

**POLİAKRİLAMİT-LİGNİN-HİDROKSİAPATİT KOMPOZİT
YAPILARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU,
BSA VE BAZI RADYOAKTİF METALLER İÇİN ADSORBAN
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**FUAT ASLAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2015**

**T.C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİAKRİLAMİT-LİGNİN-HİDROKSİAPATİT KOMPOZİT
YAPILARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU,
BSA VE BAZI RADYOAKTİF METALLER İÇİN ADSORBAN
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Fuat ASLAN
(201392052030)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ulvi ULUSOY

**SİVAS
TEMMUZ 2015**

Fuat ASLAN'nın hazırladığı ve “**Poliakrilamit-Lignin-Hidroksiapatit Kompozit Yapılarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu, BSA ve Bazı Radyoaktif Metaller İçin Adsorban Özelliklerinin Araştırılması**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Ulvi ULUSOY**

Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ramazan GÜRKAN**

Cumhuriyet Üniversitesi

Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK

İnönü Üniversitesi

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

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından F-430 Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Fuat Aslan, 2015

Çalışmalarım sırasında bana destek olan eşim Dr.Tuğba Nur ASLAN'a...

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ 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, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

03.07.2015

Fuat ASLAN

TEŞEKKÜR

“Poliakrilamit-Lignin-Hidroksiapatit Kompozit Yapılarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu, BSA ve Bazı Radyoaktif Metaller İçin Adsorban Özelliklerinin Araştırılması” isimli tez çalışmasının her aşamasında ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirmeleriyle çalışmalarımı bilimsel ve etik değerler ışığında sonuçlandıran sayın hocam Prof. Dr. Ulvi ULUSOY’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yapılan çalışmalarda her türlü yardımını esirgemeyen ve tecrübesini paylaşan Yrd. Doç. Dr. Demet BAYBAŞ’a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimimin ders aşamasında bilgi ve birikimlerinden yararlandığım Prof. Dr. Dursun SARAYDIN, Prof. Dr. Mehmet AKÇAY ve Prof. Dr. Cemal KAYA başta olmak üzere tüm Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında her türlü desteğini esirgemeyen sevgili eşim Dr. Tuğba Nur ASLAN’a ve Eğitim-Öğretim hayatımın her aşamasında daima yanımda olan annem Fadime ASLAN ve babam İbrahim ASLAN’a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Son olarak varlıkları ile ailemize neşe katan yeğenlerim Ali Alkın ASLAN, Eylül Ada HEKİM ve Eva Su ASLAN’a teşekkür ederim.

ÖZET

POLİAKRİLAMİT-LİGNİN-HİDROKSİAPATİT KOMPOZİT YAPILARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU, BSA VE BAZI RADYOAKTİF METALLER İÇİN ADSORBAN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

FUAT ASLAN

Yüksek Lisans

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ulvi ULUSOY

2015, 87+xiv sayfa

Bu araştırmada Poliakrilamit (PAAm), Lignin (L) ve Hidroksiapatit (Hap) üç bileşenli PAAm-L-Hap (PLH) kompozit hazırlanmış ve FT-IR, TGA, SEM, XRD, BET-Porozite, şişme ve yüzey sıfır yük noktası analizleri ile karakterize edilmiştir. Kompozitin adsorban özellikleri Th^{4+} ve BSA (Bovine Serum Albümin) araştırılmıştır. Adsorban özellikler adsorpsiyonun pH, derişim, zaman (kinetik), sıcaklık (termodinamik), kütle ve iyonik şiddet değişimine bağlı değişimi ile incelenmiştir. Elde edilen veriler izoterm, kinetik ve termodinamik parametrelerin türetilbileceği grafiklere aktarılmış ve bu grafiklerin referans modellere uyumundan ilgili parametreler türetilmiştir. Adsorpsiyonu derişimle değişimi $Th-232$ ile sürekli radyoaktif dengedeki $Ac-226$, $Bi-212$, $Pb-212$ ve $Tl-208$ için de araştırılmıştır. PLH'nin Th^{4+} ve BSA adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir..

