almak yerine, sahip olunan malzemelerle çeşitli değişiklikler yapmak ihtiyaçları karşılamak için daha makul bir çözüm sunmuştur. İstenilen yüzey ve gövde özellikleri, geleneksel polimerleri değiştirerek kolaylıkla elde edilmektedir. Ayrıca polimere termal kararlılık, uyumluluk, darbe tepkisi, esneklik ve sağlamlık gibi özellikler kazandırmaktadır. Yapılan modifikasyon polimerin kimyasal yapısını etkileyerek çözünmeyen bir polimeri çözünür hale getirebilmekte veya bunun tersini yapabilmektedir. Böylece polimer modifikasyonu polimerlerin işlenebilirliğini arttırmaktadır.

Polimer modifikasyonlarında kullanılan ana teknikler aşılama, çapraz bağlama, harmanlama ('blend') ve kompozit oluşumu olup hepsi çok bileşenli polimer sistemleridir. Bu malzemeler, çeşitli fonksiyonel bileşenleri tek bir malzemede birleştirdikleri için endüstriyel alanda büyük ilgi görmüşlerdir. Aşı kopolimerleri, dalların gövde polimerinden farklı bir türe sahip dallı makro moleküllerdir.

4.1 Çapraz Bağlama

Polimer zincirlerinin ya kendi aralarında ya da kendi içinde (nadiren), kovalent bağlarla bağlanması sonucunda oluşan yapılara çapraz bağlanma denir. Ağ yapısının oluşumuna yol açan polimerlerin çok yönlü zincir uzantısı, çapraz bağlanma olarak tanımlanabilir ve bir kararlılık süreci olarak görülebilir. Çapraz bağlama, ikiden fazla fonksiyonel monomerlerin polimerizasyonu ile veya ışınlama, kükürt vulkanizasyonu veya çeşitli kimyasal reaksiyonlarla oluşturulmuş polimer molekülleri arasında kovalent bağlanma ile ortaya çıkabilir.



Şekil 4.1. Moleküller arası(I) ve molekül içi (II) çapraz bağlanma.

Çapraz bağlama, amorf polimerde esneklik sağlar. Bir polimeri ısıya, ışığa ve diğer fiziksel kurumlara karşı daha dirençli hale getirir ve yüksek ölçüde boyutsal kararlılık, mekanik mukavemet ve kimyasal ve çözücü direnci kazandırır. Çapraz bağlama, polimerlerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri öncelikle çapraz bağlanma derecesi, oluşan ağın düzensizliği ve polimerde kristallik bulunup bulunmadığı ile etkilenir. Kristalin polimerler için, düşük çapraz bağlanma derecesi nedeni ile kristallikte bir azalma olabilir ve polimer daha yumuşak, daha elastik hale gelebilir ve bu tür polimerler daha düşük bir erime noktasına sahiptir [28], [29].

4.2 Harmanlama (Blend)

İki veya daha fazla farklı polimerin makro ölçekte homojen karışımı bir polimer harmanı olarak tanımlanabilir. Polimerlerin harmanlanması, tüm bileşenlerin yararlı özelliklerini bir araya getiren yeni malzemeler üretmek için kullanılan bir tekniktir. Karıştırma teknolojisi günümüzde hızlı bir şekilde ilerlemektedir. Yeni harmanlar sürekli geliştirilmekte ve karakterize edilmektedir.

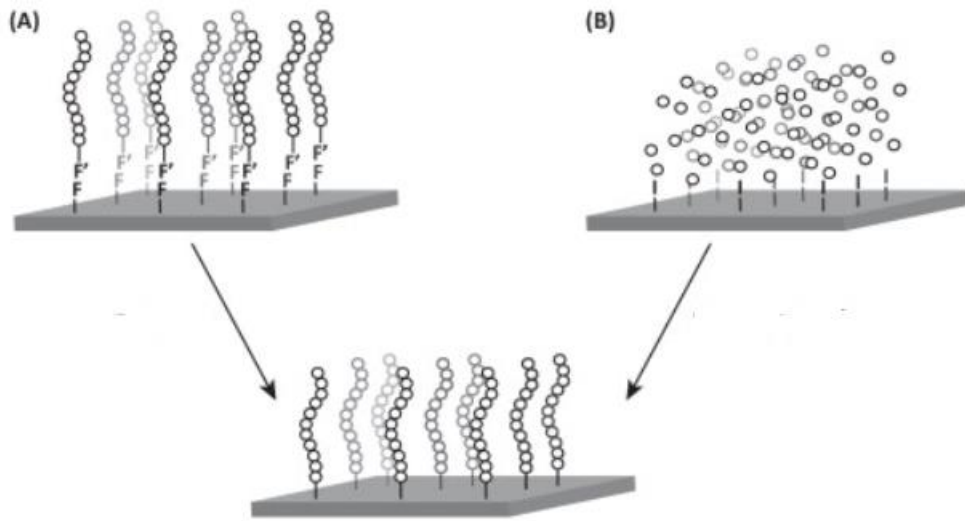
4.3 Kompozit Oluşumu

Bir polimer kompozit, iki veya daha fazla benzer olmayan monomerlerin bir araya gelmesi ile oluşur. Elde edilen yeni malzeme, oluşan bileşimin içinde sahip olunan üstün özellik doğrultusunda davranış gösterir. Bu bileşenler, birbirleri ile kimyasal reaksiyona girmezler ve tamamen çözünmez veya birleştirilemezler. Fakat birbirleri arasında bir ara yüz sürdürürken birbirlerine güçlü bir şekilde bağlı kalırlar ve daha gelişmiş bir performans vermek için birlikte çalışırlar. Polimer kompozitlerinde ana

bileşenler, cam elyafı, karbon elyafı, silika veya mika gibi farklı güçlendirici materyalleri küçük bileşenler olarak içerir. Bu güçlendirme işlemi malzemenin gerilme, esneklik, sıkıştırma ve darbe mukavemeti, sertlik, boyut istikrarı, yangın geciktirici, korozyon direnci; elektriksel özellikler ve işlenebilirlik gibi özelliklerinin artmasını sağlar.

4.4 Aşılama

Aşılama işlemi, gövde polimer yüzeyine yeni monomerin kovalent bağ ile bağlanması şeklinde olur. Aşı polimerizasyonu ile aktif bölgeler oluşturulur. Bu aktif bölgeler serbest radikaller veya iyonik kimyasal gruplar olabilir. Eğer aşılama yüzeye ('grafting to') ise dış ortamda polimerik uç oluşturulup aşılanır. Fakat aşılama yüzeyden ('grafting from') ise yüzeyde serbest radikal oluşturulup monomerin aşılması sağlanır.



Şekil 4.2. Yüzeye aşılama (A) ve yüzeyden aşılama (B) tekniklerinin şematik gösterimi.

Gövde polimerin, üzerine modifiye edilen aşı zinciri ile fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri geliştirilebilir. İstenilen amaca uygun olarak üretmek için ısı ve UV etkisini engelleme, ışık absorblama veya gaz geçirgenliği gibi özellikler modifiye edilmiş polimere kazandırılabilir.

5. AŞILAMA TEKNİKLERİ

5.1 Kimyasal Yolla Aşılama

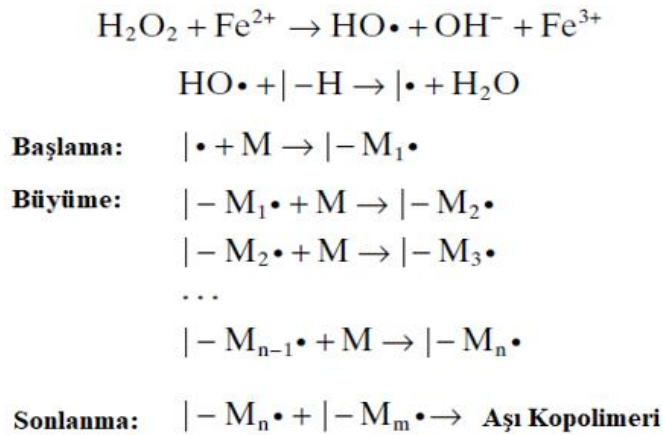
Kimyasal yolla aşılama tekniğinde başlatıcı sayesinde serbest radikaller oluşturulur ve aşılama sağlanır. Kimyasal proseste aşılama metodunu belirlemesinden dolayı başlatıcının rolü çok önemlidir.

5.1.1 Redoks Başlatıcılar

Redoks reaksiyonu, serbest radikalleri üretmek için geleneksel olarak kullanılan yollardan biridir. Aşılama reaksiyonunu gerçekleştirmek için radikallerin oluşumunu sağlayan farklı redoks başlatıcıları vardır. Kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesi kolay ve kısıtlama olmadan uygulanması basittir, oda sıcaklığında ve sulu çözeltide gerçekleşebilir. Aşılama derecesi, karışım bileşimi (monomer / başlatıcı), reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi reaksiyon değişkenleri ile kontrol edilir [28].

5.1.1.1 Fenton Reaktifleri (Fe(II)/H₂O₂)

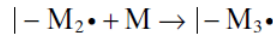
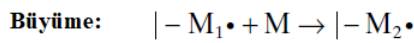
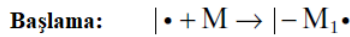
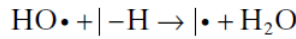
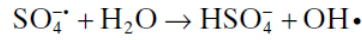
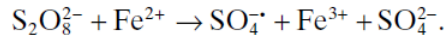
Fe(II) ve H₂O₂ reaksiyonu sonucunda hidroksil radikali (HO•) oluşturulur. Hidroksil radikali, hidrojen atomunu polimerik substrattan koparır ve bunun sonucunda serbest radikal oluşur. Polimerik substratın yakınında bulunan monomer molekülleri, radikallerin kabul edicisi haline gelir ve zincir başlatma ile sonuçlanır. Bu şekilde, aşılansız zincir büyümesi meydana gelir ve bu aşılı zincirler aşılansız kopolimer üreterek sona erer.



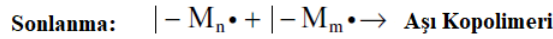
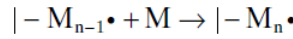
Şekil 5.1. Fenton reaktifleri ile aşılı polimerizasyonu, (I-H) polimer ve (M) monomer.

5.1.1.2 Fe(II) / Persülfat

Persülfat ve Fe(II), SO_4^- iyon kaynağı olarak davranır ve serbest radikalın oluşmasını sağlar. Oluşan radikal su molekülü ile reaksiyona girerek hidroksil radikalini oluşturur. Hidroksil radikali ile başlatılan zincir büyümesi aşı polimerizasyonunun tamamlanmasını sağlar.



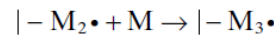
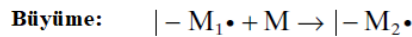
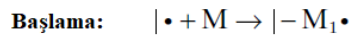
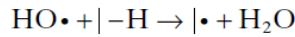
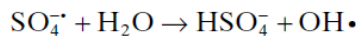
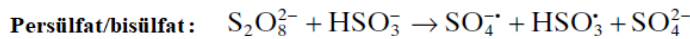
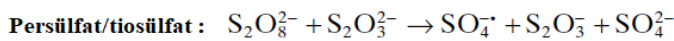
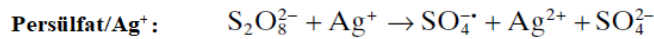
...



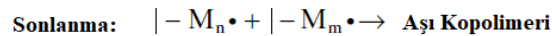
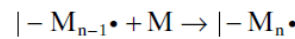
Şekil 5.2. Persülfat ve Fe(II) ile aşı polimerizasyonu, (I-H) polimer ve (M) monomer.

5.1.1.3 Persülfat ve İndirgeyici Ajanı

Persülfat ile bisülfat (HSO_3^-), tiosülfat ($S_2O_3^{2-}$) veya Ag^+ gibi indirgeyici ajanları SO_4^- serbest radikalini oluştururlar. Daha sonra bu radikal sulu ortamda reaksiyona girer ve hidroksil radikalini oluşturur.



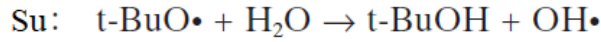
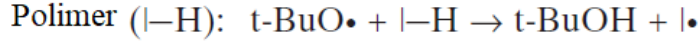
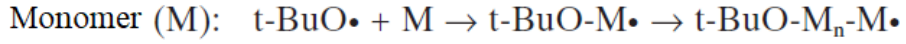
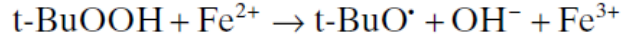
...



Şekil 5.3. Persülfat ve indirgeyici ajanı ile aşı polimerizasyonu, (I-H) polimer ve (M) monomer.

5.1.1.4 Fe(II) ve Hidroperoksit

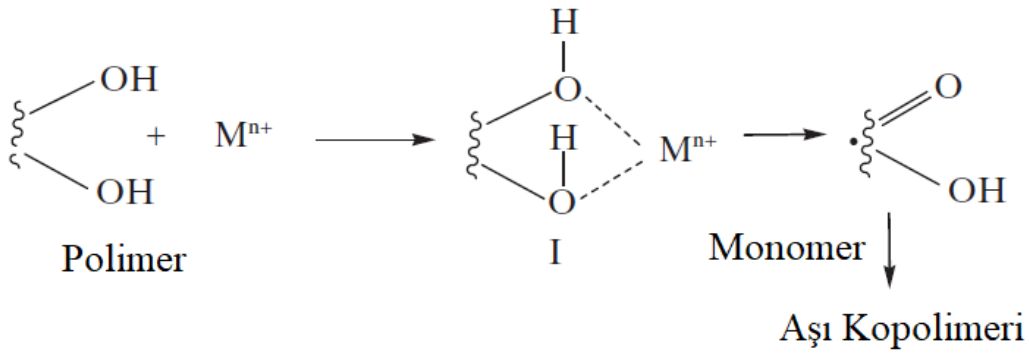
Tersiyer bütül hidroperoksit ve Fe(II) reaksiyonu t-bütoksi radikalının oluşumuna neden olur. Oluşan bu radikal polimer, monomer ve su ile reaksiyona girer ve H atomunu kopararak hidroksil radikali veya makro radikal oluşumunu sağlar.



Şekil 5.4. Fe(II) ve Hidroperoksit ile aşı polimerizasyonu.

5.1.1.5 Direk Oksidasyon

Serbest radikaller, polimer zinciri üzerinde bazı geçiş metalleri (Ce^{4+} , Cr^{6+} , V^{5+} ve Co^{3+} gibi) tarafından direk yükseltgenme ile elde edilirler. Düşük yükseltgenme potansiyeli olan metal iyonları bu tür reaksiyonlar için tercih edilir. Gövde polimer kovalent bağ ile metal iyonunu bünyesine katarak şelat kompleksini oluşturur (I).

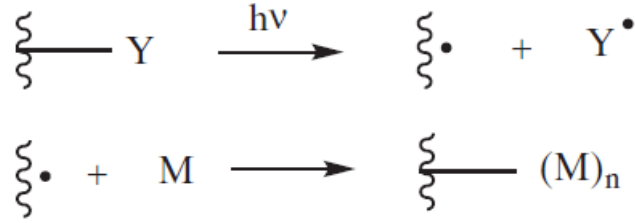


Şekil 5.5. Şelat oluşumu ve aşı polimerizasyon şeması.

5.2 Fotoışınlama ile Aşılama

Başlama basamağı fotokimyasal yollarla üretilen radikal, zincir reaksiyonunu oluşturur. Fotoışınlama ile aşılama iki farklı yol ile sağlanır. Direkt olarak, yani makromoleküllerde kromofor grupların fotoliziyle ya da dolaylı olarak yapıya ışık

duyarlı katkıları eklenerek gerçekleşir. Polimerik gövde üzerinde kromofor gruplar ışığı absorblar ve serbest radikallerin oluşumu sağlar.



Şekil 5.6. Fotoışınlama ile aşı polimerizasyonu; foto aktif grup (Y) ve monomer (M).

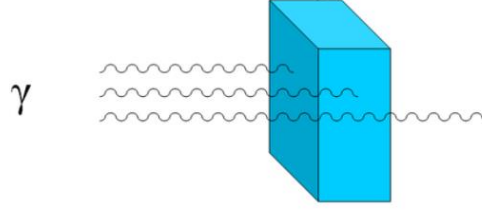
Foto başlatıcı reaksiyonlar kimyasal reaksiyonlara göre daha düşük aktivasyon enerjisine sahip olurlar ve reaksiyon hızı yüksektir. Reaksiyon düşük sıcaklıkta veya oda sıcaklığında gerçekleştirilir. Ayrıca reaksiyon yüksek monomer dönüşümü ve düşük monomer atığı ile tamamlanır. Uçucu organik kirleticilerin emisyonunu azaltan solvent içermeyen formülasyonlar sağlar. Polimerin yığın özelliğini değiştirmeden yüzey üzerinde kontrollü aşılama sağlar. Işık direk olarak ilgili bölgeye odaklandığı için noktasal kontrol sağlar ve bu yüzden mozaik aşılama için uygundur.

5.3 Enzimatik Aşılama

Enzimatik aşılama sırasında başlatıcı olarak farklı enzimler kullanılır. Fakat reaksiyon enzimatik olmayan koşullarda devam eder ve kimyasal veya elektrokimyasal yollar ile aşı polimerizasyonunu tamamlar. Enzimler yapıdan elektron kopararak veya yapıya oksijen sağlayarak serbest radikal oluşturur. Reaksiyon sırasında zararlı kimyasallar kullanılmaz. Fakat diğer yöntemlere göre daha maliyetlidir ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi zordur.

5.4 Radyasyon ile Aşılama

Radyasyonla başlatılan aşı polimerizasyonunda, polimerik gövde tarafından enerji adsorplanarak serbest radikal prosesi başlatılır. Radyasyon kaynağı olarak yüksek enerjili Co-60 gama kaynağı, X-ışını ve elektron demetleri veya düşük enerjili plazma kullanılabilir. Kaynak seçimine göre polimer yüzeyinden iç yapıya kadar modifikasyonlar gerçekleştirilebilir. Yüksek enerjili kaynakların giriciliği çok fazladır.



Şekil 5.7. Gama kaynağının malzeme üzerindeki giriciliğinin şematik gösterimi.

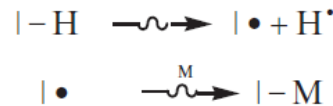
Radyasyon ile aşılama yöntemi basit, kontrolü kolay ve temiz bir yöntemdir. Katkı maddesi veya katalizör çok nadir kullanılır. Kimyasal yöntemde olduğu gibi bölgesel ısıtmaya ihtiyaç duyulmaz. Termal olarak duyarlı monomerler ve polimerler kolay aşılanır. Sıcaklıktan bağımsız olduğu için reaksiyonun başlaması için aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmaz. Yüksek giricilik kabiliyetinden dolayı katı yüzeye aşılama kolaydır. Mozaik aşılama (farklı monomer/farklı bölge) imkânı vardır. Yani polimerik gövde üzerinde aşılama değişik monomerler ile değişik pozisyonda ilgilenilen bölgeye yapılabilir.

Radyasyon ile başlatılan aşı polimerizasyonu 3 farklı metot ile gerçekleştirilebilir.

- I. Ön ışınlama ile aşılama
- II. Birlikte ışınlama ile aşılama
- III. Peroksidasyon ile başlatılan aşılama

5.4.1 Ön Işınlama ile Aşılama

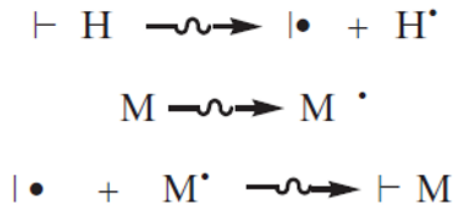
Polimerik gövde inert veya vakum ortamında ışınlanarak serbest radikaller üretilir ve daha sonra dış ortamda genellikle yükseltilmiş sıcaklıkta bir monomer ile reaksiyona sokulur. Monomer radyasyona maruz kalmadığı için homopolimer oluşumu minimum derecededir. Fakat polimer gövde radyasyona maruz kaldığında zincir kesilmesi olursa aşılama olmaz ve blok kopolimer oluşur.



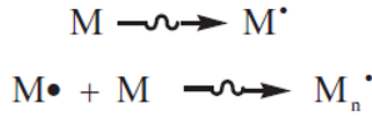
Şekil 5.8. Ön ışınlama ile aşılamanın şematik gösterimi, (I-H) polimer ve (M) monomer.

5.4.2 Birlikte Işınlama ile Aşılama

Polimer gövde ile sıvı, buhar ve çözülmüş monomer radyasyon ortamında birlikte ışınlanarak aşılama gerçekleştirilir. Hem monomer hem de substrat aynı anda radyasyon kaynağına maruz bırakıldığından, her iki türde de aktif bölge oluşumu meydana gelir. İşlem sırasında monomerler homopolimer oluşumuna neden olabilir. Uygulamada, eşzamanlı yöntemde aşı elde etmek için gereken ışınlama dozu diğer iki yöntemden daha düşüktür.



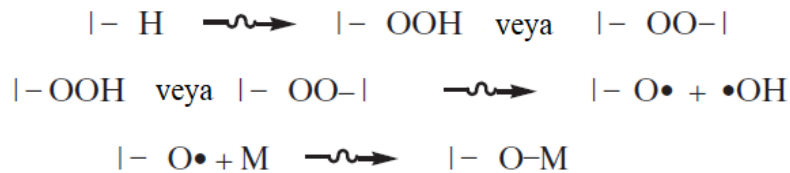
Şekil 5.9. Birlikte ışınlama ile aşılamanın şematik gösterimi, (I-H) polimer ve (M) monomer.



Şekil 5.10. İstenmeyen reaksiyon ile yan ürün oluşumu, (M_n) homopolimer.

5.4.3 Peroksidasyon ile Başlatılan Aşılama

Önceki yöntemden farklı olarak, burada gövde polimeri, hava veya oksijen varlığında yüksek enerjili radyasyona maruz bırakılarak hidroperoksit veya peroksit oluşumu sağlanır. Kararlı peroksi ürünler yüksek sıcaklıkta monomer ile muamele edilerek aşılama gerçekleştirilir. Polimerik gövde atmosferik ortamda uzun depolama süresine sahiptir.



Şekil 5.11. Peroksidasyon ile aşılamanın şematik gösterimi, (-OOH, -OO-I) peroksi ürünleri.

5.5 PLAZMA

Plazma, maddenin dördüncü hali olup yüksek sıcaklıkta, kuvvetli elektrik veya manyetik alanların etkisiyle oluşur. Argon (Ar), oksijen (O), hidrojen (H) veya karışımından oluşan yüksek derişimde iyon, elektron, radikal, nötr türler içeren oldukça yüksek reaktifliğe sahip iyonize gaz karışımıdır. Plazmalar, nötr gaz benzeri bulutlar veya yüklü iyon ışınlarına sahiptir. Enerji kazanan serbest atomlar, atom veya moleküller ile çarpışarak enerji transfer ederler. Plazma ile iyonizasyon, bağlanma, birleşme, yük transferi, ayrılma, iyon-iyon birleşmesi ve atom-atom birleşmesi gibi çeşitli reaksiyonlar gerçekleştirilir [28].

Plazma oluşturmak için farklı güç kaynakları mevcuttur. Bunlar;

- Mikrodalga (MW, 915 MHz veya 2.45 GHz)
- Radyo frekans (RF, 13.56 veya 27.12 MHz)
- Düşük frekans (LF, 50-450 kHz)
- AC veya DC

Plazma işlemi, düşük basınç (vakum) altında veya atmosferik basınçta gerçekleştirilebilir. Plazmanın sınıflandırılması gaz sıcaklığına göre olur.

5.5.1 Yüksek Sıcaklık Plazması

Güneşte meydana gelen nükleer patlamalar veya kontrollü füzyon reaksiyonlarının örnek olduğu gaz sıcaklığı 10^6 K'den fazla olan plazma türüdür.

5.5.2 Düşük Sıcaklık Plazması

Kendi içerisinde soğuk ve sıcak plazma olarak ikiye ayrılan düşük sıcaklık plazması 10^6 K'den düşük koşullarda oluşur.

Sıcak plazma; normal şartlarda 10^4 K civarındadır ve 1000 K altına düşmez. Elektrik arkı ve lamba ışıması bunlara örnek verilebilir.

Soğuk plazma; normal şartlarda 10^2 K civarındadır ve 1000 K altına altında gaz sıcaklığına sahiptir. Yük boşalımı soğuk plazmaya örnek verilebilir.

Güneş, kuzey ışıkları, şimşek, yıldırım ve lav gibi doğada kendiliğinden var olan plazmalar ise doğal plazmalardır [30].