Elde edilen kompozit metaryelin FT-IR, TGA, SEM, XRD, BET-porozite ve SYN analizleri kompozit oluşumu ile ilgili kesin kanıtlar sunmuştur. Adsorpsiyonun izotermelerinin Giles sınıflandırmasındaki L veya H tipte olduğu görülmüştür. Bu durum, PLH'nin Th ve BSA'ya yüksek adsorpsiyon ilgisi olarak nitelendirilmiştir.

Sonuç olarak bu araştırma kapsamında hazırlanan PLH kompozitinin sulu çözeltilerden metal iyonlarının ve proteinlerin uzaklaştırılmasında/geri kazanımında pratik ve ekonomik oluşu nedeniyle tercih edilebileceği kanısına varılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Adsorpsiyon, Kompozit, Poliakrilamit, Lignin, Hidroksiapatit, Toryum, BSA

ABSTRACT

PREPARATION OF POLYACRYLAMIDE-LIGNIN-HYDROXYAPATITE COMPOSITE STRUCTURE AND CHARACTERIZATION, INVESTIGATION OF THE ADSORPTIVE FEATURES FOR BSA AND SOME RADIOACTIVE METALS

FUAT ASLAN

Master of Science

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ulvi ULUSOY

2015, 87 pages

In this study, the composite with three components [Polyacrylamide (PAAm) - Lignin (L) - Hydroxyapatite (Hap)]; PAAm-L-Hap (PLH) was prepared and characterized by FT-IR, TGA, SEM, XRD, BET-Porosity, Swelling and PZC analyses. The adsorptive features for Th⁴⁺ and BSA were investigated in view of its dependency on pH, concentration, time (kinetics), temperature (thermodynamics), mass and ionic strength. The obtained data were plotted for the derivation of parameters associated with isotherms, kinetics and thermodynamics; the parameters were then obtained from the compatibility of these depictions to the reference models. The adsorption dependence to concentration was also investigated for Th-232 and Ac-226, Bi-212, Pb-212 and Tl-208 in secular equilibrium with Th-232. The reusability of PLH was tested for the adsorption of Th⁴⁺ and BSA.

The results of the FT-IR, TGA, SEM, XRD, BET-Porosity and PZC analyses provided certain proofs for the formation of the composite. The adsorption isotherms were of L or H type of the Giles classification. This was qualified as the high adsorption affinity of Th⁴⁺ and BSA to PLH.

Consequently, the PLH composite prepared in this study should be considered as an economical and practical adsorbent for the removal/recovery processes of metal ions and proteins from aqueous solutions.

Key words: Adsorption, Composite, Polyacrylamide, Lignin, Hydroxyapatite, Thorium, BSA

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
EKLER DİZİNİ.....	xiii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Adsorpsiyon.....	2
1.1.1 Adsorpsiyon İzotermi.....	4
1.2 Kompozitler.....	8
1.2.1 Poliakrilamid Polimeri (PAAm).....	10
1.2.2 Lignin.....	12
1.2.3 Hidroksiapatit (Hap).....	13
1.3 Toryum.....	14
1.4 Proteinlerin Genel Özellikleri.....	16
1.4.1 Bovin Serum Albumin (BSA).....	17
2. DENEYSEL TEKNİK.....	18
2.1 Deneylerin Yapıldığı Yer ve Tarih.....	18
2.2 Kullanılan Maddeler.....	18
2.3 PLH Kompozitinin Hazırlanması.....	19
2.4 Yapısal Analizler.....	19
2.4.1 FT-IR Analizleri.....	19
2.4.2 XRD, SEM, BET-Porozite ve TGA Analizleri.....	19
2.4.3 Sıfır Yük Noktasının (SYN) Saptanması.....	20
2.4.4 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) Saptanması.....	20
2.4.5 PLH Adsorbanının Şişme Kinetiği.....	20
2.5 Sulu Çözeltiden Th ⁴⁺ ve BSA Adsorpsiyonu.....	21
2.5.1 Adsorpsiyonun pH ile Değişimi.....	21
2.5.2 Adsorpsiyonun Derişimle Değişimi.....	22
2.5.3 Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi.....	22
2.5.4 Adsorpsiyonun Kütleyle Değişimi.....	23
2.5.5 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimi.....	23
2.5.6 Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisi.....	23
2.5.7 Tekrar Kullanılabilirlik (Rejenerasyon) Araştırması.....	24
2.5.8 PLH Adsorbanının Th ⁴⁺ Seçiciliği.....	24
2.6 ²³² Th ile Sürekli Dengedeki Radyoaktif Metal İzotopların Adsorpsiyonu.....	25
3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	26
3.1 Verilerin Değerlendirilmesi.....	26
3.1.1 XRD Verilerinin Değerlendirilmesi.....	26
3.1.2 Adsorbanların Yapısal Karakterizasyonunda Şişme Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	26
3.1.3 Adsorpsiyon İzotermilerinin Değerlendirilmesi.....	27
3.1.4 Adsorpsiyonun Zamanla Değişiminin (Kinetik) Değerlendirilmesi.....	29
3.1.5 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin (Termodinamik) Değerlendirilmesi.....	30