5.5.3 Plazma ile Yüzey Modifikasyonu

Plazma ile yüzey modifikasyonu tekniğinde, kimyasal anlamda elektronlar ile iyonlar etkileşime girerek radikal oluşturma reaksiyonlarını ortaya çıkarır. Yüzey modifikasyonu sırasında radikal üretme reaksiyonu ya da zincir kesme reaksiyonu oluşur. Plazma, aşılama neden olan bir başlatıcıdır. Plazma reaksiyonları ile polimer zincirlerinde oluşan radikaller, yüksek enerjili radyasyona benzer reaksiyonlara maruz kalırlar. Plazmadaki enerji normal enerjiden (e-ışın, γ ışınlaması) daha düşüktür. Plazmanın etkileri düşük enerji seviyesi nedeniyle yüksek enerjili ışınlamanın etkilerinden daha hafiftir. Değişiklikler sadece yüzeydeki birkaç nanometre derinliğe bağlı olduğundan, gövde polimer üzerindeki giriciliği azdır. Malzemenin polimerizasyon derecesi ve kristalinite derecesi gibi yığınsal özellikleri korunur.

Plazma ile yüzeyde üç işlem yapılabilir. Yüzeyde bulunan kirlilik gibi istenmeyen türlerin giderimi sağlanır. Yüzeyi aktif hale getirerek yeni türler eklenmesi sağlanır. Yüzeyin hidrofilitik veya hidrofobiklik gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilebilir. Plazma, polimer yüzeyini bozmadan yüzey aktivasyonu, temizleme, aşındırma, aşılama ve çapraz bağlanma gibi modifikasyonları gerçekleştirir [28].

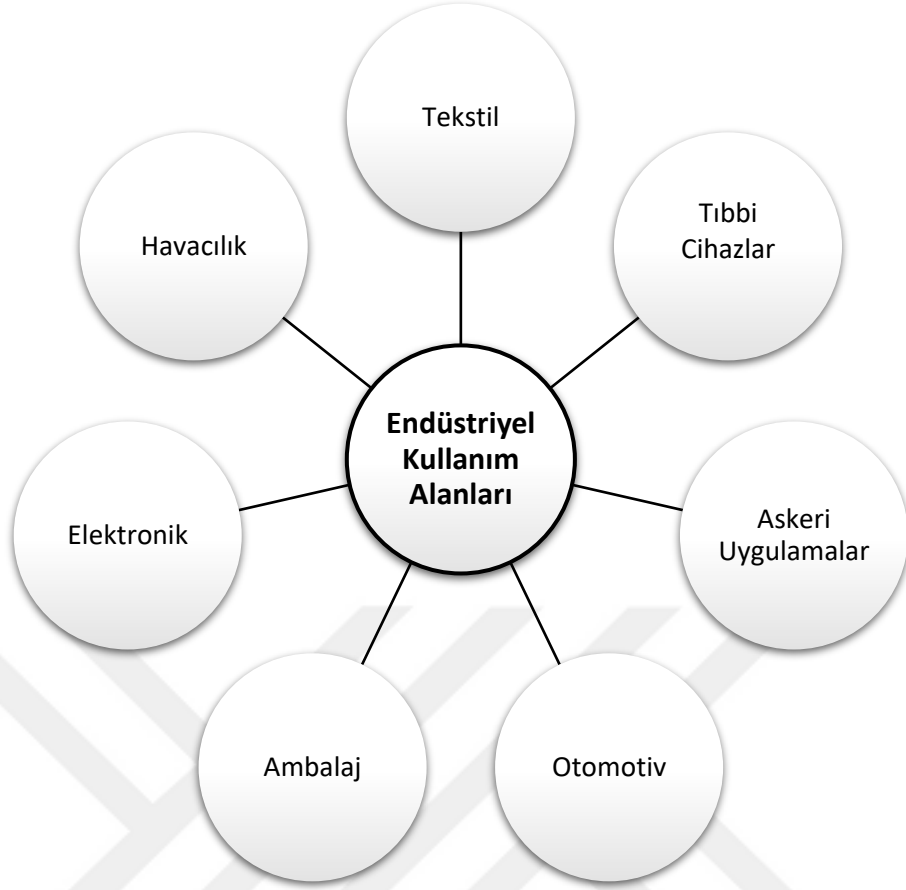
Yüzey aktivasyonu sırasında zayıf bağlar, reaktif karbonil, karboksil, hidroksil, amino veya çeşitli gruplar ile yer değiştirir.

Temizleme işlemi iyon bombardımanı sırasında yüzeyde gözle görünemeyen organik atıkların yani kirliliklerin fiziksel olarak buharlaştırarak uzaklaştırılmasıdır. Bu işlem sırasında gaz miktarı büyük önem taşır.

Aşındırma, yüzeyde bulunan zayıf kovalent bağların koparılması ile gerçekleşir. Malzemenin toplam yüzey alanı artar ve genellikle yapışma ve ıslanabilirlik özelliğini arttırmak için uygulanır

Aşılama, başlatıcı olarak plazmanın kullanıldığı aşı polimerizasyonu işlemidir.

Çapraz bağlanma, polimer yapısında meydana gelen parçalanmalar sonucunda meydana gelen reaktif grupların etkileşimi sonucunda oluşur. Plazmayı oluşturan gaz içeriğinde C, Si ve S gibi bağ yapıcı atomlar bulunmalıdır [30].



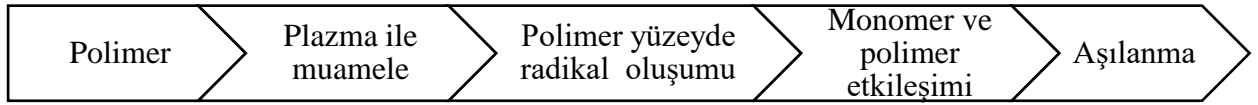
Şekil 5.12. Plazma ile yüzey modifikasyon işleminin endüstriyel kullanım alanları.

Plazma işlemi ile malzemede ıslanabilirlik (hidrofilik&hidrofobik), yüzey pürüzlülüğü, iletkenlik özelliği ve işlenebilirlik geliştirilebilir; termal dayanıklılık, mekanik mukavemet, çözücü direnci, yüzey yapışma özelliği artırılabilir; kuvvetli asit-baz uygulamalarında kararlılık sağlanabilir.

5.5.4 Plazma Radyasyonu ile Aşılama

Plazmalar nötr gaz benzeri bulutlar veya yüklü iyon ışınlarına sahiptir. Tipik olarak termal, elektriksel veya ışık (UV ışığı veya lazerden yoğun görülen ışık) ve bir gaz iyonlaştırarak, elektronları atomlardan uzaklaştırarak oluştururlar ve böylece pozitif ve negatif yüklerin serbestçe hareket etmesini sağlarlar [28].

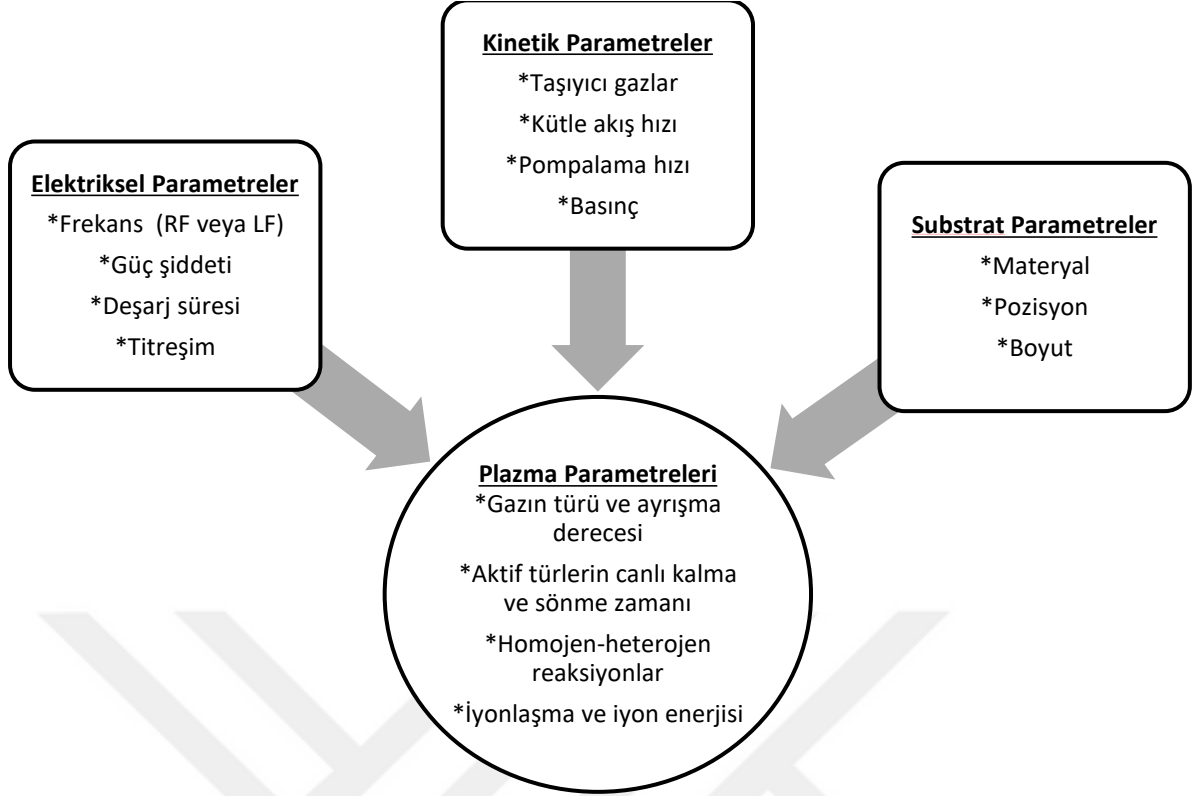
Ön ışınlama ile aşılama;



Şekil 5.13. Ön ışınlama ile aşılamanın akış şeması.

5.5.5 Plazma Parametreleri

Plazmanın en önemli avantajı, yüzey kimyasının son derece seçici olmasıdır. Plazma sistemleri, gaz türünü, akışını, basıncını ve konsantrasyonunu kontrol ederek işleme koşullarını kontrol eder. Dahası, enerji frekansı ve voltaj konfigürasyonu üzerinde kontrol sağlanabilir. Plazma, bir malzemeye üç boyutlu olarak muamele etme konusunda eşsiz yeteneğe sahiptir. Plazma, aynı zamanda, işlemde kaynaklanan tehlikeli ürünler içermeyen yeşil bir süreçtir [30].

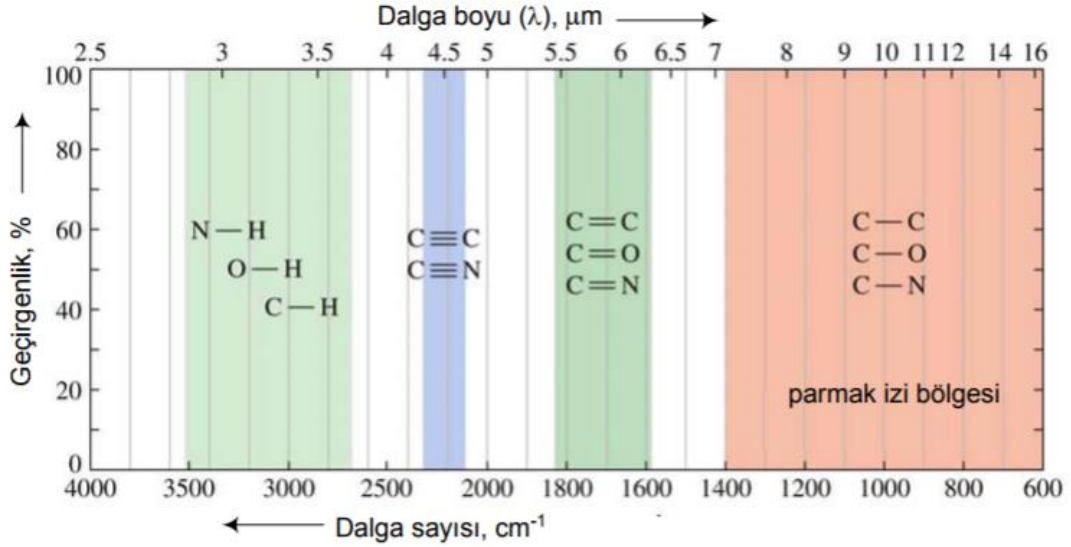


Şekil 5.14. Modifiye edilmiş yüzeyin özelliklerini belirleyen plazma parametreleri.

6. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

6.1 Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

FT-IR, kızılötesi spektroskopisinin tercih edilen yöntemi olan Fourier Transform InfraRed'ı ifade etmektedir. Kızıl ötesi spektroskopide, IR radyasyonu bir numuneden geçirilir. Kızılötesi radyasyonun bazıları numune tarafından absorbe edilir ve bazıları iletilir. Elde edilen spektrum moleküler absorpsiyon ve iletimi temsil eder ve numunenin moleküler parmak izini oluşturur. İki eşsiz moleküler yapının parmak izi, aynı kızılötesi spektrumunu oluşturmaz. Bu, kızılötesi spektroskopiyi çeşitli analiz türleri için yararlı kılar.



Şekil 6.1. Farklı bağların dalga boyu, dalga sayısı ve geçirgenlik bilgileri.

Kızılötesi spektrum, malzemeyi oluşturan atomların bağları arasındaki titreşim frekanslarına karşılık gelen absorban pikleri olan bir numunenin parmak izini temsil eder.

Her bir farklı malzeme, atomların benzersiz bir kombinasyonu olduğundan, hiçbir iki bileşik aynı kızılötesi spektrumunu oluşturmaz. Bu nedenle, kızılötesi spektroskopisi, her tür materyalin pozitif tanımlanmasına neden olabilir. Buna ek olarak, spektrumdaki piklerinin boyutu, mevcut malzeme miktarının doğrudan bir göstergesidir. Modern yazılım algoritmaları ile kızılötesi nicel analiz için mükemmel bir araçtır [31].

Çizelge 6.1. Bazı organik grupların frekans aralıkları.

Bağ	Bileşiğin Tipi	Dalga sayısı, cm ⁻¹
C-H	Alkan	2850-2970
C-H	Alken (>C=C< ^H)	3010-3095; 675-995
C-H	Alkin (-C≡C - H)	3300
C-H	Aromatik halka	3010-3100; 690-900
	Monomerik alkol, fenol	3590-3650
O-H	H-bağlı alkol, fenol	3200-3600
	Monomerik karboksilik asit	3500-3650
	H-bağlı karboksilik asit	2500-2700
N-H	Amin, amid	3300-3500
C=C	Alken	1610-1680
C=C	Aromatik halka	1500-1600
C≡C	Alkin	2100-2260
C-N	Amin, amid	1180-1360
C≡N	Nitril	2210-2280
C-O	Alkol, eter, karboksilik asit, ester	1050-1300
C=O	Aldehit, keton, karboksilik asit, ester	1690-1760
NO ₂	Nitro bileşikleri	1500-1570; 1300-1370

FT-IR;

- Bilinmeyen malzemeleri tanımlayabilir.
- Bir numunenin kalitesini veya tutarlılığını belirleyebilir.
- Bir karışımdaki bileşenlerin miktarını belirleyebilir.

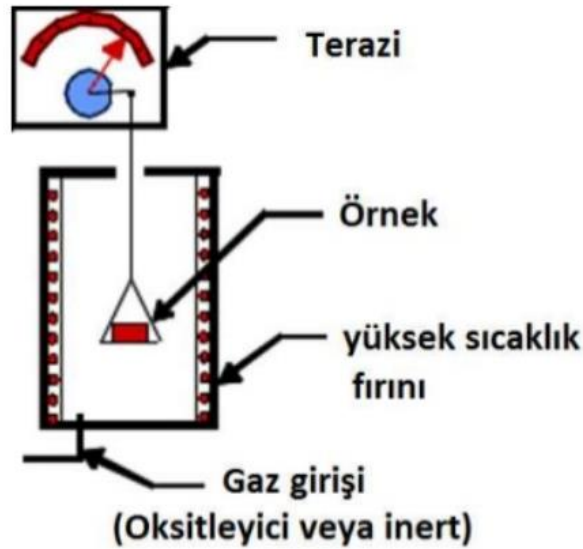
6.2 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

X-Işını fotoelektron spektroskopisi çok hassas bir yüzey metodu olup katı yüzeyler üzerindeki elementlerin türleri, nicelikleri ve kimyasal bağlanma özellikleri hakkında bilgi verir. XPS ile metal, seramik ve polimerik malzemeler karakterize edilebilir.

6.3 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termal analiz, bir maddenin fiziksel özelliklerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçerken, maddenin kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulduğu bir grup teknik içerir. Termogravimetrik analizde (TGA), bir maddenin kütlesinin değişimi sıcaklık fonksiyonu olarak ölçülür. Termogravimetrik analiz, plastik, lastik, kompozitler, yapıştırmacılar veya kaplamalar gibi polimerlerin test edilmesinde son derece yararlıdır. Doğal olarak kantitatif ve bu nedenle son derece güçlü bir termal tekniktir, ancak doğrudan kimyasal bilgi vermez. Malzemeler, gerekli atmosfer

altındaki yüksek sıcaklıklarda karşılaştırılabilir. Sıcaklık programlamasının ve gaz halindeki ortamın dikkatli seçilmesiyle, birçok karmaşık malzeme veya karışım bileşenlerinin seçici olarak parçalanması veya çıkarılması yoluyla malzeme bileşimi analiz edilebilir. TGA eğrisi bozunma sıcaklığı ve mekanizmalarını açıklığa kavuşturmaya yardımcı olabilir. Böylelikle ilgili malzemenin termal kararlılığı hakkında bilgi edinebiliriz. Bu yaklaşım, polimerdeki dolgu maddesi, kül, nem ve uçucu içeriği analiz etmek için düzenli olarak kullanılabilir. Malzeme karakterizasyonu açısından TGA spektrumu, polimerik malzemeleri parmak izini tanımlama veya kontrolü için kullanılabilir. Korozyon araştırmaları sırasında diğer reaktif gazlar veya buharlar ile oksidasyon veya reaksiyonları incelemek için TGA alternatif bir seçenek olabilir. Ayrıca polimerlerin yanabilirliğini değerlendirmek için de kullanılabilir.

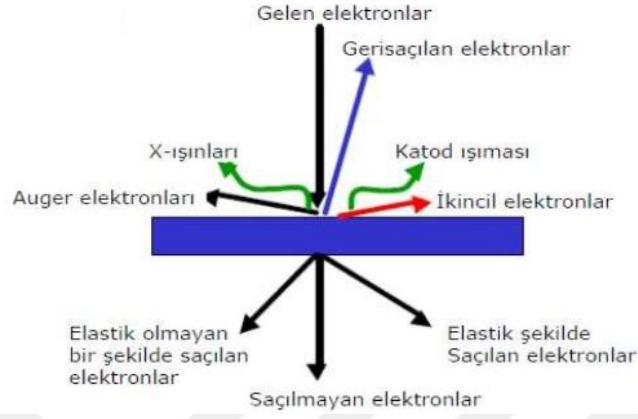


Şekil 6.2. TGA cihazının şematik gösterimi.

6.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM, katı malzemelerin görüntü ve kimyasal analizi için kullanılan bir cihazdır. Numunenin yüzey özelliklerini, nasıl görüldüğünü, ne şekilde yönlendiği gibi parametrelerin incelendiği topografik özellikler, partiküllerin şekil ve boyutuyla ilgili morfolojik bilgiler, hangi elementlerin bulunduğu dair kimyasal kompozisyon analizi ve kristal yapılar, faz çeşitliliği hakkında kristalografik bilgi analizi yapmak için

kullanılmasını sağlar. Taramalı elektron mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope) odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. SEM, optik mikroskoplara göre daha fazla ayırma gücü ve odak derinliği sağlar [32].



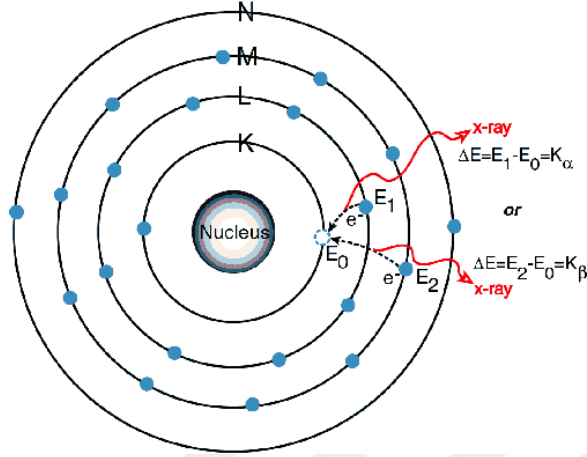
Şekil 6.3. Elektron numune etkileşimi.

Taramalı elektron mikroskobu, bir görüntü oluşturmak için ışık yerine elektronları kullanan bir mikroskop kullanır. Daha yüksek büyütme, daha büyük odak derinliği ve daha yüksek çözünürlük kombinasyonu, belirli polimerik alanın analizinde kullanılan yararlı bir araçtır.

6.5 Enerji Dağılım X-ışını Spektrometresi (EDX)

Enerji Dağılımlı X-ışını spektroskopisi, bir numunenin elemental analizi veya kimyasal karakterizasyonu için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu yöntemde atom yörüngesinden koparılan ikincil elektronlar sonucu oluşan yörüngedeki boşluklar, kararlı hale gelebilmek için o yörüngedeki boşluğu doldurması gerekmektedir. Örneğin, K yörüngesinden koparılan bir elektron, boşluğun doldurulması için L veya M yörüngelerinden bir elektron gerekmektedir. Yörüngedeki konum yakınlıklarının olasılığına göre, en yakın elektron K yörüngesindeki boşluğu doldurur. Yörüngeler arasında enerji farklarının bulunmasından dolayı, fazla enerjisini X-ışını olarak saçmaktadır. Bu doğrultuda, her bir X-ışınında karakteristik bir bilgi sağlanmaktadır. Bu karakteristik bilgi ile kimyasal ve elemental analizler yapılabilmektedir. Çünkü her bir elementin, K, L, M yörüngelerinden çıkan X-ışını değerleri karakteristik olduğundan dolayı farklıdır ve bilinmektedir. Böylelikle, elemente özgü karakteristik X-ışınları EDX (Energy Dispersive X-ray) veya WDX (Wavelength Dispersive X-ray)

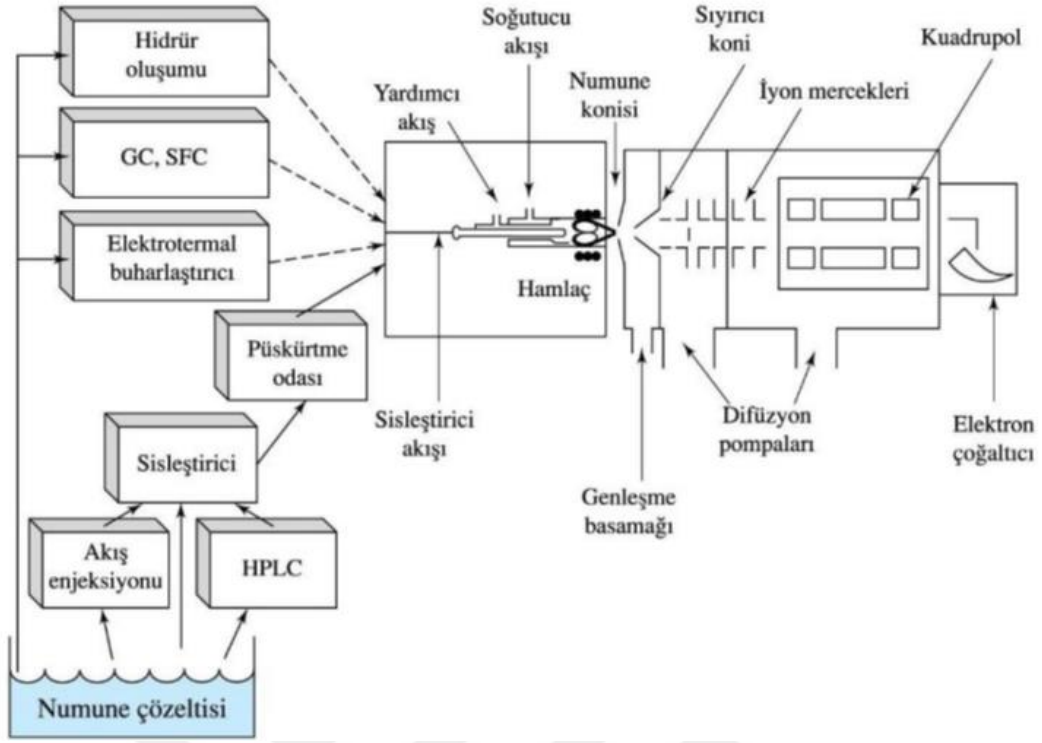
detektöründe tespit edilerek hangi elemente ait olduğuna göre elemental ve kimyasal analiz yapılmaktadır. Bu da daha detaylı bir analiz yapılmasına neden olabilmektedir. X ışınlarında bilgi derinliği ise 3000 nm'ye kadar ulaşmaktadır [32].



Şekil 6.4. X-ışını oluşumu.

6.6 İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS)

ICP-MS'de, yatay konumlandırılan plazma meşale, pozitif yüklü iyonlar üretmek için kullanılmaktadır. Bu enstrümanlarda, geleneksel bir ICP meşale içinde üretilen pozitif metal iyonları, bir kütle analizörüne, genellikle bir dörtlü kutba bağlı, farklı olarak pompalanan bir arayüz aracılığıyla örneklenir. Bu şekilde üretilen ve geleneksel ICP optik spektrumlarına kıyasla oldukça basit olan spektrumlar mevcut her element için basit bir izotop pik serisinden oluşmaktadır. Bu spektrumlar, numunede bulunan elementleri tanımlamak ve nicel tayinleri için kullanılmaktadır. Genellikle kantitatif analizler, analit için iyon sayımının bir iç standart için olan sayıma oranı konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak çizilen kalibrasyon eğrilerine dayanmaktadır [33].



Şekil 6.5. ICP-MS şematik gösterimi.

Şekil 6.5'te ticari bir ICP-MS sisteminin bileşenleri şematik olarak gösterilmektedir. Cihazın en önemli parçası, atmosfer basıncında çalışan ICP hamlacını 10^{-4} torr'dan daha düşük bir basınca düşürerek kütle spektrometresi ile birleştiren arayüzdür. Bu birleştirme, merkezde 1 mm'lik küçük bir deliği olan, su soğutmalı bir nikel koni olan bir örnekleme konisi içeren, diferansiyel olarak pompalanan bir arayüz bağlayıcısı ile gerçekleştirilmektedir. Sıcak plazma gazı bu delikten mekanik bir pompa vasıtasıyla yaklaşık 1 torr'luk bir basınçta muhafaza edilen bir bölgeye iletilmektedir. Bu bölgede, gazın hızlı bir şekilde genişlemesi meydana gelir ve buda soğumasına neden olmaktadır. Bu bölgedeki gaz fraksiyonu, daha sonra skimmer denilen ikinci bir koni içindeki küçük bir delikten ve kütle spektrometresinin basıncında tutulan bir odaya geçer. Burada, pozitif iyonlar negatif voltajla elektronlardan ve moleküler türlerden ayrılır, hızlanır ve bir manyetik iyon lensi ile dört kutuplu bir kütle analizörünün giriş deliğine odaklanırlar. Periyodik tablodaki elementlerin %90'ından fazlası ICP-MS tarafından belirlenebilmektedir. Çoğu element için 0,1 ila 10 ppb aralığında gözlenebilir sınırları ile element başına 10 saniye ölçüm sürelerinde elde edilmektedir. Kalibrasyon eğrilerinin orta bölgelerindeki derişimler için % 2 ila %4'lük göreceli standart sapmalar görülebilmektedir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

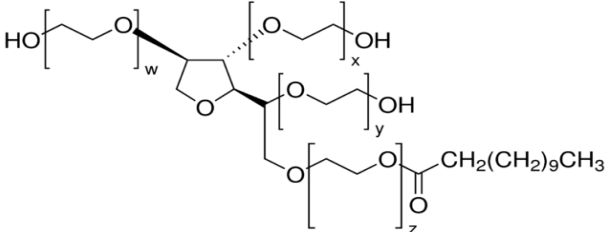
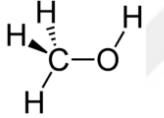
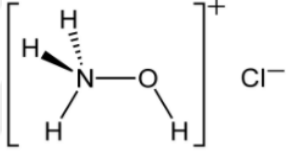
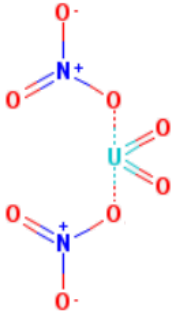
7.1 Kullanılan Kimyasallar

Uranyum iyonu adsorpsiyonu için geliştirilen adsorbent, dokumasız pamuk kumaştan elde edilmiştir ve Marusan Industry Co., Ltd (Japonya) temin edilmiştir. Aşılama işlemi için kullanılan akrilonitril monomeri (C_3H_3N , AN) ve yüzey aktif madde olarak kullanılan Tween 20 (polietilen glikol sorbitan monolaurat) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. AN içerisinde bulunan inhibitörün uzaklaştırılması işleminde kullanılan alüminyum oksit (Al_2O_3) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Aşılama işlemi için kullanılan kumaşların yıkanmasında kullanılan metanol (CH_3OH) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir.

AN aşılama işlemi için kullanılan dokumasız pamuğun modifikasyonu için kullanılan hidroksilamin hidroklorür ($HONH_2.HCl$, HA) ve sodyum hidroksit ($NaOH$) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmaları için kullanılan uranyum çözeltisi, uranyl nitrat heksahidrat ($UO_2(NO_3)_2.6H_2O$) tuzundan hazırlanmış ve The British Drug Houses Ltd. (BDH) firmasından temin edilmiştir. ICP-MS analizleri için kullanılan nitrik asit (HNO_3) (%69) Fluka firmasından tedarik edilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflığa sahiptir.

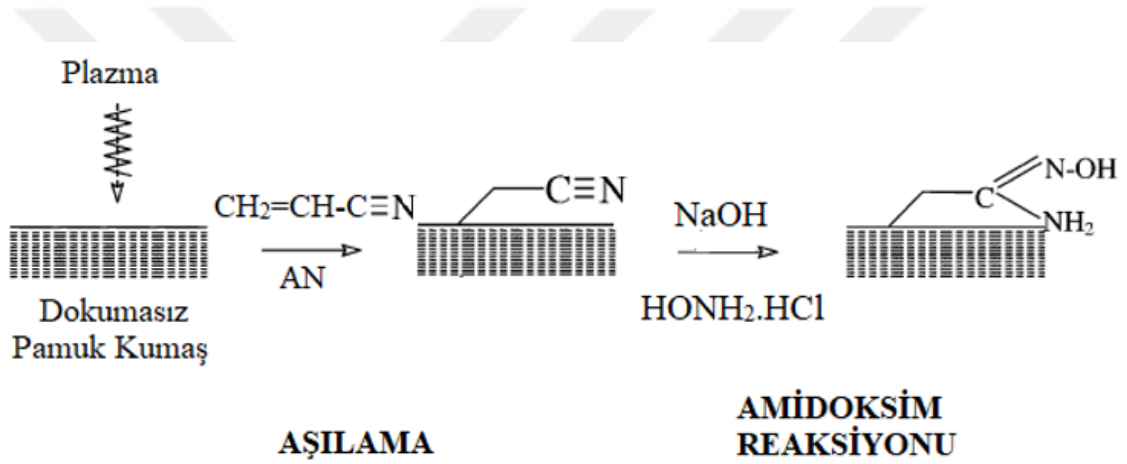
Çizelge 7.1. Kullanılan kimyasallar ve moleküler yapıları.

Kullanılan Kimyasal	Kullanılan Kimyasalın Yapısı
Akrilonitril	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$
Tween 20	
Methanol	
Hidroksilamin Hidroklorür (HA)	
Uranil Nitrat	

7.2 Dokumasız Pamuk Kumaş Yüzeyine Plazma Tekniği ile Akrilonitril Aşıl原因mış Kumaşların Hazırlanması

Bu tez çalışmasında, deniz suyunda bulunan eser miktarda uranyumun geri kazanımında kullanılacak fonksiyonel adsorbent malzemenin hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla dokumasız pamuk kumaş kullanılmış ve adsorbent malzemenin hazırlanması üç ana adımda gerçekleştirilmiştir:

- I. Dokumasız pamuk kumaş yüzeyi plazma muamelesi ile ön ışınlamaya tabi tutularak radikal oluşumu sağlanmıştır.
- II. AN emülsiyon çözeltisi ile radikalik yüzey belirlenen sıcaklıkta aşıl原因mıştır.
- III. AN aşıl原因an dokumasız pamuk kumaş yapısındaki nitril grupları HA ile modifiye edilerek amidoksim gruplarına dönüşümü sağlanmıştır.



Şekil 7.1. Plazma tekniği kullanılarak AN aşıl原因mış dokumasız pamuk kumaşın HA ile modifiye edilmesinin şematik gösterimi.

Aşıl原因ma işlemini etkileyen en büyük etkenlerden biri plazma koşullarıdır. Deney grubumuz tarafından yapılan daha önceki çalışmadan referans alınarak, plazma gazı argon ve plazma basıncı 0,2 mbar olarak belirlenmiştir [34]. Plazma ile muamele süresi 3, 5 ve 10 dk olarak çalışılmıştır. Ayrıca 60, 80, ve 100 watt olmak üzere 3 farklı plazma gücü denenmiştir.

Aşı çözeltisini hazırlamadan önce AN monomeri Al₂O₃ geçirilerek monomer içerisinde bulunan inhibitör uzaklaştırılmıştır. Ön ışınlamaya tabi tutulan dokumasız pamuk kumaş, azot atmosferinde %10 (w/w), %30 (w/w), %50 (w/w) ve %70 (w/w), derişimlerde hazırlanan AN emülsiyon çözeltisi içerisinde daldırılarak belirlenen süre boyunca aşıl原因ma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Emülsiyon çözeltisi %0,5 yüzey

aktif madde, Tween 20, eklenerek elde edilmiştir. Reaksiyon süreleri 6 ve 24 saat olarak çalışılmıştır. Aşılama reaksiyonu 40, 60 ve 70°C'de gerçekleştirilmiştir. Farklı parametrelerde gerçekleştirilen aşı reaksiyonlarının optimum koşulları aşılama dereceleri Eşitlik 3'ten hesaplanarak belirlenmiştir.

$$\%Aşılama Derecesi = \frac{m_1 - m_0}{m_0} * 100 \quad \text{Eşitlik 3}$$

Eşitlikteki, m_0 ve m_1 sırasıyla dokumasız pamuk kumaşının ve AN aşılansız dokumasız kumaşın kuru ağırlıklarıdır.

7.3 Aşılansız Kumaşların Hidroksilamin Hidroklorür ile Modifikasyonu

Optimum koşullarda aşılansız dokumasız pamuk kumaş yüzeyinde bulunan nitril grupları, hidroksilamin hidroklorür (HA) kullanılarak amidoksim (AO) yapısına dönüştürülmüştür. Uranyum iyonuna afinitesi bulunan fonksiyonel AO grupları sayesinde adsorpsiyon kapasitesinin artması amaçlanmıştır. Modifikasyon işlemi; 1:1 (v/v) su/metanol çözücüsü içerisinde %6 (w/v) $NH_2OH.HCl$ eklenerek hazırlanmıştır. Hazırlanan modifikasyon çözeltisine, stokiometrik oranda $NaOH$ eklenerek çözelti pH'sı 7'ye ayarlanmıştır. Aşılansız kumaş hazırlanan modifikasyon çözeltisi ile 24 saat reaksiyona sokularak AO gruplarının dönüşüm sağlanmıştır. İlk 2 saat boyunca ve son 24. saatte örnek alınarak modifikasyon dönüşümü gözlemlenmiştir. Modifikasyon dönüşümü Eşitlik 4'ten hesaplanmıştır.

$$AO \text{ dönüşümü } \left(\frac{mmol}{g} \right) = 1000 (m_3 - m_2) / 33 / m_2 \quad \text{Eşitlik 4}$$

Eşitlikteki, m_2 ve m_3 sırasıyla AN aşılansız dokumasız pamuk kumaşı ve modifiye edilmiş dokumasız kumaşın kuru ağırlıklarıdır. Eşitlikte yer alan 33 ise gram cinsinden hidroksilamin grubunun molekül ağırlığıdır.

7.4 Uranyum Örneklerinin Hazırlanması

Uranyum adsorpsiyonu çalışmaları, (0,055 µS/cm) TKA marka Smart 2 Pure model cihazdan alınan ultra saf su ile 500 ppm stok olarak hazırlanan uranil nitrat çözeltisi ile yapılmıştır. Farklı konsantrasyonlara seyreltilen çözeltilerin pH ayarlamaları Thermo Scientific Orion 3 Star Benchtop model pH metre ile gerçekleştirilmiştir. pH ayarlamalarında farklı konsantrasyonlarda asit olarak HCl ve baz olarak NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

7.5 AO Grubu İçeren Dokumasız Pamuk Kumaşların U(VI) Adsorpsiyonu

7.5.1 U (VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşların adsorpsiyonunun maksimum olduğu koşulu bulmak için 10 ppm U(VI) çözeltisinde pH taraması yapılmıştır. pH 3.00 ile 7.00 aralığında 30 mL çözeltide, 25°C'de 200 rpm hızda orbital karıştırıcıda eş zamanlı olarak her bir pH değeri için ikişer deney gerçekleştirilmiştir. 24 saatin sonunda ICP-MS cihazı ile sonuçlar tayin edilmiştir.

7.5.2 U (VI) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği

Optimum pH ortamında 10 ppm, 30 mL U(VI) çözeltisinden 24 saat boyunca belirli aralıklarla örnekler alınmış ve ICP-MS cihazı ile U(VI) iyonu derişimleri tayin edilmiştir. Kinetik çalışma, 25°C'de 200 rpm orbital karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar yalancı birinci derece ve ikinci derece izotermlerde incelenmiştir.

Kinetik çalışmasında adsorplanan U(VI) iyonları için yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiği denklemi Eşitlik 5'e göre hesaplanmıştır.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Eşitlik 5

q_t = t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 = Yalancı birinci derece hız sabiti

t= süre (dk)

Kinetik çalışmasında adsorplanan U(VI) iyonları için yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği denklemleri Eşitlik 6'ya göre hesaplanmıştır;

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t$$

Eşitlik 6

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t = t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_2 = Yalancı ikinci derece hız sabiti

t= süre (dk)

7.5.3 U (VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

pH taraması sonucunda belirlenen optimum pH değerinde, derişimin adsorpsiyona olan etkisi incelenmiştir. Derişim etkisini gözlemleyebilmek için 1, 10, 50, 100 ve 250ppm derişimlerde, 30 mL U(VI) çözeltileri hazırlanmış ve adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda dokumasız kumaşlar çözeltiden uzaklaştırılmış ve çözeltide kalan U(VI) iyon derişimleri ICP-MS cihazı ile tayin edilmiştir.

7.5.4 U (VI) İyonlarının Desorpsiyon Çalışmaları

Modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşların desorpsiyon işlemi, 10 ppm U(VI) çözeltisinde adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra, 10 mL, %1HNO₃ (v/v) çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca adsorbent malzemenin pratik kullanımını incelemek için desorpsiyon kinetiği çalışması da yapılmıştır.

7.6 ICP-MS ile Uranyum Analizi

Uranyum analiz çalışmaları için Thermo FISCHER marka X Serisi 2 model İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanılmıştır. 1, 5, 10, 50 ve 100ppb kalibrasyon çözeltileri 1 ppm U (VI) stok çözeltisinden seyreltilip hazırlanmış ve analizler U²³⁸ izotopuna göre tayin edilmiştir.

7.7 Modifiye Edilmiş Dokumasız Pamuk Kumaş Adsorbentin Karakterizasyonu

7.7.1 FTIR

Dokumasız pamuk kumaş, AN aşılınmış, AO grubu içeren modifiye edilmiş ve U(VI) tutmuş dokumasız pamuk kumaşlar FTIR ile karakterize edilerek kimyasal yapıdaki değişimler gözlemlenmiştir. Karakterizasyon işlemi sırasında tarama $4000-400\text{cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ve 4 cm^{-1} ayırıcılıkta gerçekleştirilmiştir. Thermo Scientific Nicolet İS10 model FTIR spektrometresi kullanılmıştır.

7.7.2 XPS

XPS analizi ile dokumasız pamuk kumaş, AN aşılınmış dokumasız pamuk kumaş, AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş ve U(VI) adsorplamış dokumasız pamuk kumaşın yüzey kimyasal yapıları ve elementel bileşimini tayin etmek üzere Thermo Scientific (ABD) marka K-Alpha X-ray model X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır.

7.7.3 TGA

Termogravimetrik analizler Perkin Elmer Pyris 1 model termogravimetri cihazı ile yapılmıştır. Sıcaklık artışı $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olarak ayarlanmış ve analiz işlemi azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

7.7.4 SEM ve EDX

SEM ve EDX analizleri ile dokumasız pamuk kumaş, AN aşılınmış, AO grubu içeren modifiye edilmiş ve U(VI) adsorplamış dokumasız pamuk kumaşların lif çapları belirlenmiş ve yüzey topografisi ve morfolojisi hakkında bilgi edinilmiştir. Yüzey görüntüleme işlemi Carl Zeiss marka EVO 50 EP model taramalı elektron mikroskopu ile gerçekleştirilmiştir. İletkenlik sağlamak için yüzeyi altın kaplanan kumaşlar vakum altında incelenmiştir.

8. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

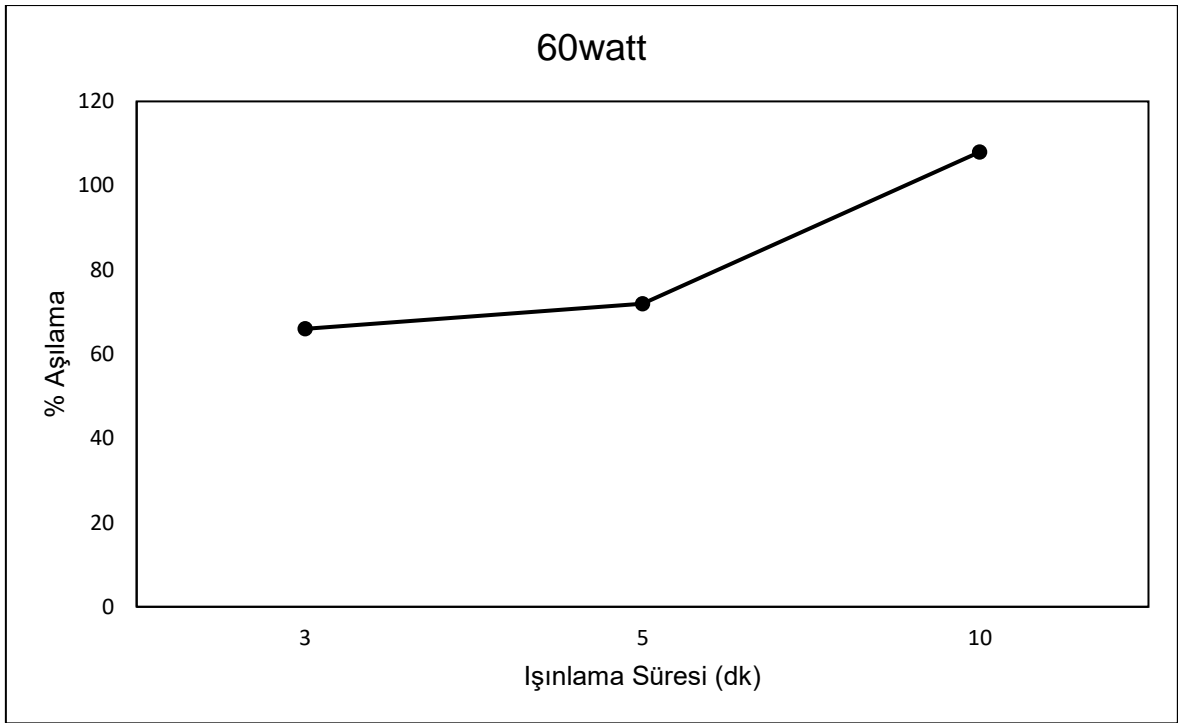
Bu çalışmada, deniz suyunda bulunan ve nükleer enerji kaynağı olarak kullanılan uranyum iyonlarının geri kazanımı için amidoksim grupları içeren dokumasız pamuk kumaşlar, plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Adsorbent malzemeyi elde etmek için baz polimer olarak dokumasız pamuk kumaş kullanılmış ve akrilonitril monomeri plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu tekniği kullanılarak dokumasız pamuk kumaşa aşılanmıştır. Daha sonra uranil iyonlarını seçimli olarak adsorplamak için nitril grupları amidoksim gruplarına dönüştürülmüştür. Literatürde, akrilonitril monomeri farklı türde polimerik gövdelerin üzerine, değişik yöntemlerle aşılanarak birçok malzeme geliştirilmiştir. Akkaş Kavaklı ve ark. (2000), Co-60 kaynağı kullanarak hidrojel yüzeyine akrilonitril aşılamışlardır [35]. Fakat literatür çalışmalarından farklı ve ilk olarak bu tez çalışmasında gövde polimer olarak doğal polimer olan çevre ile dost dokumasız pamuk kumaşlar kullanılmıştır. Gövde polimeri olarak dokumasız pamuk kumaş kullanılması hem ucuz olması hem de yaygın kullanımı ve üretimi sayesinde avantaj sağlamaktadır.

8.1 Dokumasız Pamuk Kumaş Yüzeyine Plazma ile Başlatılan Aşı Polimerizasyonu Kullanılarak AN Aşılanması

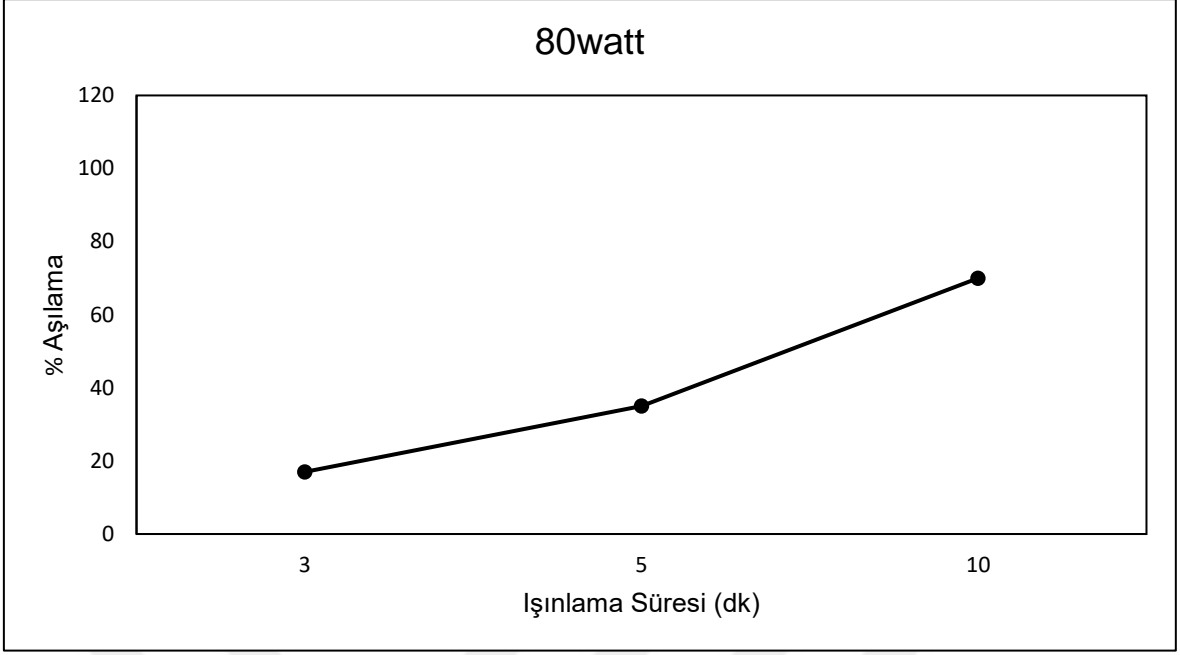
Deniz suyunda bulunan eser miktarda uranyumun geri kazanımında kullanılacak fonksiyonel adsorbent malzemenin hazırlanması üç ana basamakta gerçekleştirilmiştir: Dokumasız pamuk kumaş yüzeyi plazma muamelesi ile ön ışınlamaya tabi tutularak radikal oluşturulmuş, akrilonitril emülsiyon çözeltisi ile dokumasız pamuk kumaşlar belirlenen sıcaklıkta aşılanmış ve AN aşılanan dokumasız pamuk kumaş yapısındaki nitril grupları hidroksilamin ile modifiye edilerek amidoksim gruplarına dönüşümü sağlanmıştır.