3.1.6 PLH'ye Th-232 ile Sürekli Dengedeki Radyoaktif İzotopların Adsorpsiyonunun Değerlendirilmesi.....	31
3.2 PLH'nin Yapısal Karakterizasyonu	33
3.2.1 PLH ve Bileşenlerinin FT-IR Analizleri	33
3.2.2 PLH ve Bileşenlerinin XRD Analizleri.....	36
3.2.3 PLH ve Bileşenlerinin Şişme Özellikleri	40
3.2.3.1 PLH'nin Şişme Kinetiği ve Difüzyon Özellikleri.....	40
3.2.4 PLH Kompoziti ve Bileşenlerinin BET Yüzey Alanları ve Gözeneklilik (Porozite) Analizleri.....	44
3.2.5 PLH Kompoziti ve Bileşenlerinin TGA Analizleri.....	44
3.2.6 PLH ve Bileşenlerinin SEM Görüntüleri	49
3.2.7 Sıfır Yük Noktası.....	51
3.3 PLH'nin Th ⁴⁺ için Adsorban Özellikleri.....	53
3.3.1 Th ⁴⁺ Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi.....	53
3.3.2 Th ⁴⁺ Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi	54
3.3.3 Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi (Kinetik)	57
3.3.4 Th ⁴⁺ Adsorpsiyonunun Adsorban Kütlesine Bağlı Değişimi	59
3.3.5 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimi (Termodinamik)	59
3.3.6 Th ⁴⁺ Adsorpsiyonuna İyonik Şiddet Etkisi.....	60
3.3.7 Tekrar Kullanılabilirlik (Rejenerasyon)	61
3.3.8 PLH Adsorbanının Th ⁴⁺ Seçiciliği	62
3.4 ²³² Th ile Sürekli Dengedeki Radyoaktif Metal İzotopların Adsorpsiyonu	63
3.5 PLH'nin BSA için Adsorban Özellikleri	67
3.5.1 Adsorpsiyonun pH ile Değişimi	67
3.5.2 BSA Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi	69
3.5.3 Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi (Kinetik)	71
3.5.4 Adsorpsiyonun Kütle Etkisiyle Değişimi.....	73
3.5.5 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimi (Termodinamik)	74
3.5.6 BSA Adsorpsiyonuna İyonik Şiddet Etkisi	75
3.5.7 Tekrar Kullanılabilirlik (Rejenerasyon)	76
4. SONUÇLAR	77
KAYNAKLAR	79
EKLER	87
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1 Giles izoterm modelleri	4
Şekil 2 IUPAC Adsorpsiyon izoterm sınıflandırılması	5
Şekil 3 Akrilamit radikalının oluşumu	11
Şekil 4 Akrilamit polimerleşme basamağı.....	11
Şekil 5 Lignin molekülünün yapısı.....	12
Şekil 6 Sülfolanmış Lignin molekülünün yapısı	13
Şekil 7 Toryumun radyoaktif bozunma serisi.....	15
Şekil 8 ²³² Th'den ²³³ U'a bozunma serisi	15
Şekil 9 Proteinlerdeki polipeptid zincirinin yapısı	16