Plazma muamele koşulları aşılanmanın gerçekleştirilebilmesi için büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada plazma işlem koşulları olarak grubumuzdaki çalışmalar referans alınarak plazma gazı olarak argon gazı kullanılmış ve plazma basıncı olarak 0,2 mbar belirlenmiştir [34]. Aşılanacak olan akrilonitril suda çözünmediğinden dolayı, yüzey aktif madde eklenerek çözücü olarak su kullanılarak emülsiyon çözeltisi hazırlanmıştır. Liu ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada %30 AN emülsiyon çözeltisi kullanılarak PE kumaş üzerinde en iyi aşılanma derecesi

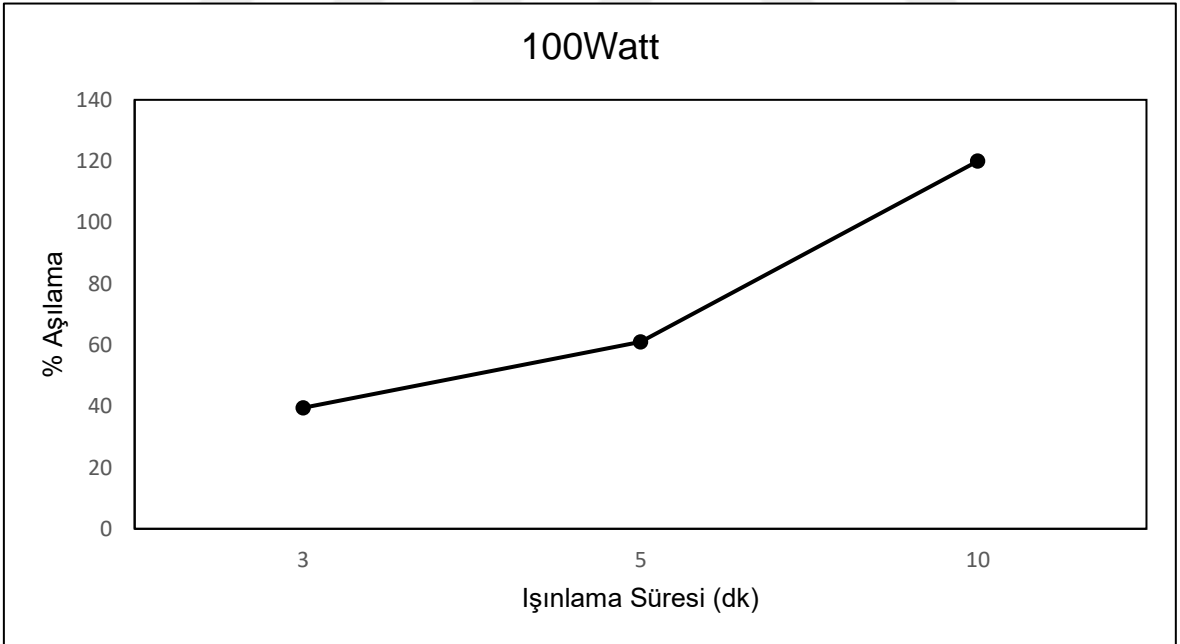
elde edilmiştir [10]. Bizim çalışmamızda da bu çalışmadan yola çıkılarak plazma parametrelerini denemek üzere ilk olarak %30 oranında AN kullanılmış ve %0,5 Tween 20 eklenerek emülsiyon çözeltisi hazırlanmıştır. Plazma ile ön muamele edilen dokumasız pamuk kumaşların her biri 0,2 mbar basınçta farklı sürelerde (3, 5, ve 10dk) ve farklı plazma gücünde, 60, 80 ve 100 Watt'ta Ar gazı ile muamele edilmişlerdir. Ön muamele ile radikaller oluşturulan dokumasız pamuk kumaşlar, azot atmosferinde hazırlanan AN emülsiyon çözeltileri ile 6 saat boyunca 60°C'de muamele edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 8.1, 8.2 ve 8.3'de gösterilmiştir.



Şekil 8.1.Farklı sürelerde Ar-Plazma ile işlem görmüş dokumasız pamuk kumaş yüzeyine AN aşılama. Çözelti derişimi: %30 AN/ su/ %0,5 Tween 20, reaksiyon sıcaklığı: 60°C, reaksiyon süresi: 24 saat.



Şekil 8.2. Farklı sürelerde Ar-Plazma ile işlem görmüş dokumasız pamuk kumaş yüzeyine AN aşılama. Çözelti derişimi: %30 AN/ su/ %0,5 Tween 20, reaksiyon sıcaklığı: 60°C, reaksiyon süresi: 24 saat.



Şekil 8.3. Farklı sürelerde Ar-Plazma ile işlem görmüş dokumasız pamuk kumaş yüzeyine AN aşılama. Çözelti derişimi: %30 AN/ su/ %0,5 Tween 20, reaksiyon sıcaklığı: 60°C, reaksiyon süresi: 24 saat.

Yukarıda bulunan üç grafik incelendiğinde en iyi aşılama koşulunun 100W ve 10dk olduğu gözlemlenmiştir. Aşılama derecesini arttırmak için plazma ile ön muamele edilmiş dokumasız pamuk kumaşların AN ile aşılması farklı reaksiyon sıcaklıklarında (40, 60 ve 70°C) denenmiştir. Çalışmalar sonucunda, 40°C aşılama gözlemlenmezken; sıcaklık 70°C'ye çıkarıldığında dokumasız pamuk kumaşın yapısında bozunmalar gözlemlenmiştir. Bu nedenle aşılama sıcaklığı olarak 60°C olarak belirlenmiştir.

Ön ışınlamaya tabi tutulan dokumasız pamuk kumaş N₂ atmosferinde değişik derişimlerde (%10, %30, %50, %70 w/w) monomer çözeltisi içerisine daldırıldıktan sonra 60°C'de 24 saat reaksiyona tabi tutulmuştur. %10 (w/w) derişimde hazırlanan AN çözeltisinden düşük oranda aşılama gözlemlenirken, %50 ve %70 (w/w) derişimlerinde hazırlanan AN çözeltilerinde homopolimer oluşumu gözlemlenmiştir. Aşılama bütün kumaşlar önce metanol ve daha sonra saf su ile yıkanarak, 40°C'de 24 saat etüvde kurutulmuş ve sonra kuru ağırlıkları tartılarak aşılama dereceleri Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanmıştır. Grafikler incelendiğinde en yüksek aşılama derecesinin yaklaşık %120 olduğu ve bu değere 100 watt plazma gücü ve 10 dakika plazma muamele süresinde ulaşıldığı görülmektedir.

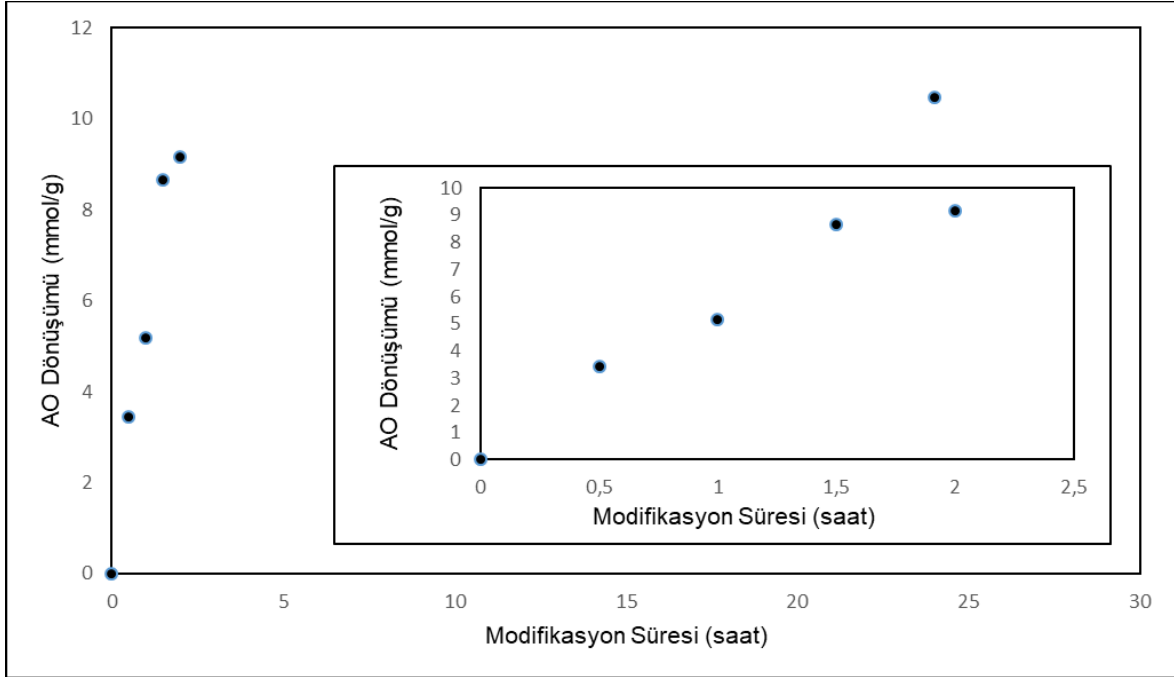
Optimum aşılama koşulu olarak 100 watt plazma gücü, 10 dk plazma muamele süresi, 0.2 mbar basınç ve Ar gazı atmosferi olarak karar verilmiş ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak dokumasız pamuk kumaş örnekleri bu koşullarda ön ışınlamaya tabi tutularak hazırlanmıştır. Çalışmalar için büyük parça hazırlandığından dolayı bu çalışma sonucunda %90 aşılama derecesine sahip dokumasız pamuk elde edilmiş ve tüm adsorpsiyon çalışmalarında bu dokumasız pamuk kumaş kullanılmıştır.

8.2 AO Grubu İçeren Dokumasız Pamuk Kumaşların Hazırlanması

Nitril grupları hidroksil amin ile modifiye edilerek amidoksim gruplarına dönüştürülmüş ve böylece amidoksim gruplarının yüksek seçiciliğinden dolayı, hedef iyonlara karşı seçici fonksiyonel gruplara sahip polimerik malzeme elde edilmiştir. Modifikasyon işlemi, 50:50 (v/v) metanol/ su çözücüsü içerisinde %6 (w/v) hidroksilamin hidroklorür çözeltisi hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltiye hidroksilamin hidroklorür ile stokiometrik oranda NaOH eklenerek pH nötrale edilmiştir. Hazırlanan çözelti içerisine konulan aşılama dokumasız pamuk

kumaşların amidoksim dönüşüm reaksiyonu 50°C'de ilk iki saat boyunca her 30dk'da bir örnek alınarak gerçekleştirilmiştir ve reaksiyon 24 saatte tamamlanmıştır. AO dönüşümleri Eşitlik 4'ten yararlanılarak 10,48 mmol/g aşılı kumaş olarak hesaplanmıştır.

Hesaplanan sonuçlar Şekil 8.4'te yer almaktadır.



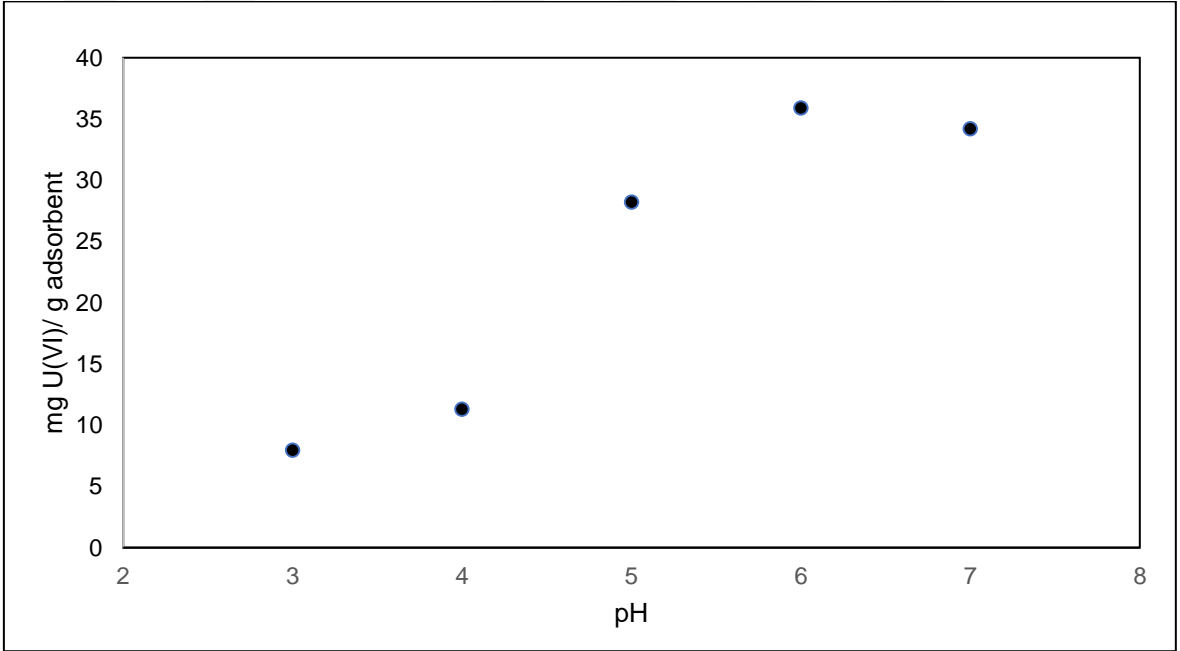
Şekil 8.4. AN aşılı kumaşın modifikasyon süresine göre AO dönüşüm grafiği. Modifikasyon derişimi: %6(w/w) hidrosilamin hidroklorür/ 50:50 (v/v) metanol/ su, modifikasyon sıcaklığı 50°C, modifikasyon süresi: 24 saat.

8.3 Amidoksim Grubu İçeren Dokumasız Pamuk Kumaşların U(VI) Adsorpsiyonu

Yapılarında AO grubu içeren modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşların U(VI) iyonunu adsorpsiyon davranışını görmek üzere pH etkisi, adsorpsiyon kinetiği, U(VI) başlangıç derişiminin etkisi, desorpsiyon, deniz suyu ve çoklu element çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Her deney sonunda örneklerdeki U(VI) iyonu derişimleri ICP-MS cihazı ile tayin edilerek adsorpsiyon miktarları hesaplanmıştır.

8.3.1 U(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Adsorpsiyon çalışmaları üzerine ortam pH'sının etkisi en önemli parametrelerden bir tanesidir. Bu amaçla, AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaşın U(VI) iyonuna pH etkisi 3,0-7,0 aralığına çalışılmıştır. Dokumasız pamuk kumaşın 30mL, 10ppm U(VI) çözeltisi ile 25°C'de 24 saat, 200rpm karıştırma hızında adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.5'te görüleceği üzere ortam pH sının artması ile adsorpsiyon miktarının arttığı ve pH 6.00'dan sonra çökme gerçekleşmeye başladığından dolayı azalmaya başladığı görülmektedir. 35,91 mg U(VI)/g adsorbent olarak en yüksek adsorpsiyon miktarına pH 6.00 ortamında ulaşıldığı belirlenmiştir. Bundan sonraki adsorpsiyon çalışmaları pH 6.00'da gerçekleştirilmiştir.

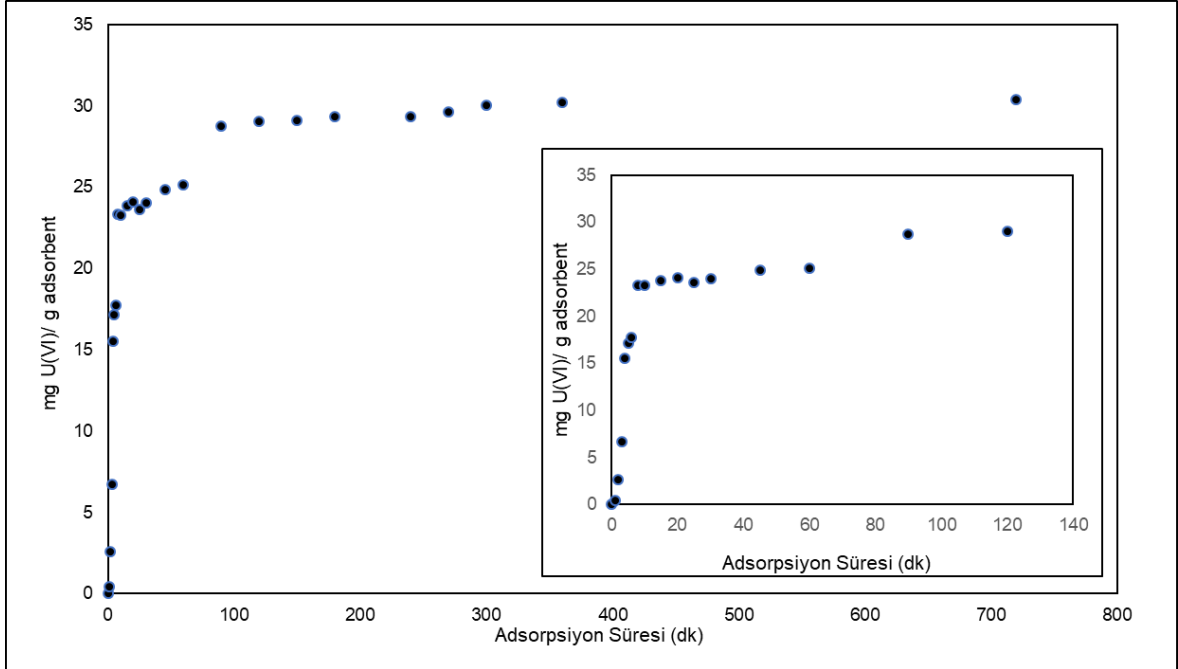


Şekil 8.5. AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş adsorbentin U(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi. U(VI) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 30 mL, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

8.3.2 U(VI) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

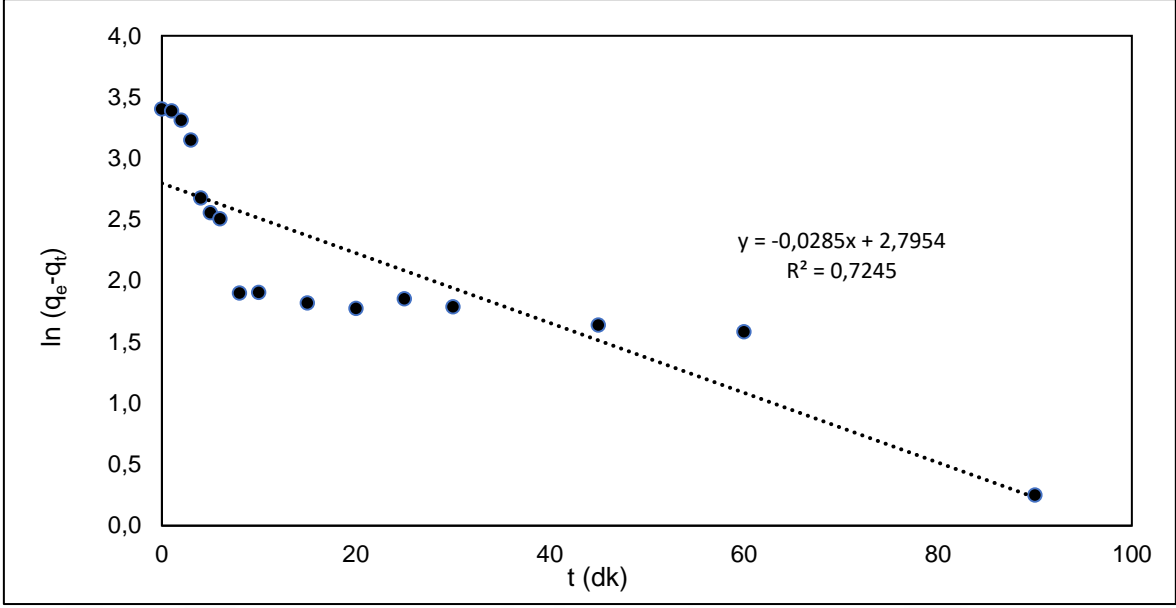
AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaşların U(VI) iyonu adsorpsiyonuna adsorpsiyon temas süresinin etkisini incelemek üzere 24 saat boyunca belirli aralıklarla örnek alınarak adsorpsiyon miktarları bulunmuştur. AO grubu içeren modifiyeli dokumasız pamuk kumaş pH 6.00 ortamında 10 ppm, 30 mL uranil nitrat

çözeltisi içerisinde 25°C'de 200 rpm karıştırma hızında adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.6'da görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi ilk 90 dakikadan sonra dengeye gelmeye başlamıştır ve denge anında adsorpsiyon miktarı 28,73 mg U(VI)/g adsorbent olarak bulunmuştur.

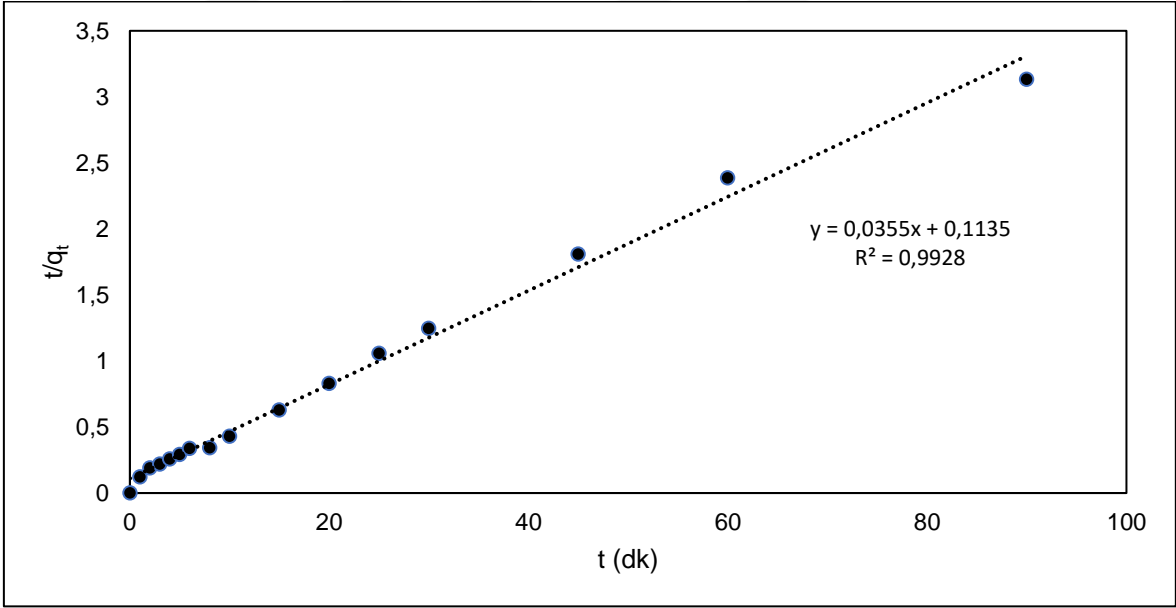


Şekil 8.6. AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş adsorbentin U(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi. U(VI) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 30mL, pH: 6.00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaşın U(VI) iyonu adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi çalışmasından elde edilen veriler yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlere uygulanmıştır. Yalancı birinci derece kinetik denklemi için için t'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ çizilen grafik Şekil 8.7'de yer almaktadır. Yalancı ikinci derece kinetik denklemi için t'ye karşı t/q_t çizilen grafik ise Şekil 8.8'de verilmiştir. Grafiklerden hesaplanarak elde edilen R^2 değerleri Çizelge 8.1'de yer almaktadır. Bu iki değer incelendiğinde AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaşın adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğu gözlenmiştir.



Şekil 8.7. Yalancı birinci derece kinetik grafiği.



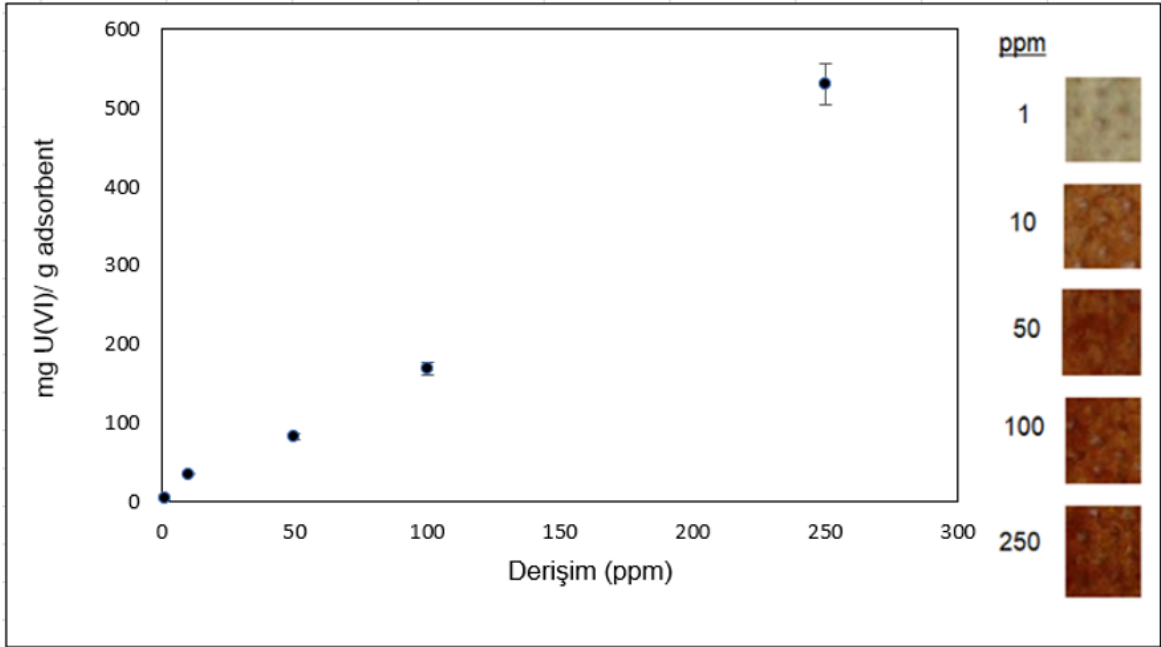
Şekil 8.8. Yalancı ikinci derece kinetik grafiği.

Çizelge 8.1. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerden elde edilen sabitler.

Derişim	q_e (mg/g) (deneysel)	Yalancı birinci derece			Yalancı ikinci derece		
		q_e (mg/g) (teorik)	k_1 (1/dk)	R^2	q_e (mg/g) (teorik)	k_2 (g/mg·dk)	R^2
10 ppm	28,73	16,3692	0,0285	0,7245	28,169	0,0111	0,993

8.3.3 U(VI) İyonlarının Derişim Etkisi

AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaşların U(VI) iyonu adsorpsiyonu sırasında başlangıç derişiminin etkisini incelemek üzere pH 6.00'da 1 ile 250 ppm arasında değişen 5 farklı derişim değerinde (1, 10, 50, 100 ve 250 ppm) U(VI) çözeltisi uranil nitrat tuzu kullanılarak hazırlanmış ve adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.9'da verilmiştir. U(VI) iyonlarının adsorpsiyonun başlangıç derişiminin artması ile arttığı ve U(VI) iyonlarının derişimi 1 ppm'de 5,30 mg U(VI)/g adsorbent adsorpsiyon gerçekleştirirken, derişim 250 ppm'e artırıldığında adsorplanan maksimum iyon miktarının 530,46 mg U(VI)/g adsorbent olduğu çalışmalar sonucunda elde edilmiştir.



Şekil 8.9. AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş adsorbentinin U(VI) adsorpsiyona başlangıç derişiminin etkisi. U(VI) çözelti hacmi: 30 mL, pH: 6.00, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

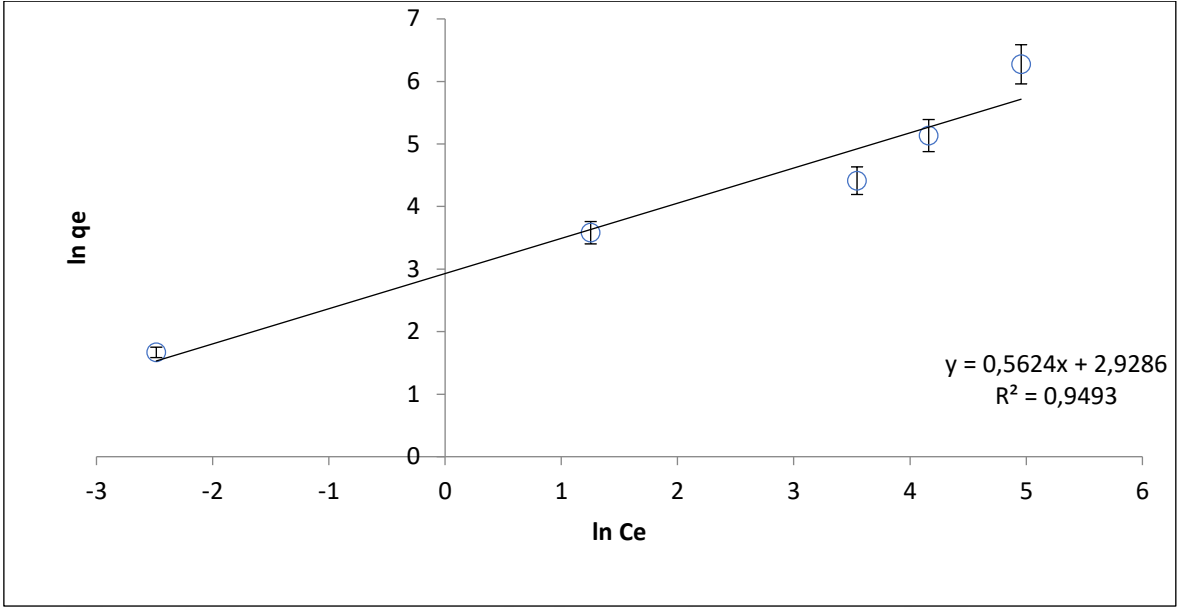
Elde edilen adsorpsiyon değerlerin literatürdeki diğer çalışmalarıyla karşılaştırıldığında oldukça iyi sonuçlar olduğu Çizelge 8.2'de görülmektedir.

Çizelge 8.2. Literatür Karşılaştırması.

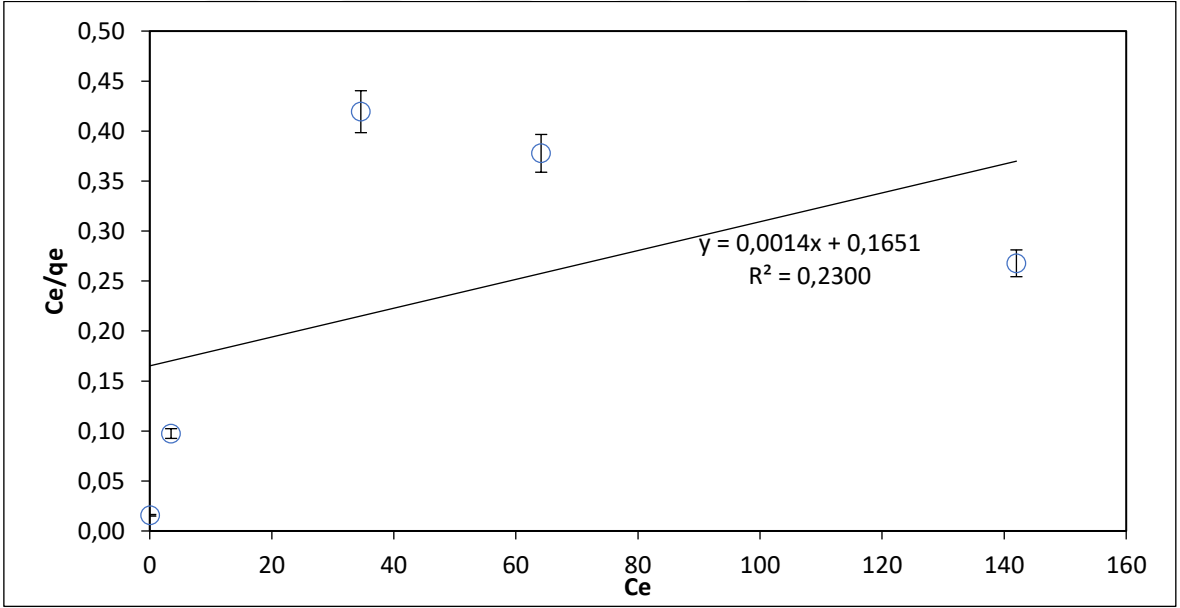
Adsorbent Malzeme	pH	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Kaynak
AO grubu modifiye edilmiş ve itakonik asit ile aşılınmış PE lif	8	3,9	[36]
Amidoksim-karboksilik asit esaslı polimer lif adsorbent	7	5,20	[19]
Amidoksim Esaslı PE Adsorbent	7	23,5	[37]
Kimyasal olarak modifiye edilmiş amidoksim grupları içeren PAN / paligorskite bileşimi	5	78,13	[4]
Amidoksim esaslı PP dokumasız kumaş	8	119,76	[38]
Amidoksim Esaslı Ultra-HDPE lif	4	176,99	[39]
Akrilonitril (AN) ve itakonik asit ile aşılınmış PE lif	7,5	193	[40]
Amidoksim-fonksiyonlu manyetik mezo-gözenekli silika	5	277,3	[41]
AO modifiye edilmiş AN aşılı dokumasız pamuk kumaş	6	530,46	Tez

8.3.4 U(VI) İyonlarının Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi

AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş adsorbentin U(VI) iyonlarına karşı yapılan derişim etkisi deneyi sonuçları Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygulanmıştır. Freundlich izotermi için $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ doğrusal grafiği Şekil 8.10'da verilirken Langmuir izotermi için C_e 'ye karşı C_e/q_e doğrusal grafiği Şekil 8.11'de verilmiştir. İzoterm modellerinden hesaplan değerler Çizelge 8.3'de verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri grafiğinden elde edilen R^2 değerlerine bakıldığı zaman, U(VI) iyonlarının AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş yüzeyine Freundlich izoterm modeline uygun olarak adsorplandığı görülmüştür.



Şekil 8.10. Freundlich İzoterm grafiği.



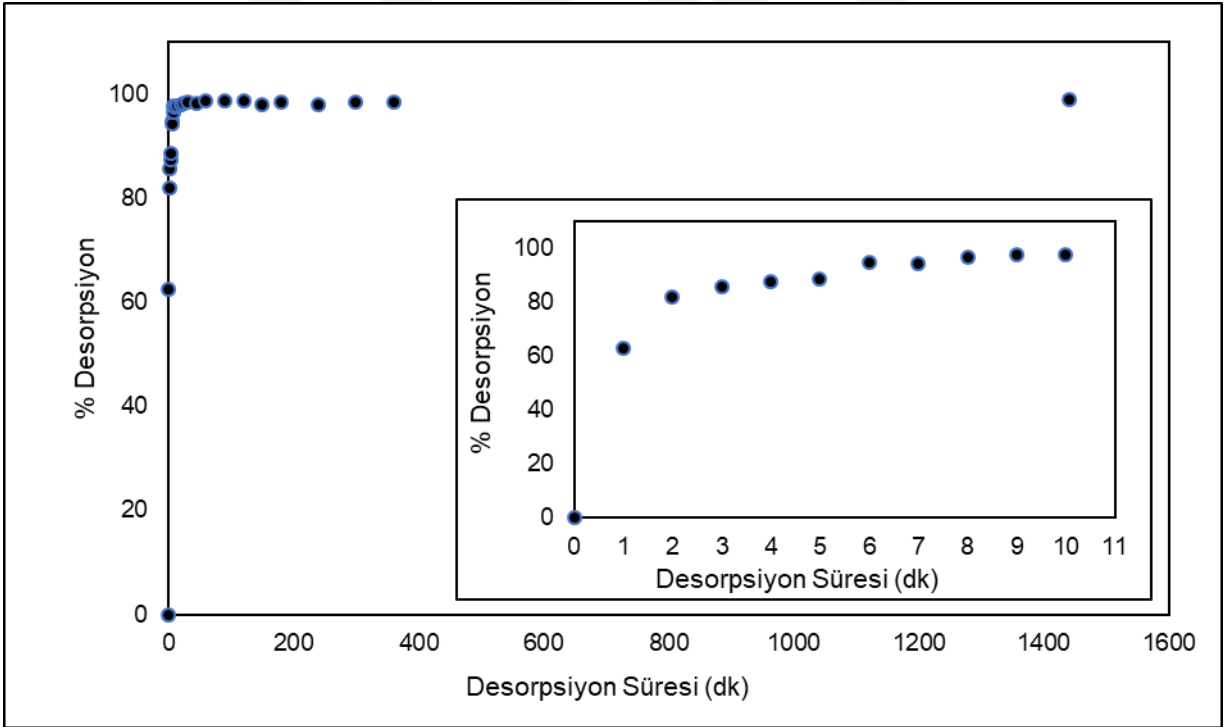
Şekil 8.11. Langmuir İzoterm grafiği.

Çizelge 8.3. Langmuir ve Freundlich sabitleri.

Langmuir	Freundlich
$q_m = 714,28$	$K_F = 18,7014$
$K_L = 0,1651$	$n = 1,7781$
$R^2 = 0,230$	$R^2 = 0,9493$

8.3.5 U(VI) İyonlarının Desorpsiyon Çalışması

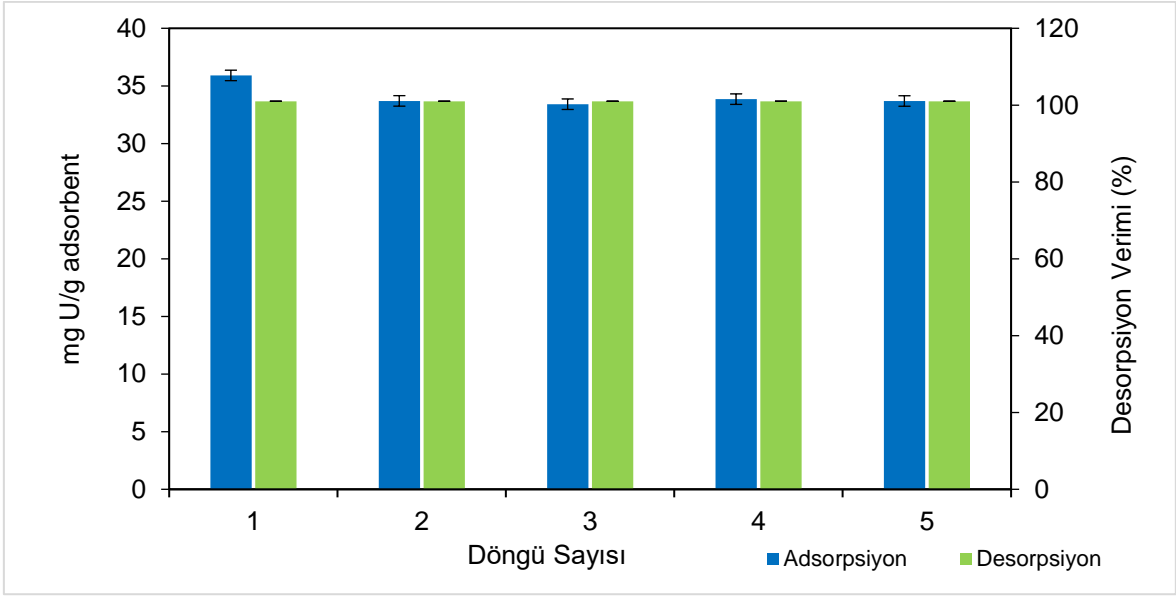
Bir adsorbent malzemenin değişik ortamlarda kullanımı ve ekonomisi düşünüldüğünde en önemli faktör tamamen desorbe olabilmesidir. Desorpsiyondan sonra adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik olmayan, tekrar kullanılabilen adsorbentler geliştirebilmek çok önemlidir. AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaşların U(VI) iyonu desorpsiyonu sırasında desorpsiyon süresinin etkisini incelemek üzere 24 saat boyunca belirli aralıklarla örnek alınarak desorpsiyon miktarları bulunmuştur. U(VI) iyonlarını adsorbe etmiş AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş örnekler, 10 mL %3 HNO₃ asit çözeltisi ile 25°C'de ve 200 rpm karıştırma hızında desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.12'de görüldüğü gibi desorbe edilen U(VI) iyonları miktarı ilk 9 dakikadan sonra dengeye gelmeye başlamıştır ve denge anında yaklaşık %100'ü desorbe edilmiştir. Ayrıca modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş tarafından adsorbe edilen tüm U(VI) iyonları %100 desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.12. %3 HNO₃ çözeltisinde AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş adsorbent tarafından adsorplanan U(VI) iyonlarının desorpsiyonuna temas süresinin etkisi. Çözelti hacmi: 10 mL, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

8.3.6 U(VI) İyonu Adsorpsiyonunun Tekrarlanabilirliğinin Tayini

AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş adsorbentın tekrarlanabilirliğini tespit etmek için adsorpsiyon desorpsiyon çalışması yapılmıştır. Adsorpsiyon çözeltisi derişimi 10 ppm U(VI) ve desorpsiyon çözeltisi olarak %3 HNO₃ kullanılmıştır. Şekil 8.19'da görüldüğü üzere 5 döngü sonunda dokumasız pamuk kumaş adsorbent yaklaşık %100 verim ile adsorpsiyon ve desorpsiyon yapabilmektedir.



Şekil 8.13. Adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü. U(VI) derişimi: 10ppm, U(VI) çözelti hacmi: 30 mL, pH: 6.00, adsorpsiyon süresi: 6 saat. Desorpsiyon çözeltisi: 10 mL %3 HNO₃, desorpsiyon süresi: 1 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

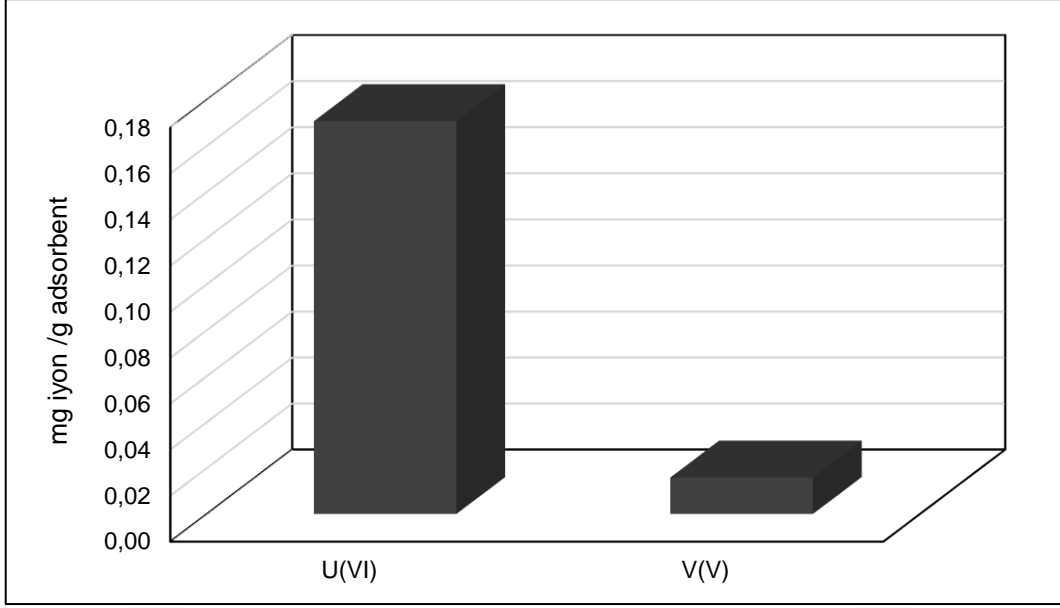
8.3.7 Deniz Suyu Uygulaması

Başta denizler olmak üzere çevremizdeki sular her türlü metal iyonları ve çeşitli anyon ve katyonlar bakımından son derece zengin bir kaynak oluşturmaktadır. Bu türlerin bazılarının derişimleri çok düşük olsa bile sulardaki toplam miktarları karalardaki cevherlerinden çok daha büyük boyutlara ulaşmaktadır. Bu nedenle özellikle denizlerdeki bazı metallerin (rubidyum, stronsiyum, vanadyum ve uranyum gibi) uygun yöntemlerle kazanılması üzerine yoğun çalışmalar yapılmakta, yöntemler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Örneğin dünya denizlerindeki ortalama uranyum konsantrasyonu 3,3 ppb, vanadyum konsantrasyonu ise 2 ppb

mertesindedir, diğer bir deyişle denizlerdeki toplam uranyum miktarı 4,5 milyar tondur, bu karalardaki uranyum miktarının 1000 katıdır. Karadeniz'de ise bu değer 6 ppb dir ve toplam miktar 3,3 milyon tona eşdeğerdir. Uranyum, vanadyum ve benzeri endüstriyel değer yüksek olan minerallerin kolay ve ucuz yöntemlerle kazanılması, kaynakların giderek tüketilmekte olduğu ve azaldığı dünyamız için çok önemli alternatif bir kaynak olmaktadır.

Deniz suyundan uranyum toplanması günümüzde Amerika ve Japonya'da gerçek bir uygulama olmuştur, Hindistan'da da pilot tesisler kurulmuştur. Bu amaçla uranyum iyonları ile seçici olarak etkileşmeye giren ve adsorplayan amidoksim grubu içeren adsorbentler geliştirilmiştir. Bu amaçla değerşik türde birçok adsorbent hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan adsorbentler denizden uranyum toplanmasında kullanılmaktadır. Adsorbent üzerinde biriken uranyum daha sonra asit yıkama ile geri kazanılmakta ve sarı pasta yapımında kullanılmaktadır.

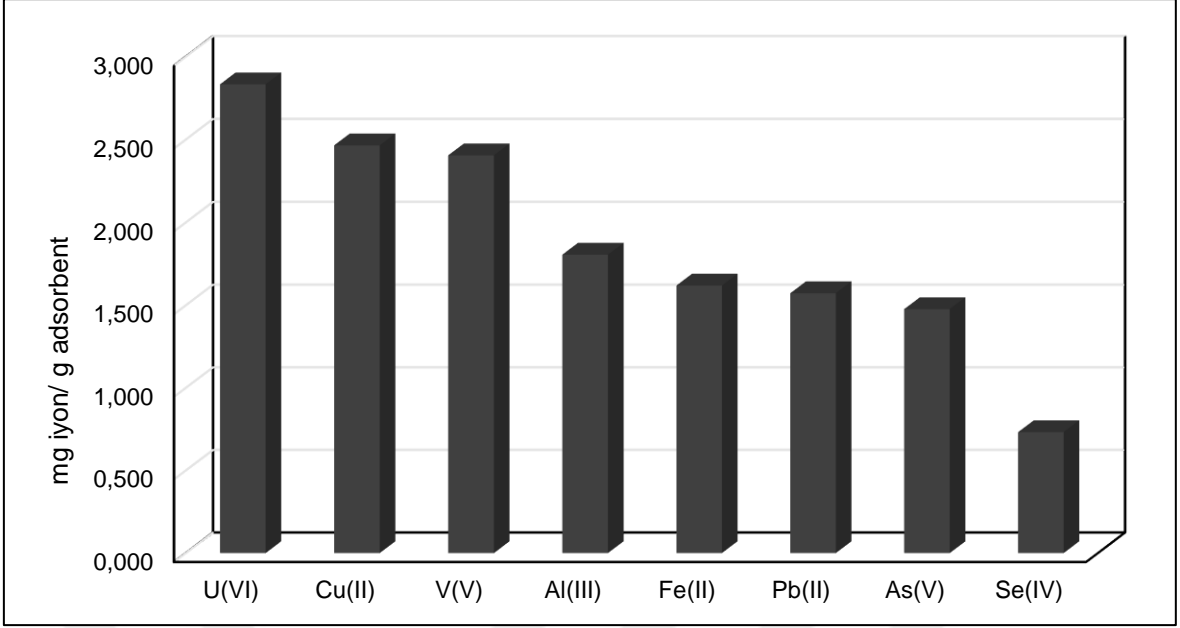
Bu amaçla AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş adsorbent deniz suyundan uranyum, vanadyum ve denizde yine fazla miktarda bulunan ve AO gruplarının seçimli davranış gösterdiği bakır iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş, 10 mL deniz suyunda 24 saat 200 rpm karıştırma altında adsorpsiyona tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar Şekil 8.14'de verilmiştir. Tez çalışmasının amacı doğrultusunda fonksiyonel AO gruplarının, U(VI) iyonuna olan seçiciliğinin diğer iyonlara göre daha fazla olduğu gözlemlenmiş ve 0,171 mg U(VI)/ g adsorbent ve 0,016 mg V(V)/g adsorbent olarak hesaplanmıştır. Literatür çalışmaları incelendiğinde Kim ve ark. tarafından yapılan çalışmada AO grubu içeren PE fiber deniz suyu uygulamasında kullanılmıştır. 10 mL deniz suyu ile yapılan çalışmada adsorplanan miktarın 0,75 mg U(VI)/g adsorbent olduğu görülmüştür [42].



Şekil 8.14. AO grubunun deniz suyunda adsorpsiyon seçiciliği grafiği. Deniz suyu hacmi: 10 mL, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

8.3.8 Çoklu Element Adsorpsiyonu

AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş adsorbent için çoklu element adsorpsiyonu çalışması yapılmış ve diğer iyonlara karşı afinitesi incelenmiştir. Bu amaçla iki farklı çoklu element çözeltisi kullanılmıştır, bunlardan birincisinde standart karışım çözeltisi kullanılmış ve derişimler 1 ppm olacak şekilde 10 mL çözelti hazırlanmış ve pH 6.00'ya ayarlanmıştır. Deney 24 saat 200 rpm karıştırma altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.21'de 8 farklı iyonla ait modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş tarafından adsorpsiyon miktarları verilmiştir. Fonksiyonel AO gruplarının U(VI) ve V(V) iyonlarına karşı olan afinitesinin diğer iyonlara göre daha fazla olduğu gözlemlenmiş ve 2,83 mg U(VI)/g adsorbent ve 2,41 mg V(V)/g adsorbent olarak hesaplanmıştır. Seçicilik sırası U(VI) > Cu(II) > V(V) > Al(III) > Fe(II) > Pb(II) > As(V) > Se(IV) olarak gözlenmiştir.