Şekil 10 Proteinlerin pH'a bağlı olarak farklı iyonlaşma durumları.....	17
Şekil 11 Hap'ın FT-IR spektrumu	33
Şekil 12 SL'in FT-IR spektrumu	34
Şekil 13 PAAm'nin FT-IR spektrumu.....	34
Şekil 14 PLH'nin FT-IR spektrumu	35
Şekil 15 PAAm, SL, Hap ve PLH yapılarının FT-IR spektrumları.....	35
Şekil 16 Hap'ın XRD spektrumu.....	36
Şekil 17 SL'nin XRD spektrumu.....	37
Şekil 18 PAAm'nin XRD spektrumu	37
Şekil 19 PLH'nin XRD spektrumu.....	38
Şekil 20 PLH ve bileşenlerine ait XRD spektrumları.....	38
Şekil 21 Öğütülmüş ve öğütülmemiş PLH şişme kinetiğinin sözde birinci derece kinetik modele uyumu	41
Şekil 22 Öğütülmüş ve öğütülmemiş PLH şişme kinetiğinin Schott kinetik modeline uyumu	41
Şekil 23 Öğütülmüş ve öğütülmemiş PLH şişme kinetiğinin Weber-Morris modeline uyumu	42
Şekil 24 Öğütülmüş ve öğütülmemiş PLH şişme kinetiğinin Fickian difüzyon modeline uyumu	42
Şekil 25 SL için TG ve DTG grafikleri	45
Şekil 26 Hap için TG ve DTG grafikleri	45
Şekil 27 PAAm için TG ve DTG grafikleri.....	46
Şekil 28 PLH için TG ve DTG grafikleri	46
Şekil 29 Lignin bileşeninin SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve yarı-nicel olarak ölçülen % olarak elementel bileşimleri	49
Şekil 30 PAAm bileşeninin SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve yarı-nicel olarak ölçülen % olarak elementel bileşimleri	49
Şekil 31 Hap bileşeninin SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve yarı-nicel olarak ölçülen % olarak elementel bileşimleri	50
Şekil 32 PLH kompozitinin SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve yarı-nicel olarak ölçülen % olarak elementel bileşimleri	50
Şekil 33 PLH'nin sıfır yük noktası tayini	51
Şekil 34 PLH-Th ⁴⁺ adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	53
Şekil 35 PLH'a Th ⁴⁺ adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunun Langmuir, Freundlich ve Sips modellerine uyumu	54
Şekil 36 PLH'a Th ⁴⁺ adsorpsiyonunun DR modeline uyumu	55
Şekil 37 PLH'nin saf hali ile Th ⁴⁺ adsorplanmış halinin FT-IR spektrumları	56
Şekil 38 PLH-Th ⁴⁺ yapısının SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve yarı-nicel olarak ölçülen % olarak elementel bileşimleri	56