Şekil 8.15. AO grubunun çoklu iyon ortamında adsorpsiyon seçiciliği grafiği. Çözelti derişimi: 1ppm, çözelti hacmi: 10 mL, pH: 6.00, adsorpsiyon süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

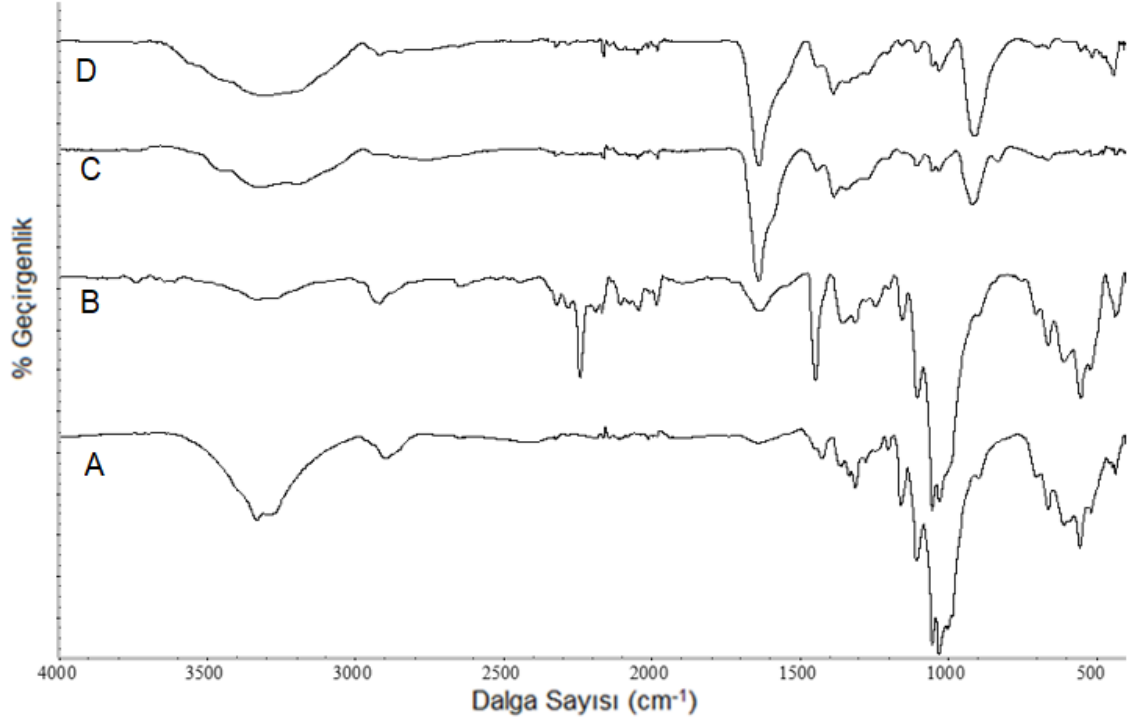
8.4 Karakterizasyon Çalışmaları

8.4.1 FTIR Analizleri

Dokumasız pamuk kumaş, AN aşılansmış, AO grubu içeren ve U(VI) iyonu adsorplamış dokumasız pamuk kumaşların içerdđi fonksiyonel grupları ve bu gruplarda meydana gelen değişikliklerin yapısal karakterizasyonları Şekil 8.16'da verilen FTIR spektrumları ile incelenmiştir.

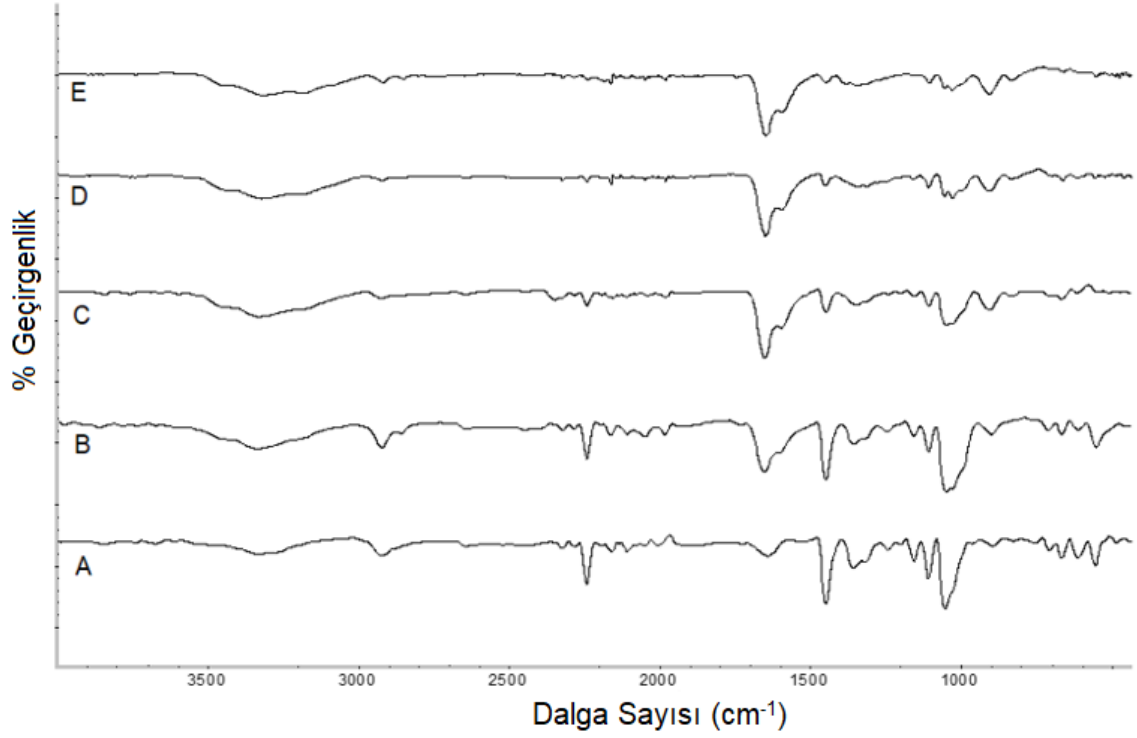
Şekil 8.16.A'da verilen dokumasız pamuk kumaşa ait FTIR spektrumunda; 3600 ile 3000 cm^{-1} arasında O–H gerilme titreşimi, 2980 cm^{-1} ile 2800 cm^{-1} C–H asimetrik gerilme titreşimi, 1426 cm^{-1} CH_2 eğilme, 1363 cm^{-1} O–H eğilme, 1332 cm^{-1} ve 1312 cm^{-1} C–C ve C–O titreşimleri ve 1028 cm^{-1} -OH eğilme titreşimlerini olmak üzere selüloza ait tüm pikler görölmektedir. Literatür çalışmalarıyla benzer sonuçlar elde edilmiştir [43]. Şekil 8.16 A ve B spektrumları karşılaştırıldığında, 2242 cm^{-1} , $\text{C}\equiv\text{N}$ titreşimi ve 1449 cm^{-1} , $-\text{CH}_2$ titreşimi, AN molekülüne ait iki karakteristik pik selüloz birimlerine AN molekülünün başarılı bir şekilde aşılansđını kanıtlamaktadır.

Şekil 8.16.C' de AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaşın spektrumunda, AN yapısında bulunan nitril gruplarının amidoksim grubuna dönüşmesinden kaynaklanan AO grubuna ait karakteristik pikler olan 3425 cm^{-1} ile 2980 cm^{-1} antisimetrik ve simetrik NH_2 titreşimi, 1639 cm^{-1} NH_2 eğilme titreşimi, 1450 cm^{-1} , 1389 cm^{-1} alkil primer amin, C-N titreşimi, ve 917 cm^{-1} düzlem dışı N-H eğilme titreşimine karşılık gelen yeni pikler gözlenmiştir. Hidroksilamin molekülünün karakteristik piklerinin gözlenmesi ve 2242 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{N}$ titreşimi değerindeki pikin kaybolması modifikasyon işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. Şekil 8.16.D'de U(VI) iyonları adsorplamış AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaşa ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumda 925 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik UO_2^{2+} iyonundan gelen karakteristik U-O titreşimine karşılık gelmektedir [35]. Bu pikin gözlenmesi dokumasız pamuk kumaş yüzeyine U(VI) iyonlarının adsorplansđını göstermektedir.



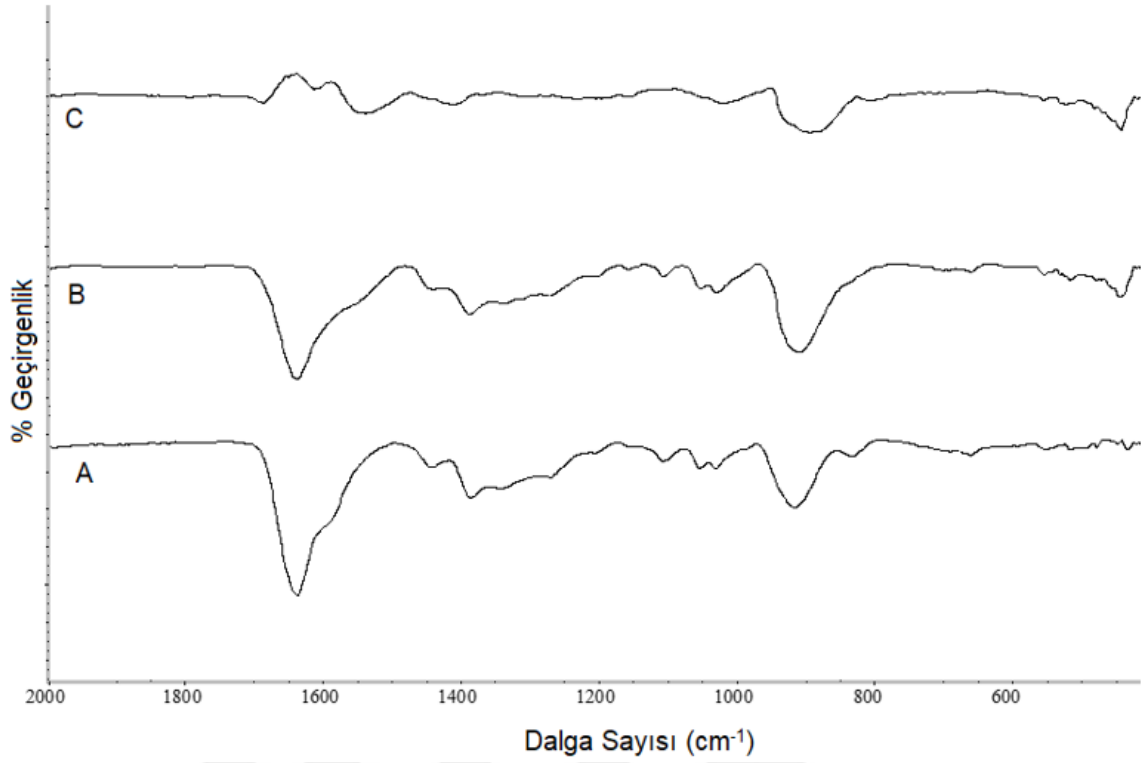
Şekil 8.16. (A)Dokumasız pamuk kumaş, (B) AN aşılانmış dokumasız pamuk kumaş, (C) AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş, (D) U(VI) adsorplamış dokumasız pamuk kumaşa ait FTIR spektrumları.

AN aşılانmış dokumasız pamuk kumaş 50°C'de hidroksilamin ile modifiye edilirken ilk iki saat boyunca her yarım saatte bir örnek alınarak amidoksim dönüşümleri gözlemlenmiştir. Oluşan amidoksim yapılarının FTIR spektrumu Şekil 8.17'de verilmiştir. AO reaksiyonu sırasında değişik sürelerde alınmış örnekler için spektrumlar incelendiğinde AO gruplarına ait 1600 cm⁻¹ dalga boyu civarında NH₂ pikinin oluştuğu ve 2200 cm⁻¹ civarında C≡N titreşimi değerindeki pikin kaybolduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 8.17. (A) AN aşılantılmış dokumasız pamuk kumaş, AO grupları içeren dokumasız pamuk kumaşa ait FTIR spektrumu (B) 0,5 saat, (C) 1 saat, (D) 1,5 saat ve (E) 2 saat.

U(VI) iyonu adsorbe edilmiş ve adsorbe edilmemiş dokumasız pamuk kumaşlara ait FT-IR spektrumu ve fark spektrumu karşılaştırıldığında U(VI) iyonları ile etkileşimden dolayı 1643 cm⁻¹ civarında C=N bandı 1632 cm⁻¹'e ve 926 cm⁻¹'deki NO bandı 915 cm⁻¹'e kaydığı Şekil 8.18'de verilen spektrumlardan gözlenmektedir. A ve B spektrumlarının çıkarımında ise 900 cm⁻¹'de O-U-O gerilme titreşimi gözlemlenmektedir. Benzer sonuçlar Akkaş Kavaklı ve ark. (2000), benzer sonuçları U(VI) adsorplamış AO grubu içeren hidrojel çalışmasında elde edilmiştir [35].

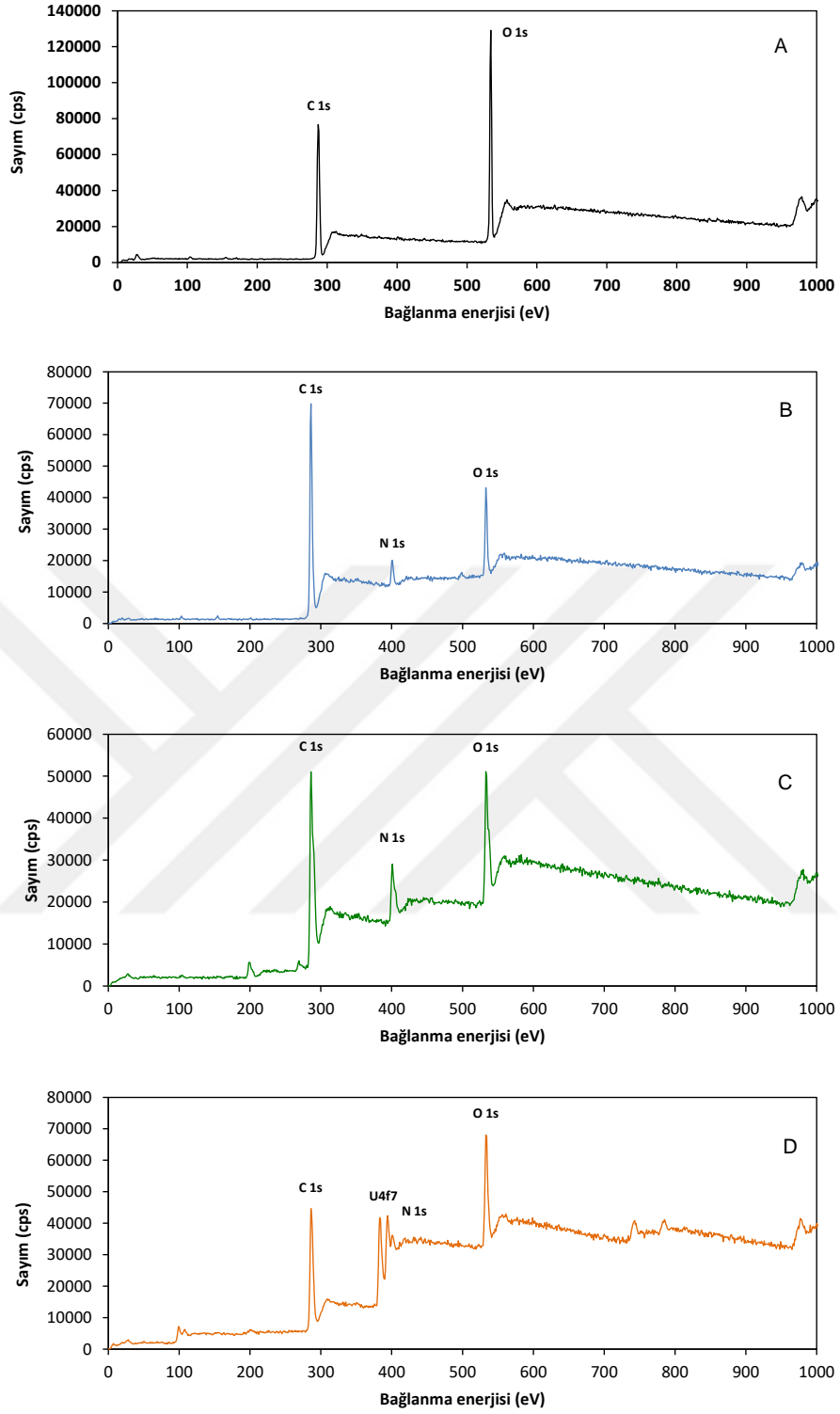


Şekil 8.18. U(VI) iyonu adsorplamış (A) ve adsorplamamış (B) AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş, A ve B spektrum farkı (C).

8.4.2 XPS Analizleri

Dokumasız pamuk yüzeyine AN aşılama ve modifikasyon işlemi sonrasında AO gruplarının oluşması nedeni ile yüzeyde oluşabilecek kimyasal değişimler XPS ile analiz edilmiştir. Dokumasız pamuk kumaş, AN aşılama, AO grubu içeren ve U(VI) iyonu adsorplamış dokumasız pamuk kumaşlara ait XPS spektrumları Şekil 8.19'da verilmiştir. Dokumasız pamuk kumaşların yüzeylerinde tayin edilen elementlerin yüzde bileşimleri ve bu elementlerin bağlanma enerji değerleri Çizelge 8.8'de yer almaktadır. Şekil 8.19.A'da dokumasız pamuk kumaşa ait verilen XPS spektrumunda 287,30 eV ve 533,90 eV değerlerinde gözlenen iki pik sırasıyla C (1s, %67,11) ve O (1s, %32,89) elementlerine karşılık gelmektedir. Dokumasız pamuk kumaşa AN aşılama ile yüzey özelliklerindeki elementel değişimler Şekil 8.19.B'de XPS spektrumu görülmektedir. AN aşılı pamuk spektrumunda 286,0 eV, 533,9 eV ve 400,87 eV değerlerinde gözlenen üç pik sırasıyla, C (1s, %79,28), O (1s, %13,43) ve N (1s, %7,28) elementlerine karşılık gelmektedir. Buradan da görüldüğü gibi, aşılama işleminden sonra pamuk kumaşın yüzeyindeki %C miktarı

artmakta, %O miktarı azalmakta ve aşılama sonrasında yüzeye nitril grubu bağlanması ile azot elementi yapıya katılmaktadır. Hidroksilamin modifikasyonu ile elde edilen pamuk kumaşın XPS spektrumu Şekil 8.19.C'de yer almaktadır. Modifikasyon sonrası AO grubu içeren XPS spektrumunda 286,27 eV, 533,48 eV ve 401,09 eV değerlerinde gözlenen üç pik sırasıyla, C (1s, %68,67), O (1s, %18,34) ve N (1s, %13) elementlerine karşılık gelmektedir. Burada AO gruplarına dönüşümden kaynaklanan azot ve oksijen elementlerinin yüzeydeki miktarlarının arttığı dolayısıyla AO dönüşümünün başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği gözlenmiştir. U(VI) iyonu adsorplamış kumaş adsorbentinin XPS spektrumu ise Şekil 8.19.D'de verilmiştir. Adsorpsiyon sonrası XPS spektrumunda 286,47 eV, 533,48 eV, 401,43 eV ve 286,47 eV değerlerinde gözlenen dört pik sırasıyla, C (1s, %70,73), O (1s, %25,46), N (1s, %2,5) ve U (4f7, %1,3) elementlerine karşılık gelmektedir. Buradan da görüldüğü gibi, U(VI) iyonunun adsorplanması sonucunda yüzeye U elementinin bağlandığı tespit edilmiştir.



Şekil 8.19. (A) Dokumasız pamuk kumaş, (B) AN açılanmış dokumasız pamuk kumaş, (C) AO modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş ve (D) U(VI) iyonu adsorplamış dokumasız pamuk kumaş ait XPS spektrumları.

Çizelge 8.4. XPS analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi ve bağlanma enerjileri.

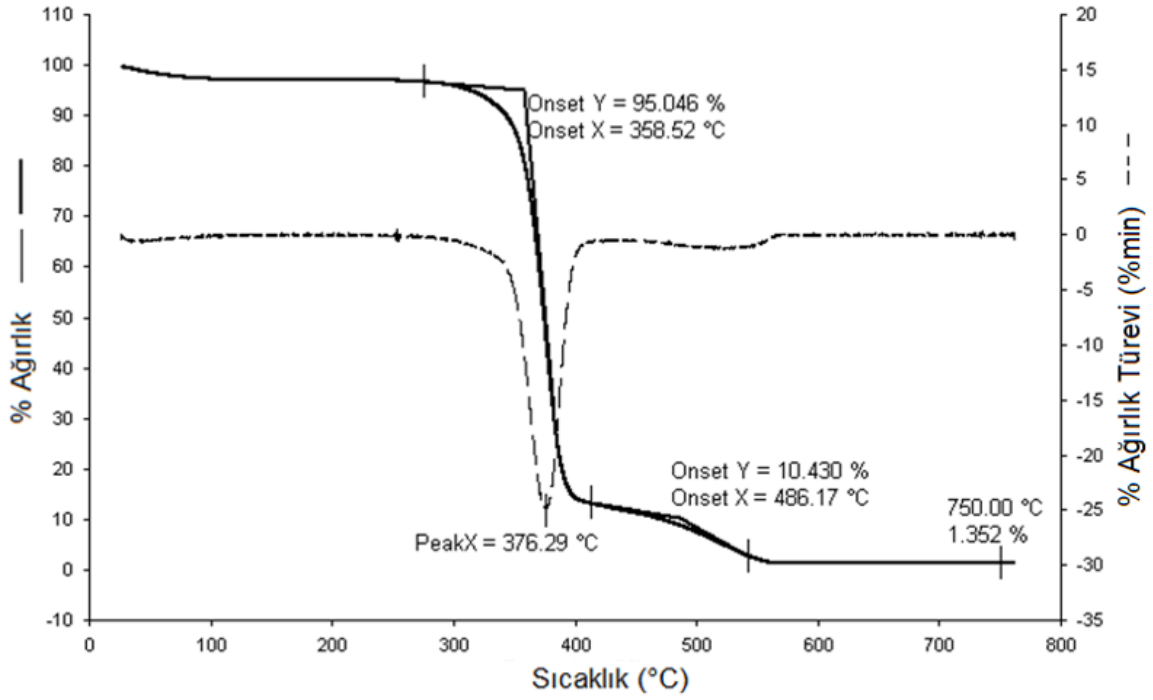
Numune	Bileşim (%)				Bağlanma enerjisi (eV)			
	C 1s	O 1s	N 1s	U4f7	C 1s	O 1s	N 1s	U4f7
A	67,11	32,89	-	-	287,3	533,9	-	-
B	79,28	13,43	7,28	-	286,0	533,2	400,87	-
C	68,67	18,34	13	-	286,27	533,48	401,09	-
D	70,73	25,46	2,5	1,3	286,47	533,38	401,43	286,47

(A) Dokumasız pamuk kumaş, (B) AN aşılınmış dokumasız pamuk kumaş, (C) AO modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş ve (D) U(VI) iyonu adsorplamış dokumasız pamuk kumaş.

8.4.3 TGA Analizleri

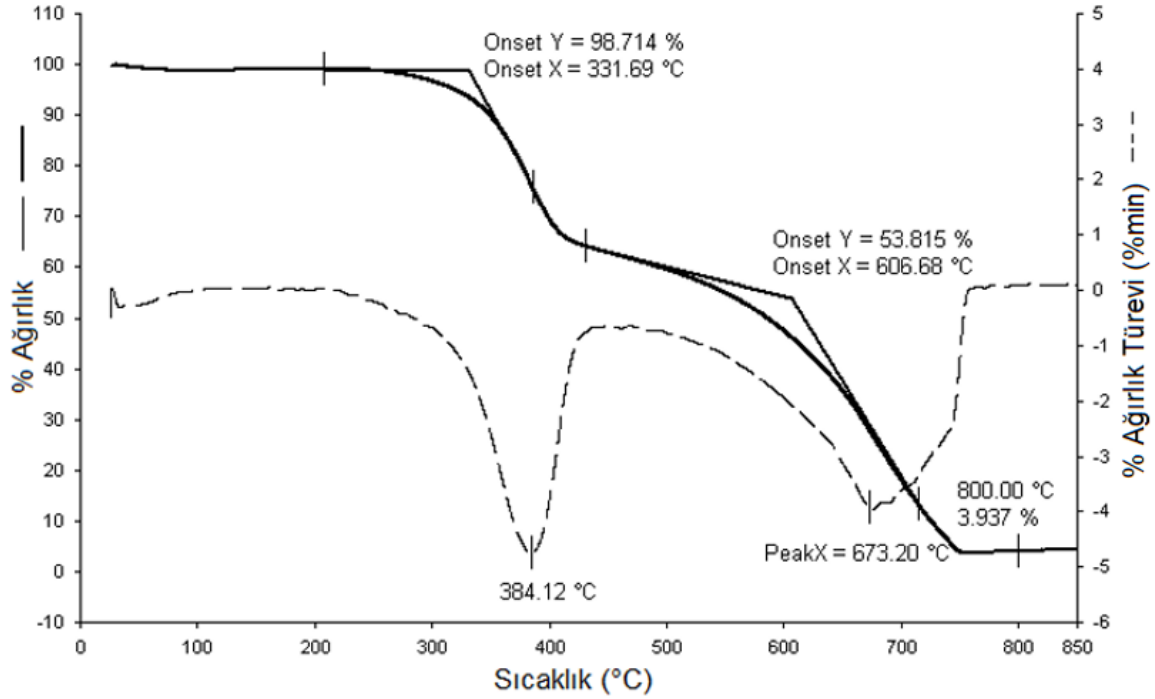
TGA analizleri, dokumasız pamuk kumaş, AN aşılınmış dokumasız pamuk kumaş, AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş ve U(VI) iyonu adsorplamış dokumasız pamuk kumaşların termal davranışlarını incelemek üzere N₂ atmosferinde ve 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Her biri ayrı özelliklere sahip bu dört kumaşa ait termogram ve türevleri Şekil 8.20.A, 8.20.B, 8.20.C ve 8.20.D'de ve bir arada buldukları dinamik termogramları Şekil 8.21'de yer almaktadır.

Şekil 8.20.A'da görüldüğü gibi dokumasız pamuk kumaşın termal bozunması tek basamakta gerçekleşmektedir. Dokumasız pamuk kumaş termal kararlılığını 340°C'ye kadar korumaktadır. Termal bozunma yaklaşık 340°C'de başlayıp yaklaşık 410°C'de son bulmaktadır ve maksimum bozunma sıcaklığı 376°C'dir. Termal bozunma sonrasında 700°C'de yaklaşık %1,32 artık kaldığı gözlenmiştir.



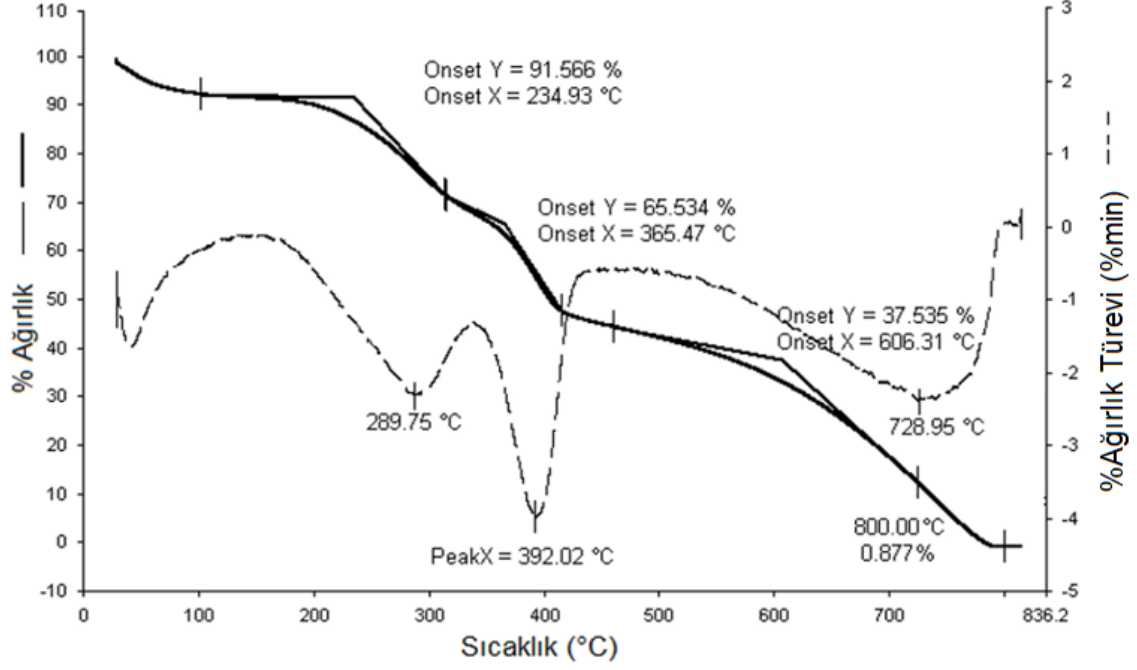
Şekil 8.20.A. Dokumasız pamuk kumaşa ait dinamik termogram ve türevi.

Dokumasız pamuk kumaş yüzeyine AN aşılandıktan sonra elde edilen termogram ve türevi Şekil 8.20.B'de yer almaktadır. Şekilde görüldüğü üzere AN aşılı yapının termal bozunması iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamaktaki termal bozunma 280 °C ile 400 °C'de aralığında olmuştur ve maksimum bozunma sıcaklığı 384 °C'dir. AN aşılı kumaşın son bozunma basamağı ise yaklaşık 420 °C'de başlayıp 750 °C'de son bulmuştur ve maksimum bozunma sıcaklığı 673 °C'dir. AN aşılandıktan sonra termal stabilite artışının AN yapısındaki nitril gruplarının halka oluşmasına gitmesi olarak açıklanmaktadır [35]. Termal bozunma sonrasında 800°C'de yaklaşık %3,937 artık kaldığı gözlenmiştir



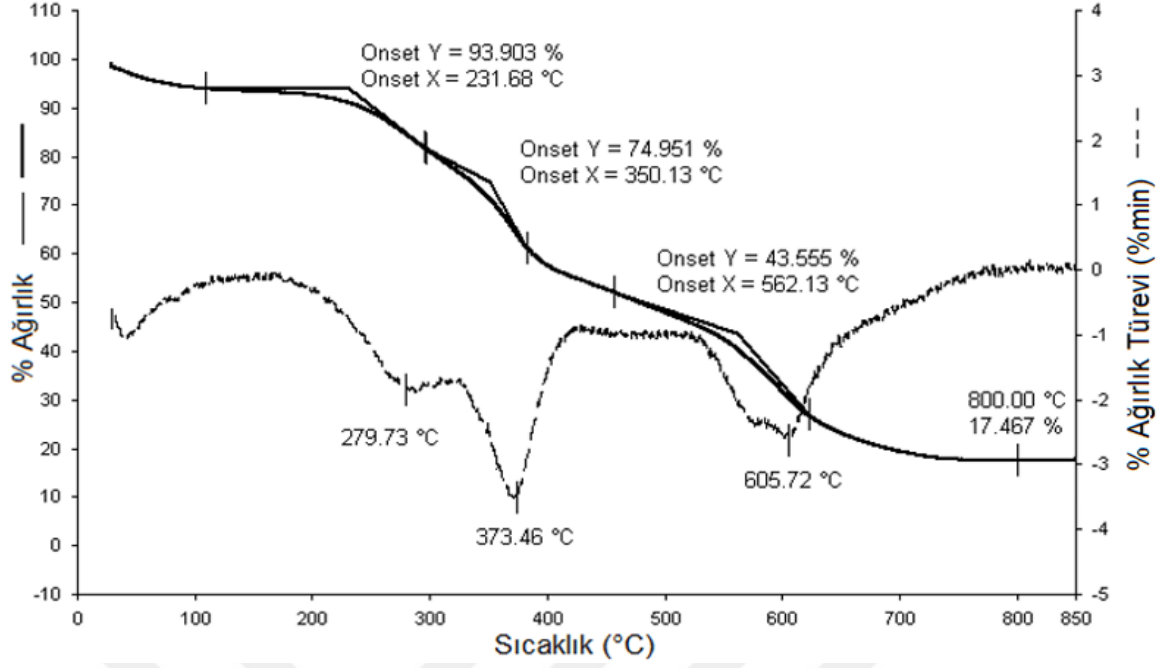
Şekil 8.20.B. AN aşılansız dokumasız pamuk kumaşa ait dinamik termogram ve türevi.

AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaşın termal bozunma davranışı Şekil 8.20.C'de verilmiştir. Önceki kumaşlardan farklı olarak AO içeren kumaş üç basamaklı termal bozunma göstermiştir. İlk basamakta bozunma sıcaklıklarının düşük sıcaklıklara kaydığı gözlemlenmektedir, modifiye edilmiş yapı yaklaşık 200 °C ile 310 °C arasında bozunmaktadır ve maksimum bozunma 280 °C'de gerçekleşmektedir. İkinci bozunma basamağı yaklaşık 310 °C'de başlayıp 410 °C'de son bulmuştur ve maksimum bozunma sıcaklığı 392 °C'dir. Termal bozunmanın son basamağı 450 °C ile 770 °C arasında olur ve maksimum bozunma sıcaklığı 729°C'dir. Üç basamakta gerçekleşen bozunma sonunda 800 °C'de yaklaşık %0,877 artık kaldığı gözlenmiştir. AO gruplarına dönüşen yapının termal kararlılığının düştüğü görülmektedir.



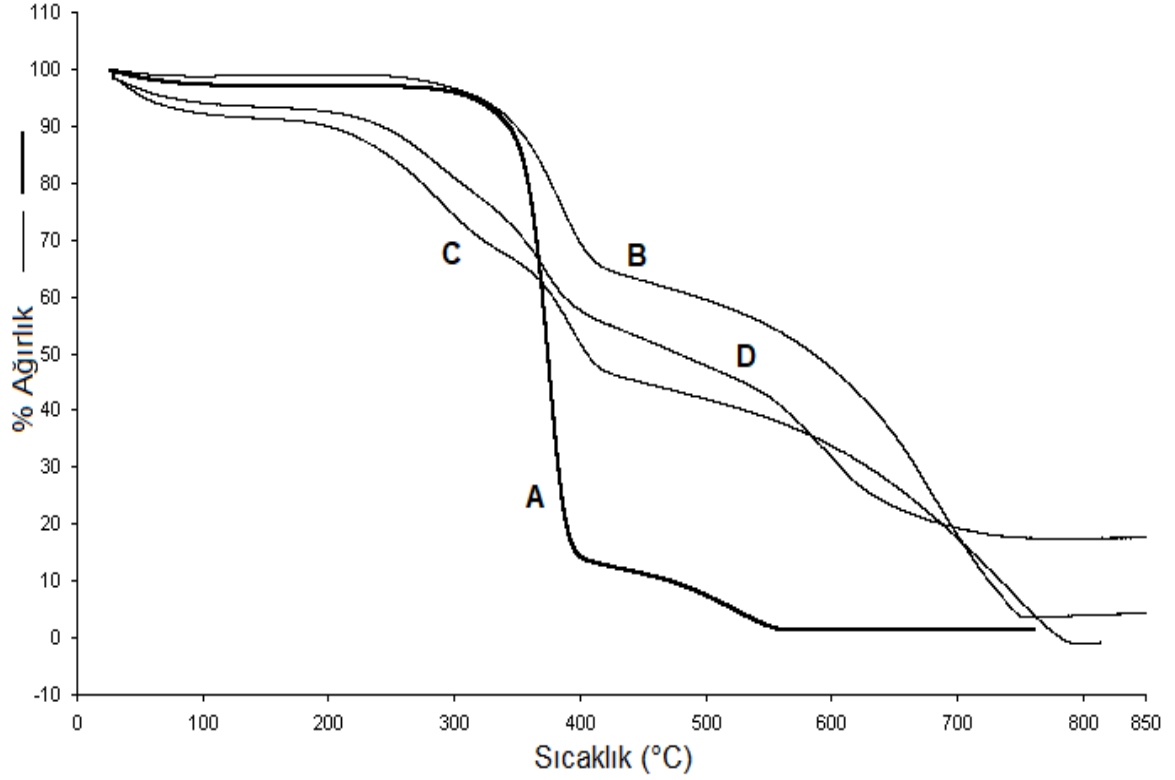
Şekil 8.20.C. AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaşa ait dinamik termogram ve türevi.

U(VI) iyonu adsorplayan AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaşın termal bozunma davranışı üç basamakta gerçekleşmiş ve Şekil 8.20.D'de verilmiştir. U(VI) iyonu adsorplayan adsorbent kumaş termal davranışı tutunmadan önceki davranışı ile aynı özellikleri göstermektedir. Termogramda tek fark olarak U(VI) adsorplayan kumaşın üç basamakta gerçekleşen bozunması sonunda yapısında inorganik U(VI) iyonları bulunması nedeni ile 800 °C'de %17,467 artık kalmasıdır. Buda elde edilen fonksiyonel pamuk kumaşın yüksek miktarda U(VI) tutunmasını bir kez daha kanıtlamıştır.



Şekil 8.20.D. U(VI) iyonu adsorplamış dokumasız pamuk kumaşa ait dinamik termogram ve türevi.

Dokumasız pamuk kumaş, AN aşılantılmış dokumasız pamuk kumaş, AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş ve U(VI) iyonu adsorplamış dokumasız pamuk kumaşlarına ait termogram birbirlerinden farklarının daha iyi gözlenebilmesi için Şekil 8.21'de verilmiştir.



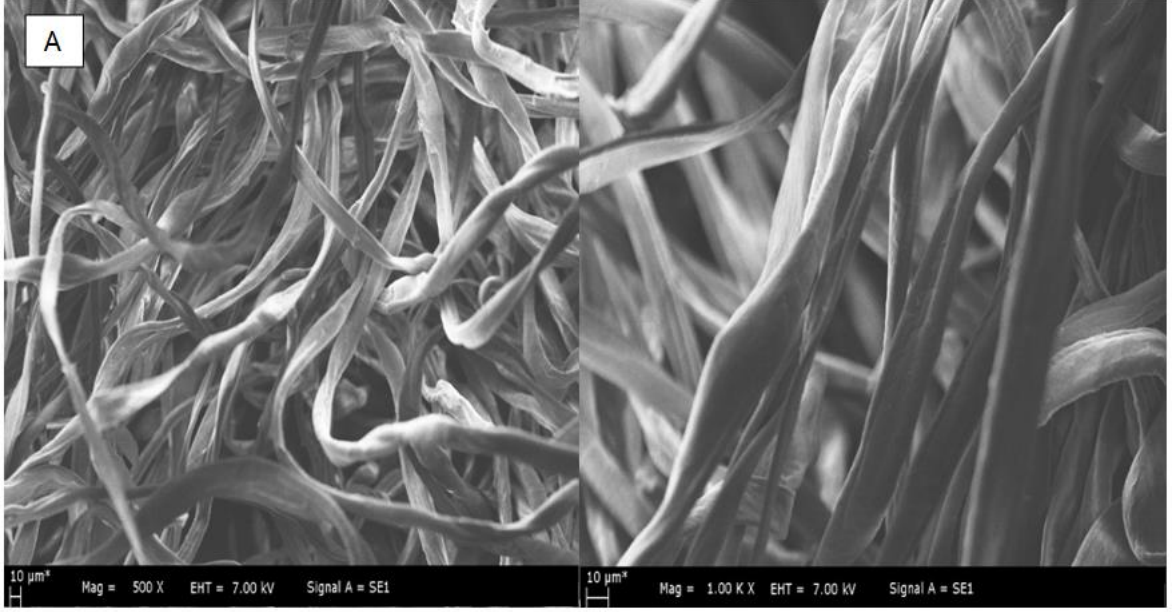
Şekil 8.21. Dört farklı kumaşa ait termogram

8.4.4 SEM Analizleri

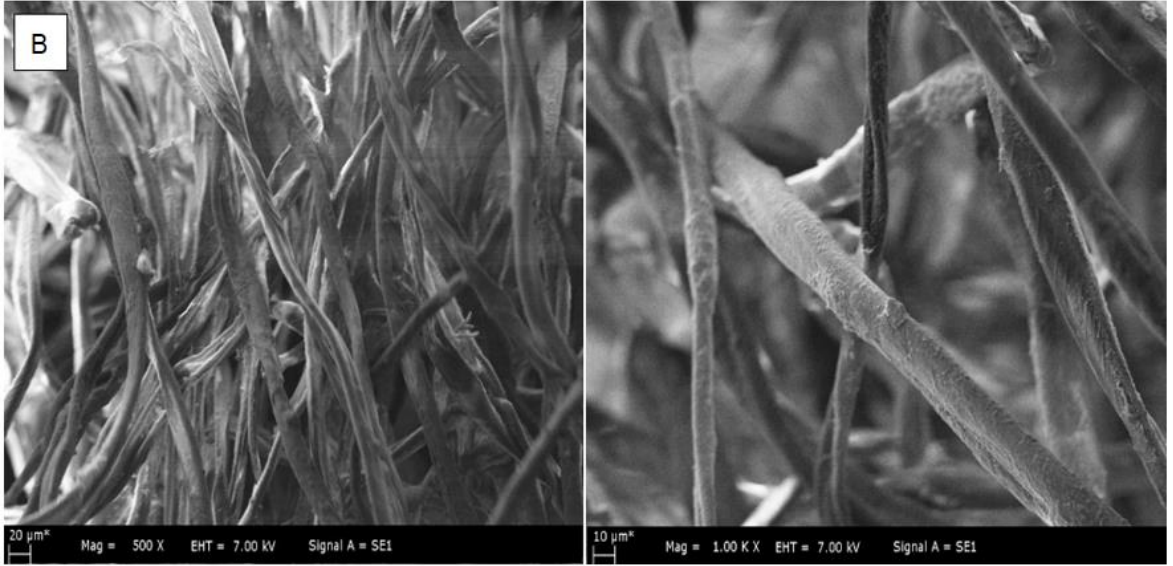
Dokumasız pamuk kumaş, AN aşılansız dokumasız pamuk kumaş, AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş ve U(VI) iyonu adsorplamış dokumasız pamuk kumaşlar lif çaplarının elde edilmesi, yüzey morfolojilerinin gözlenmesi ve karşılaştırılması için taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiştir. Şekil 8.22.A'da dokumasız pamuk kumaşın, Şekil 8.22.B'de AN aşılansız dokumasız pamuk kumaşın, Şekil 8.22.C'de AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaşın ve Şekil 8.22.D'de U(VI) iyonu adsorplamış dokumasız pamuk kumaşın 500x ve 1000x büyütme altında SEM görüntüleri verilmiştir. Ayrıca adsorplanan U(VI) iyonlarının haritalama görüntüsü Şekil 8.23'de verilmiştir. SEM görüntülerinden dokumasız pamuk kumaşın ortalama lif çapı başlangıçta yaklaşık 15 μm olarak ölçülmüştür. Fakat dokumasız pamuk kumaş yüzeyine AN monomeri aşılandıktan sonra kumaşın ortalama lif çapı yaklaşık 25 μm 'ye kadar artmıştır. Hidroksilamin ile modifiye edilen dokumasız pamuk kumaşın ortalama lif çapında fazla bir artış olmamıştır ve yaklaşık

27 μm olarak ölçülmüştür. U(VI) adsorplanan kumaşın haritalama görüntü çekiminde ise yüzeye adsorplanan iyonlar kırmızı renk ile belirtilmiştir.

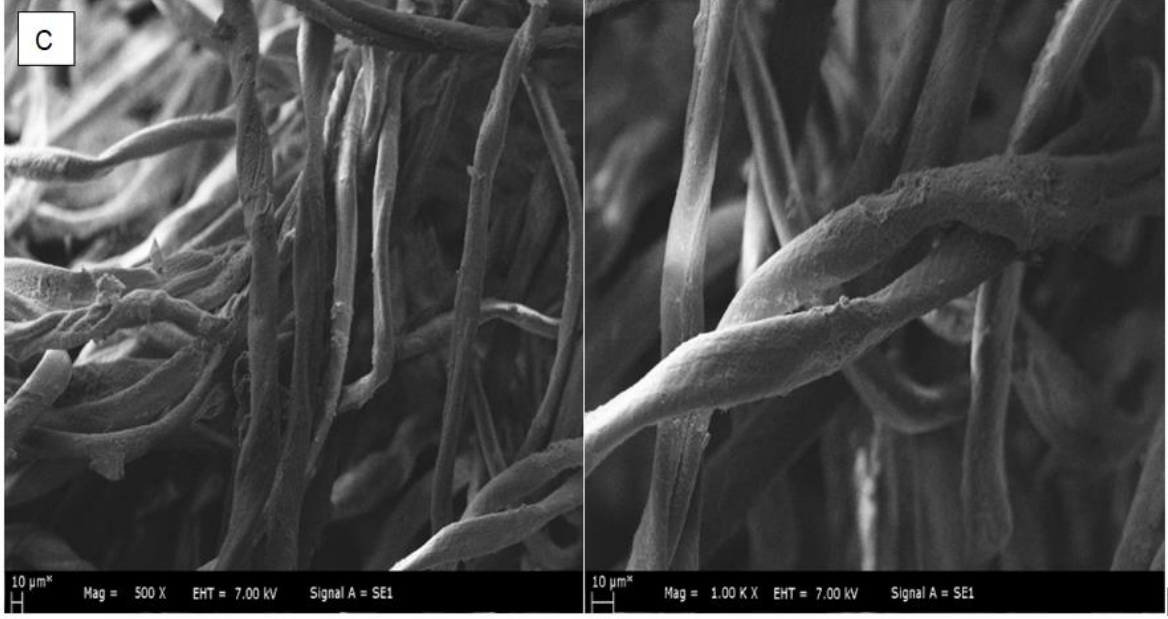
SEM görüntüleri incelendiğinde dokumasız pamuk kumaş yüzeyine yapılan aşı ve modifikasyon işlemleri sonucunda kumaş yapısında herhangi bir fiziksel ve yapısal bozunma olmadığı gözlenmektedir.



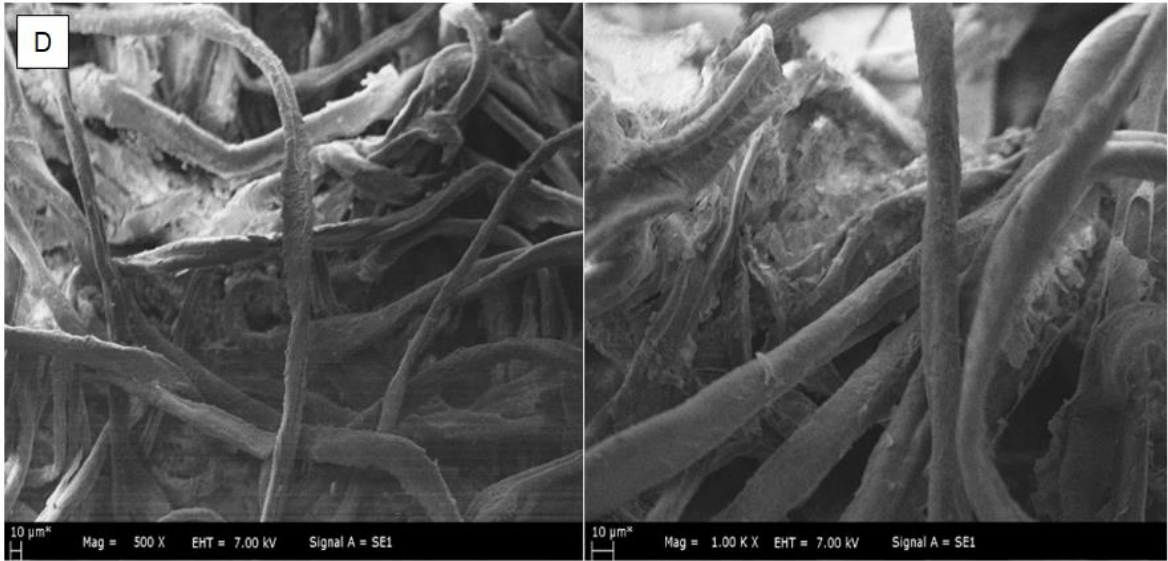
Şekil 8.22.A. Dokumasız pamuk kumaşın 500x ve 1000x'deki SEM görüntüleri.



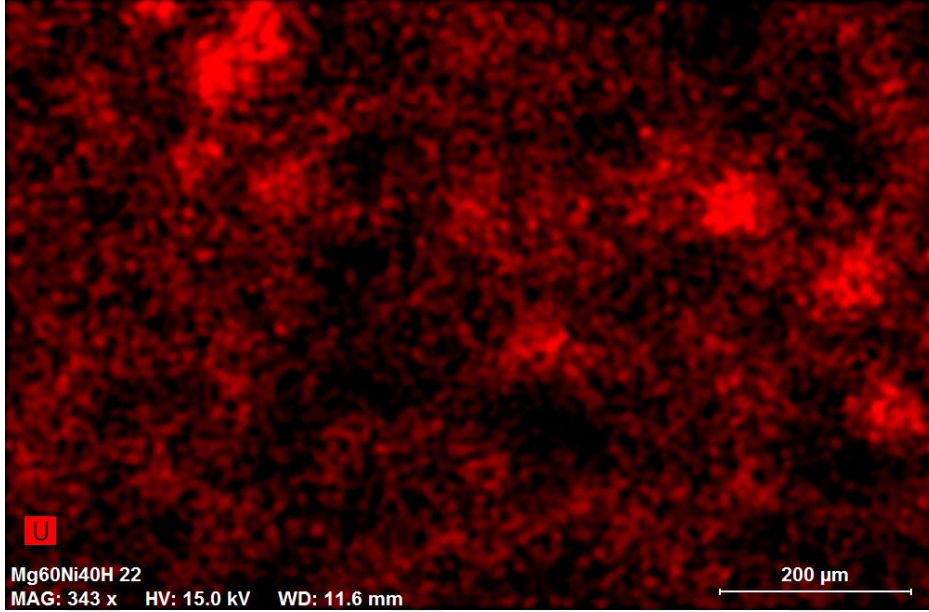
Şekil 8.22.B. AN aşılanmış dokumasız pamuk kumaşların 500x ve 1000x deki SEM görüntüleri.