Şekil 39 PLH'ye Th ⁴⁺ adsorpsiyonunun (a) sözde birinci derece (Q _t -t), (b) sözde ikinci derece (t/Q _t -t) ve (c) parçacık içine difüzyon (Q-t ^{0.5}) modellerine uyumu.....	58
Şekil 40 PLH'de Th ⁴⁺ adsorpsiyonunun kütle etkisi ile değişimi	59
Şekil 41 PLH'de Th ⁴⁺ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu	60
Şekil 42 Th ⁴⁺ 'nın PLH yüzeyine adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimi	61
Şekil 43 Th ⁴⁺ 'nın Th ⁴⁺ ile eş molar derişimde diğer metal iyonları (M ^{Z+}) varlığında adsorpsiyonu	62
Şekil 44 ²³² Th Adsorpsiyonu	63
Şekil 45 ²²⁸ Ac Adsorpsiyonu	64
Şekil 46 ²¹² Bi Adsorpsiyonu	64
Şekil 47 ²¹² Pb Adsorpsiyonu	65
Şekil 48 ²⁰⁸ Tl Adsorpsiyonu	65
Şekil 49 Th-232 ile sürekli dengedeki ilgilenilen izotopları içeren çözeltilerin (adsorpsiyon öncesi ve sonrası) gama spektrumları.....	67
Şekil 50 PLH-BSA adsorpsiyonunun pH ile değişimi	68
Şekil 51 PLH'a BSA adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunun Langmuir, Freundlich ve Sips modellerine uyumu	69
Şekil 52 PLH'a BSA adsorpsiyonunun DR modeline uyumu.....	70
Şekil 53 PLH'ın saf hali ile BSA adsorplanmış halinin FT-IR spektrumları.....	71
Şekil 54 PLH'a BSA adsorpsiyonunun (a) sözde birinci derece (Q _t -t), (b) sözde ikinci derece (t/Q _t -t) ve (c) parçacık içine difüzyon (Q-t ^{0.5}) modellerine uyumu.....	72
Şekil 55 PLH'de BSA adsorpsiyonunun kütle etkisi ile değişimi.....	73
Şekil 56 PLH'de BSA adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu ...	74
Şekil 57 BSA'nın PLH yüzeyine adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimi	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1	Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri	8
Çizelge 2	Toryumun Bazı Fiziksel Özellikleri	15
Çizelge 3	BSA'nın bazı fiziksel özellikleri	17
Çizelge 4	Hap ve PLH'nin XRD spektrumlarında gözlenen karakterisitik pikler ve bu piklerde hesaplanan kristal boyutları(D_{hkl}) ve tabakalararası uzaklıklar (d_{hkl})	39
Çizelge 5	PLH ve bileşenlerinin şişme özellikleri.....	40
Çizelge 6	PAAm-SL-Hap şişme kinetiği ve difüzyon parametreleri	43
Çizelge 7	PLH ve bileşenlerine ait BET yüzey alanları ve gözeneklilik değerleri	44
Çizelge 8	Kompozit ve bileşenlerinin DTG spektrumlarında maksimum kütle kaybı (pik) gözlenen sıcaklık aralıklarındaki % kütle kayıpları	47
Çizelge 9	Kompozit ve bileşenlerinin DTG spektrumlarında görülen maksimum kütle kaybı ve %50 kütle kaybının (yarı ömür) gözleendiği sıcaklıklar.....	47
Çizelge 10	PLH'a Th^{4+} adsorpsiyonunun pH ile değişimi	53
Çizelge 11	PLH'a Th^{4+} adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, DR ve Sips modellerine uyumundan türetilen parametreler	55
Çizelge 12	PLH'a Th^{4+} adsorpsiyonunun sözde birinci ve sözde ikinci derece kinetik ve parçacık içerisine difüzyon (Weber-Morris) hız modellerine uyumundan türetilen parametreler	58
Çizelge 13	PLH'a Th^{4+} adsorpsiyonu ile ilgili Van't Hoff ve DR denkliklerinden türetilen termodinamik parametreler.....	60
Çizelge 14	$4.31 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (1000 ppm) Th^{4+} çözeltisinden adsorplanan Th'un 0.25 mol L^{-1} HCl ve geri kazanıldığı PLH'nin tekrar kullanılabilirlik özellikleri	61
Çizelge 15	$4.31 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (1000 ppm) Th^{4+} çözeltisinden ve aynı derişimde Th^{4+} yanında M^{Z+} varlığında Th^{4+} adsorpsiyonu	62
Çizelge 16	PLH'a Th^{4+} adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich modellerine uyumundan türetilen parametreler	66
Çizelge 17	PLH'a BSA adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	68
Çizelge 18	PLH'a BSA adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, DR ve Sips modellerine uyumundan türetilen parametreler	70
Çizelge 19	PLH'a BSA adsorpsiyonunun sözde birinci derece, sözde ikinci derece ve parçacık içine difüzyon modellerine uyumundan türetilen parametreler	73
Çizelge 20	PLH'a BSA adsorpsiyonu ile ilgili Van't Hoff ve DR denkliklerinden türetilen termodinamik parametreler.....	74
Çizelge 21	$1.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ BSA çözeltisinden adsorplanan BSA'nın PLH için 0.01 mol L^{-1} H_3PO_4 (pH=3) çözeltisi ile geri kazanıldığı tekrar kullanılabilirlik özellikleri	75