Şekil 8.22.C. AO içeren dokumasız pamuk kumaşların 500x ve 1000x deki SEM görüntüleri.



Şekil 8.22.D. U(VI) adsorplamış dokumasız pamuk kumaşların 500x ve 1000x deki SEM görüntüleri.

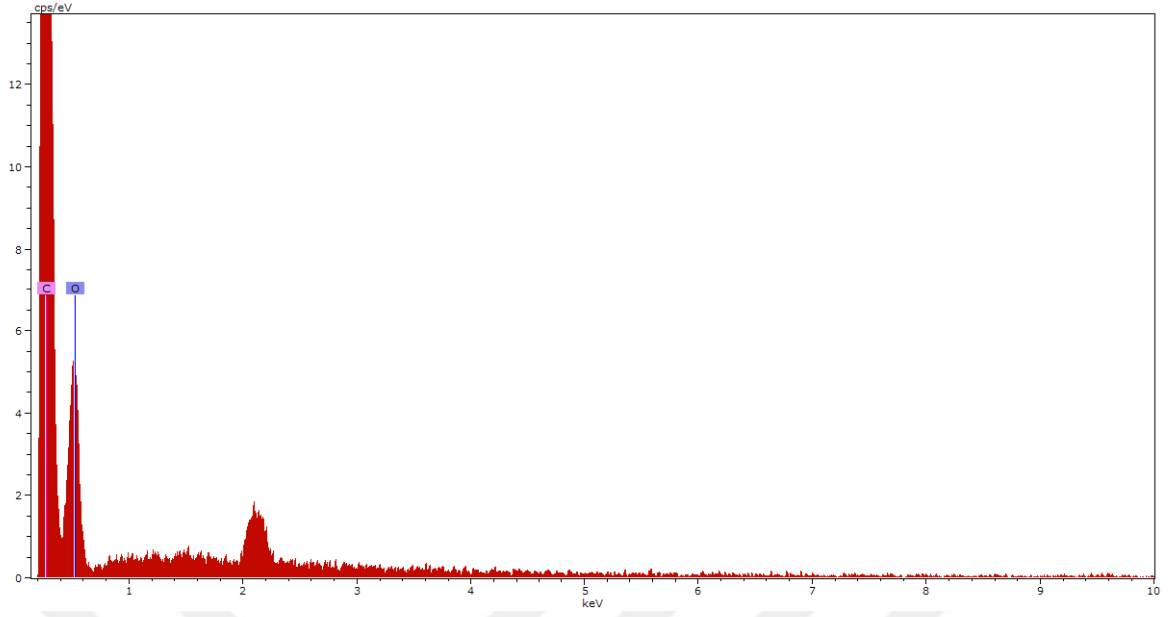


Şekil 8.23. U(VI) adsorplamış dokumasız pamuk kumaşın SEM-Haritalama görüntüsü.

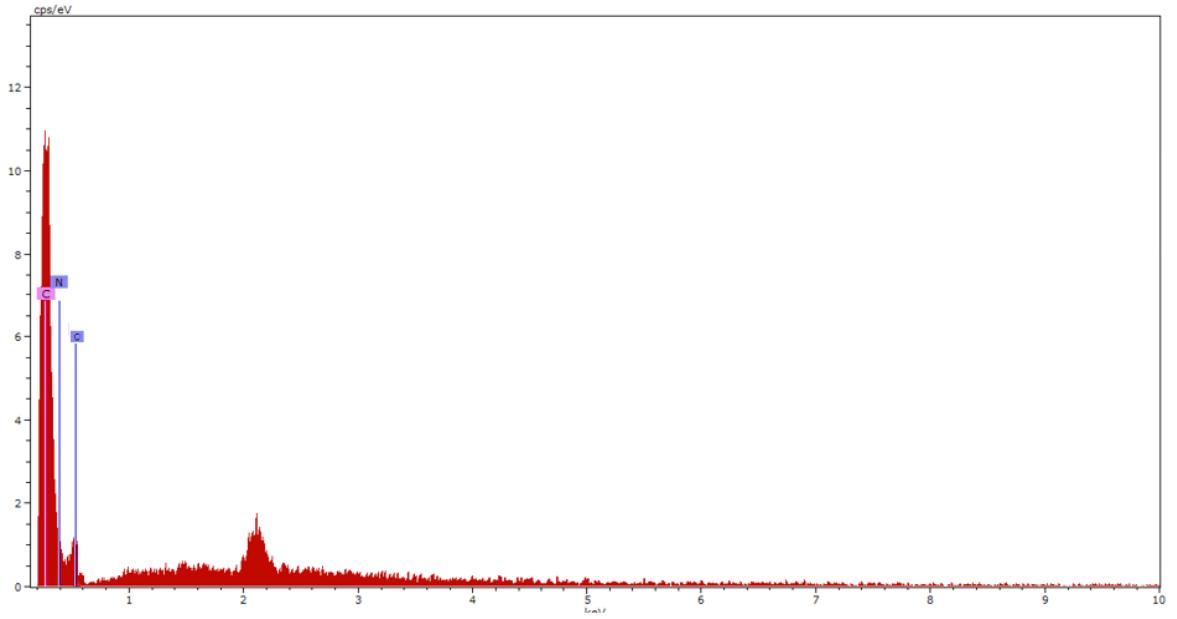
8.4.5 EDX Analizleri

Dokumasız pamuk kumaş, AN aşılansız dokumasız pamuk kumaş, AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş ve U(VI) iyonu adsorplamış dokumasız pamuk kumaşların EDX spektrumları sırasıyla Şekil 8.24'de verilmiştir. Her bir yapıda bulunan elementlerin % bileşimleri ise Çizelge 8.5'te yer almaktadır. Şekil 8.24'de yaklaşık 2keV gözlenen pik altın pikidir ve SEM karakterizasyon yöntemi için kumaşların altın ile kaplanmasından kaynaklanmaktadır.

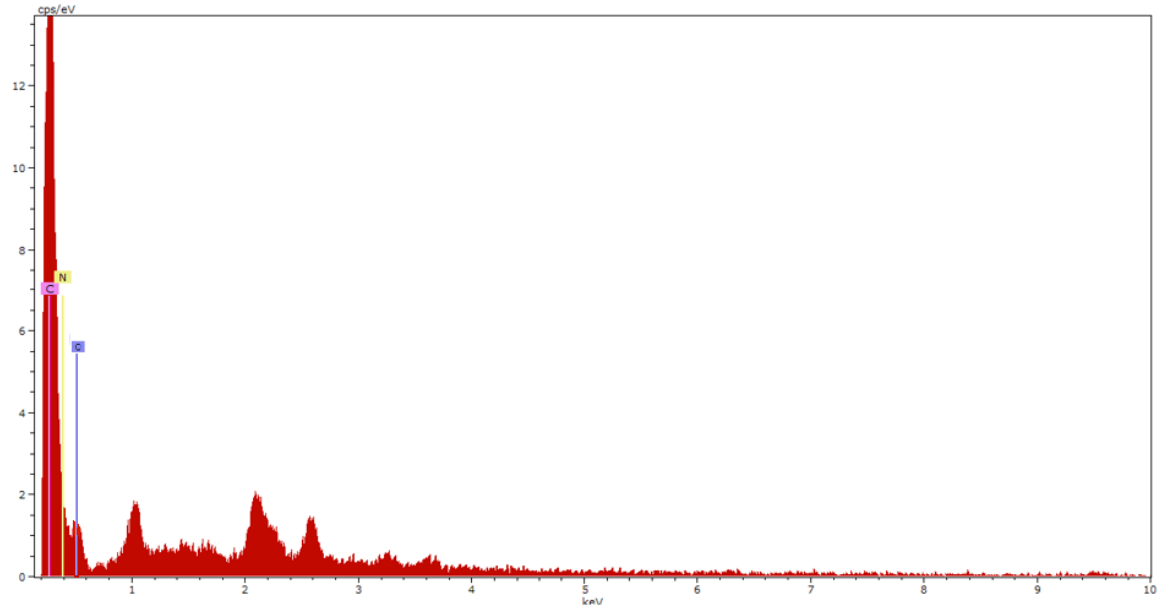
Şekil 8.24.A'da spektrumda pamuk yapısında bulunan C (%57,24) ve O (%42,76) elementlerinin pikleri gözlenmektedir. Dokumasız pamuk kumaşın AN ile aşılansızından sonra C (%40,1) ve O (%27,21) elementlerinin pik şiddetinin azaldığı ve yapıya N (%32,69) elementinin katıldığı Şekil 8.24.B'de görülmektedir. Hidroksilamin ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşta C (%37,66) ve O (%26,18) elementlerinin pik şiddetinin azaldığı ve N (%36,16) elementinin arttığı Şekil 8.24.C'de görülmektedir. U(VI) adsorplamış dokumasız pamuk kumaşta C (%24,95), O (%20,53) ve N(%24,42) elementlerinin pik şiddetinin azaldığı ve yapıya U (%30,1) elementinin katıldığı Şekil 8.24.D'de görülmektedir. EDX pik şiddetinden elde edilen artış ve azalmalara bakıldığında aşılama, modifikasyon ve adsorpsiyon işlemlerinin başarıyla gerçekleştiği kanıtlanmıştır.



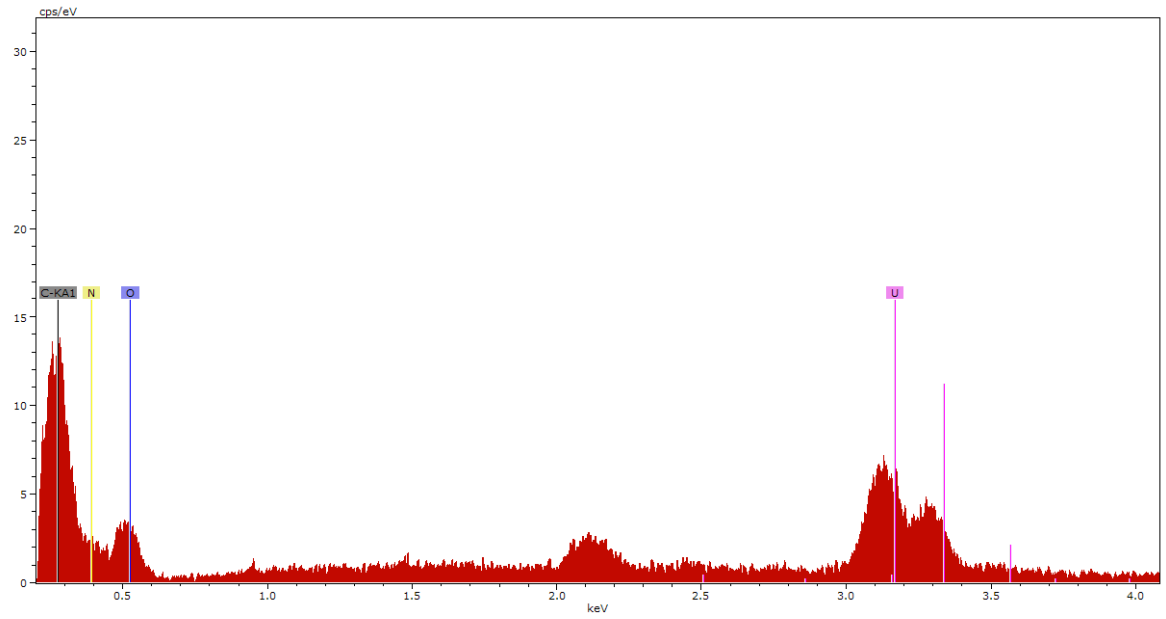
Şekil 8.24.A. Dokumasız pamuk kumaş EDX spektrumu



Şekil 8.24.B. AN aşılanmış dokumasız pamuk kumaş EDX spektrumu.



Şekil 8.24.C. AO içeren dokumasız pamuk kumaş EDX spektrumu.



Şekil 8.24.D. U(VI) adsorplamış dokumasız pamuk kumaş EDX spektrumu.

Çizelge 8.5. EDX analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi.

Örnek	Elementlerin Bileşimi (%Kütle)			
	C	O	N	U
Dokumasız pamuk kumaş	57,24	42,76	-	-
AN aşılınmış dokumasız kumaş kumaş	40,1	27,21	32,69	-
AO modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş	37,66	26,18	36,16	-
U(VI) adsorplamış modifiyeli dokumasız pamuk kumaş	24,95	20,53	24,42	30,1

9. SONUÇLAR

- ❖ Bu tez çalışmasında, U(VI) iyonu adsorpsiyonunda kullanılacak fonksiyonel adsorbent malzemenin, dokumasız pamuk kumaş yüzeyine plazma tekniği ile akrilonitril aşılama ile hazırlanması sağlanmıştır. Adsorbent malzemenin hazırlanması üç ana adımda gerçekleşmiştir. Bunlar, plazma muamelesi, aşılama ve nitril gruplarının amidoksim gruplarına dönüştürülmesidir.
- ❖ Dokumasız pamuk kumaş yüzeyinde AN aşılama amacıyla optimum plazma işlem koşulları, 0.2 mbar basınç, 100 watt güç ve 10 dk muamele süresi ve Ar-plazma olarak belirlenmiştir.
- ❖ Yapılan tüm çalışmalar sonucunda optimum aşılama koşulları %30 (w/w) AN derişimi, %0,5 Tween 20 varlığı, 60°C reaksiyon sıcaklığı ve 24 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.
- ❖ AN aşılama dokumasız pamuk kumaş yapısında bulunan nitril grupları, hidroksilamin ile modifiye edilerek amidoksim gruplarına dönüştürülmüştür. Modifikasyon işlemi sonucu AO dönüşümü 10,48 mmol/g aşılı kumaş olarak hesaplanmıştır.
- ❖ AO grubu içeren modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş adsorbentin U(VI) iyonları adsorpsiyonu için pH, adsorpsiyon kinetiği ve başlangıç derişimi etkisi çalışılmıştır.
- ❖ AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaşın U(VI) iyonlarını en iyi pH 6.00 ortamında adsorbe ettiği bulunmuştur.
- ❖ Kinetik çalışması sonunda adsorpsiyon ilk 90 dakikadan sonra dengeye geldiği tespit edilmiştir.
- ❖ Çözelti derişiminin U(VI) iyonu adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelendiğinde 250 ppm uranil nitrat çözeltisinden adsorplanan miktarın 530,46 mg U(VI)/g adsorbent olduğu tespit edilmiştir.
- ❖ Deniz suyu çalışmaları sonucunda adsorpsiyon miktarı 0,17 mg U(VI)/g adsorbent olarak tespit edilmiştir.

- ❖ AO grubu içeren dokumasız pamuk kumaş adsorpladığı U(VI) iyonlarını yaklaşık %100'ü desorbe edilmiş ve kapasitesinde kayıp olmadan tekrar kullanılabilirliği beş adsorpsiyon desorpsiyon döngüsü olarak bulunmuştur.
- ❖ Dokumasız pamuk kumaş yapılarının karakterizasyonu FTIR, XPS, SEM, EDX ve TGA teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Das, S., Brown, S., Mayes, R. T., Janke, C. J., Novel poly(imide dioxime) sorbents: Development and testing for enhanced extraction of uranium from natural seawater, *Chemical Engineering Journal*, 298, 125-135, **2016**.
- [2] Gedik, A., T. Saltoğlu, And H. Kaplan, Karadeniz'in güncel çökelleri ve uranyum içerikleri, *Maden Tetkik Arama*, 92, 97-119, **2015**.
- [3] Wang, L., Yuan, L., Chen, K., Du, S., Loading actinides in multilayered structures for nuclear waste treatment: the first case study of uranium capture with vanadium carbide mxene, *ACS Appl Mater Interfaces*, 8, 16396-403. **2016**.
- [4] Yu, H., Yang, S., Ruan, H., Gao, C., Recovery of uranium ions from simulated seawater with palygorskite/amidoxime polyacrylonitrile composite, *Applied Clay Science*, 111,67-75, **2015**.
- [5] Liu, Y., Pan, Y., Wang, X., Effect of phosphorus-containing inorganic–organic hybrid coating on the flammability of cotton fabrics: Synthesis, characterization and flammability, *Chemical Engineering Journal*, 294,167-175, **2016**.
- [6] Hebeish, A., Farag, S., Sharaf, S., Advancement in conductive cotton fabrics through in situ polymerization of polypyrrole-nanocellulose composites, *Carbohydr Polym*, 151, 96-102, **2016**.
- [7] Das, S., Pandey, A., Chemical aspects of uranium recovery from seawater by amidoximated electron-beam-grafted polypropylene membranes, *Desalination*, 232, 243-253, **2008**.
- [8] Choi, S., Choi, M., Park, Y., Adsorption of uranium ions by resins with amidoxime and amidoxime/carboxyl group prepared by radiation-induced polymerization, *Radiation Physics and Chemistry*, 67, 387-390, **2003**.
- [9] Hanh, T.T., H.T. Huy, N.Q. Hien, Pre-irradiation grafting of acrylonitrile onto chitin for adsorption of arsenic in water, *Radiation Physics and Chemistry*, 106, 235-241, **2015**.
- [10] Liu, H., Yu, M., Deng, B., Li, L., Pre-irradiation induced emulsion graft polymerization of acrylonitrile onto polyethylene nonwoven fabric, *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 93-96, **2012**.
- [11] Liu, H., Yu, M., Li, L., Pre-irradiation induced emulsion co-graft polymerization of acrylonitrile and acrylic acid onto a polyethylene nonwoven fabric, *Radiation Physics and Chemistry*, 94,129-132, **2014**.
- [12] Zhang, Y., Li, Y., Shao, J., Zou, C., Fabrication of superhydrophobic fluorine-free films on cotton fabrics through plasma-induced grafting polymerization of 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane, *Surface and Coatings Technology*, 276,16-22, **2015**.

- [13] Cabrales, L., N. Abidi, Microwave plasma induced grafting of oleic acid on cotton fabric surfaces, *Applied Surface Science*, 258, 4636-4641, **2012**.
- [14] Li, Y., Zhang, Y., Zou, C., Study of plasma-induced graft polymerization of stearyl methacrylate on cotton fabric substrates, *Applied Surface Science*, 357, 2327-2332, **2015**.
- [15] Kavaklı, P.A., Seko, N., Tamada, M., Güven, O., Adsorption Efficiency of a New Adsorbent Towards Uranium and Vanadium Ions at Low Concentrations, *Separation Science and Technology*, 39, 1631-1643, **2005**.
- [16] Kavaklı, P.A., O. Güven, Removal of concentrated heavy metal ions from aqueous solutions using polymers with enriched amidoxime groups, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1705-1710, **2004**.
- [17] Karpas, Z., *Analytical Chemistry Of Uranium: Environmental, Forensic, Nuclear, and Toxicological Applications*, 1.Baskı, CRC Press, Florida, **2015**.
- [18] Ismail, A.F., M.-S. Yim, Investigation of activated carbon adsorbent electrode for electrosorption-based uranium extraction from seawater, *Nuclear Engineering and Technology*, 47, 579-587, **2015**.
- [19] Pan, H., Kuo, L., Wai, C., Elution of uranium and transition metals from amidoxime-based polymer adsorbents for sequestering uranium from seawater, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 4313-4320, **2015**.
- [20] Marinsky, J.A., Y. Marcus, *Ion Exchange And Solvent Extraction*, 13.Baskı, Marcel Dekker Inc., New York, **1997**.
- [21] Serp, J., Konings, R. J. M., Malmbeck, R., Electrochemical behaviour of plutonium ion in LiCl-KCl eutectic melts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 561, 143-148, **2004**.
- [22] Harland, C.E., *Ion Exchange Theory and Practice*, 2. Baskı, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
- [23] Zagorodni, A.A., *Ion Exchange Materials Properties and Applications*, 1.Baskı, Elsevier, İngiltere, **2007**.
- [24] Wüstenberg, T., *Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry Fundamentals and Applications*, 1. Baskı, Wiley-VCH, Almanya, **2015**.
- [25] Gürdağ, G., S. Sarmad, *Cellulose Graft Copolymers: Synthesis, Properties, and Applications*, *Polysaccharide Based Graft Copolymers*, 15-57, **2013**.
- [26] Okyay, B., *Elektroelime Yöntemi İle Poli(4-Vinilpiridin) Nanoliflerinin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara **2016**.

- [27] Gordon, S., Y.-L. Hsieh, Cotton: Science and technology, 1. Baskı, CRC Press, Florida, **2007**.
- [28] Bhattacharya, A., J.W. Rawlins, And P. Ray, Polymer Grafting And Crosslinking, 1.Baskı, WILEY, Kanada, **2009**.
- [29] Galina, H., Ikada, Y., Kato, K., Advances in Polymer Science; Grafting, Characterization Techniques, Kinetic Modeling, 1.Baskı, Springer, Almanya, **1998**.
- [30] Os, M.T., Surface Modification By Plasma Polymerization: Film Deposition, Tailoring Of Surface Properties And Biocompatibility, 1.Baskı, Anthony Roach Press, Hollanda, **2000**.
- [31] Bhargava, R., S. Wang, J.L. Koenig, FTIR Microspectroscopy of Polymeric Systems, Advanced in Polymer Science, 163, 137-191, **2003**.
- [32] Goldstein, J., Newbury, D. E., Joy, D. C., Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 3. Baskı, Springer, ABD, **2003**.
- [33] Skoog, D.A., F.J. Holler, S.R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, 6. Baskı, Thomson Brooks/Cole, Kanada, **2007**.
- [34] Korpayev, S., Plazma Tekniği Kullanılarak Dokumasız Pamuk Kumaş Yüzeylerinin Aşı Polimerizasyonu İle Modifikasyonu Ve As(V) Adsorpsiyon Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara **2016**.
- [35] Pekel, N., Şahiner, N., Akkaş, P., Güven, O., Uranyl ion adsorptivity of N-vinyl 2-pyrrolidone/acrylonitrile copolymeric hydrogels containing amidoxime groups, Polymer Bulletin, 44, 593-600 **2000**.
- [36] Das, S., Oyola, Y., Mayes, R. T., Janke, C. J., Extracting Uranium from Seawater: Promising AF Series Adsorbents, Industrial & Engineering Chemistry Research, 55, 4110-4117, **2015**.
- [37] Ladshaw, A.P., Das, S., Liao, W. P., Experiments and Modeling of Uranium Uptake by Amidoxime-Based Adsorbent in the Presence of Other Ions in Simulated Seawater, Industrial & Engineering Chemistry Research, 55, 4241-4248, **2015**.
- [38] Zeng, Z., Wei, Y., Shen, L., Hua, D., Cationically Charged Poly(amidoxime)-Grafted Polypropylene Nonwoven Fabric for Potential Uranium Extraction from Seawater, Industrial & Engineering Chemistry Research, 54, 8699-8705, **2015**.
- [39] Xie, C.Y., Jing, S. P., Wang, Y., Lin, X., Jin, C., Adsorption of uranium (VI) onto amidoxime-functionalized ultra-high molecular weight polyethylene fibers from aqueous solution, Nuclear Science and Techniques, 28, **2017**.

- [40] Ladshaw, A.P., Wiechert, A. I., Das, S., Yiacoumi, S., Tsouris, C., Amidoxime Polymers for Uranium Adsorption: Influence of Comonomers and Temperature, *Materials*, 10, 1-22, **2017**.
- [41] Zhao, Y., Li, J., Zhang, S., Wang, X., Amidoxime-functionalized magnetic mesoporous silica for selective sorption of U(VI), *RSC Advances*, 4, 32710-32718, **2014**.
- [42] Kim, J., Oyola, Y., Tsouris, C., Hexel, C. R., Dai, S., Characterization of Uranium Uptake Kinetics from Seawater in Batch and Flow-Through Experiments, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 9433-9440, **2013**.
- [43] Salih, S.M., *Fourier Transform – Materials Analysis*, 1.Baskı, InTech, Hırvatistan, **2012**.



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Merve KUMAN

Doğum Yeri : Konak/İZMİR

Doğum Tarihi : 31.10.1991

Medeni Hali : Bekar

E-posta : mervekuman@gmail.com

Adres : İzmir

Eğitim

Lise : Bornova Suphi Koyuncuoğlu Anadolu Lisesi (2005-2009)

Lisans : Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği (2009-2014)

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Polimer Bilimi ve Tekn. ABD (2015-2018)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce -Çok iyi seviyede

İş Deneyimi

-

Deneyim Alanları

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
POLİMER BİLİM VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 31/01/2018

Tez Başlığı / Konusu: AMİDOKSİM FONKSİYONEL GRUBU İÇEREN PAMUK KUMAŞLARIN AŞI POLİMERİZASYONU İLE HAZIRLANMASI

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 86 sayfalık kısmına ilişkin, 31/01/2018. tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 9 'dur.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimededen daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

31.01.2018

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Merve KUMAN
Öğrenci No: N14322179
Anabilim Dalı: Polimer Bilime ve Teknolojisi
Programı: Yüksek Lisans
Statüsü: X Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI
(Unvan, Ad Soyad, İmza)