EKLER DİZİNİ

Ek 1 Th ⁴⁺ iyonunun spektrofotometrik tayini için çalışma grafiği ve doğrusallığa uyumu R ² =0.999.....	87
Ek 2 BSA'nın spektrofotometrik tayini için çalışma grafiği ve kuadratik uyumu R ² =0.999.....	87

KISALTMALAR DİZİNİ

PAAm:	Poliakrilamit
SL:	Sülfolignin
Hap:	Hidroksiapatit
PLH:	Poliakrilamit – Sülfolignin - Hidroksiapatit
BSA:	Bovin Serum Albumin
SYN:	Sıfır Yük Noktası
D-R:	Dubinin-Radushkevich
Az-III:	Arsenazo-III (2,7-bis(2-arsenophenylazo)1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid disodyum tuzu

1. GİRİŞ

Adsorpsiyon (katı faza özütleme), endüstriyel atıklardan metal ve biyokimyasal bileşiklerin arıtımı/kazanımı yöntemleri içerisinde en ekonomik ve kolay olan yöntem olarak bilinmektedir. Bu yöntemin uygulanmasında kullanılacak adsorbanın seçimi en önemli parametrelerden biridir (Luckham ve Rossi, 1999). Uygun adsorban; kolay edinilebilmeli, ekonomik olmalı, çevre uyumlu olmalı ve kendisi bir atık sorununa dönüşmemelidir (Gupta ve ark. 2009; Samiey ve ark. 2014).

Klinoptilolit (Klp), montmorilonit (Mt) ve hidroksiapatit (Hap) mineralleri doğada bol miktarda bulunmakta ve adsorpsiyon araştırmalarında etkin olarak kullanılmaktadır (Bhattacharyya ve Gupta, 2008; Baybaş ve Ulusoy, 2012). Ancak, bu minerallerle yapılan adsorpsiyon araştırmalarında pratik olarak kullanımlarındaki temel sorunlardan biri sulu ortamlarda koagölasyon ve/veya agregasyon oluşturmalarıdır. Bu durum, minerallerin örneğın kolon uygulamalarında olduğu gibi sulu fazın akışı ile ilgili ciddi bir pratiklik sorunu oluşturur. Mineralleri, bir hidrojel polimer (HP) ile oluşturduğu Mineral-HP veya bir biyopolimer (BP) ile oluşturduğu Mineral-BP kompozitleri olarak kullanmak sorunun çözümine yönelik yöntemler olabilir. Bu yaklaşım önceki araştırmalarla da doğrulanmıştır (Ulusoy and şimşek 2005; Ulusoy ve ark.,2003; şenol, 2013).

Poliakrilamit (PAAm), işlevsel açıdan bu koşulu sağlayan uygun bir hidrojeldir. Nitekim bu kapsamda, Poliakrilamit'in; bentonit, zeolit, kitosan ve hidroksiapatit mineralleri ile hazırlanan kompozitlerinin, adsorpsiyon kapasitesi açısından en yüksek değere sahip adsorbanlar arasında yer aldığı gösterilmiştir (şimşek, 2007, Akkaya, 2005, Ulusoy and Akkaya, 2009; Ulusoy and şimşek, 2005).

Lignin (Lg); kitosan (Kits) ve selüloz gibi doğada bol miktarda bulunan bir biyopolimer olup kağıt endüstrisinin bir yan ürünü olarak elde edilir ve çevreye zarar vermeyen doğal bir adsorbandır (Demirbaş, 2008; şimşek and Ulusoy 2013).

Mineral ve HP'den oluşan bir kompoziti kullanmak HP'nin bir sentetik polimer olması nedeni ile çevre açısından bir çelişki oluşturmaktadır. Bu konunun çözümine yönelik bir uygulama doğanın sunduğu kendi olanaklarını kullanmak ve örneğın Lg-Mineral kompozitlerini denemektir. Bu yaklaşım, hem HP kullanımını sınırlar hem de iki yapının olası sinerjetik etkisiyle adsorpsiyonun fizikokimyasal niteliğini (kapasite,

kinetik ve termodinamik vb.) geliştirebilir. Konu ile ilgili yapılan önceki araştırmalar bu yaklaşımın geçerliliği ile ilgili kanıtlardır (Humelnicu ve ark., 2011; Tan ve ark., 2008).

Ligninin bir biyopolimer olması ve hem metal iyonlarına hem de organik bileşimi nedeniyle biyokimyasallara olan ilgisi bu araştırmanın adsorpsiyon açısından temelini oluşturmaktadır. Mineral ve Ligninin bir kompozit olarak ortak kullanımı, bir yandan mineralin metal iyonlarına ilgisi nedeniyle kompozitin metal iyon adsorpsiyon kapasitesine katkı sağlarken öte yandan Lignin yapısına dolgu oluşturarak ligninin pratik kullanım özelliğini artıracaktır.

Bu çalışmada poliakrilamit, sülfolignin ve hidroksiapatitin oluşturduğu kompozit materyal ‘PLH’ın biyokimyasal ve metal iyonlarına ilgisi BSA (Bovin Serum Albumin), Th ve Th ile sürekli dengedeki radyoaktif izotoplar için araştırılmıştır. Kompozit materyalin yapısal özellikleri; FT-IR, TGA, SEM, BET-Porozite, Sıfır Yük Noktası (SYN) ve Katyon Değişim Kapasitesi analizleri ile incelenmiştir, Th ve BSA için adsorpsiyon özellikleri ve tekrar kullanılabilirlikleri de araştırılmıştır.

Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmaların dayandığı bilimsel bilgiler ilerleyen bölümlerde özet şeklinde verilmiştir. Yapılan alışmalar ile ilgili veriler ve sonuçları tamamen orjinaldir, bunların dışında kullanılan bilgi ve veriler kaynakçaları ile sunulmuştur.

1.1 Adsorpsiyon

“Adsorpsiyon” iki faz arasındaki yüzeyde veya ara yüzeyde türlerden birisinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazda azalması olarak gerçekleşen bir süreç olarak tanımlanmaktadır. Bu fazlar, sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı, gaz-katı olabilir. Adsorplayıcı faz, “adsorban” olarak adlandırılırken, adsorplanan faz ise “adsorbat” olarak adlandırılmaktadır.

Adsorpsiyon, yüzeye bağlanmanın türüne göre üç grupta sınıflandırılır.

1. Fiziksel Adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat ile adsorbanın aktif merkezleri arasındaki polar etkileşmelere bağlı van der Waals kuvvetleri sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Adsorpsiyon etkileşimi zayıf ve tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan tür adsorban yüzeyine birden fazla tabakalı olarak adsorplanabilir.

2. Kimyasal Adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ile adsorban üzerindeki aktif merkezler arasında yük aktarımı içeren kimyasal süreçlerde gerçekleşir.

Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondan daha güçlü ve yüksek sıcaklıklarda bile kararlıdır. Adsorpsiyon, genellikle tek tabakalı ve tersinmez olarak gerçekleşir.

Bu tabakadan sonra oluşabilecek olası diğer adsorpsiyon tabakaları, genellikle kimyasal adsorpsiyon tabakası üzerine gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon nedenlidir.

3. İyonik Adsorpsiyon: Kimyasal bir adsorpsiyon türü olup, zıt elektrik yüklerine sahip adsorban ile adsorbat yüzeyinin Coulomb elektrostatik yük etkileşmesine bağlı adsorpsiyon tipidir (Inglezakis ve Pouloupoulos, 2007).

Adsorpsiyon mekanizmasının niteliğini belirleyen etkenler arasında adsorban, adsorbat ve çözücü özellikleri ile ortamın pH, sıcaklık, kutuplanma/Yük değişimi dengeleri de bulunmaktadır ve aşağıda verilen mekanizmalardan en az biri ile gerçekleşmektedir; (Crini, 2004).

- * İyon değişimi
- * Kompleks oluşumu
- * Koordinasyon/şelat oluşumu
- * Elektrostatik etkileşim
- * Asit - baz etkileşimi
- * Hidrojen bağı oluşumu
- * Fiziksel adsorpsiyon
- * Çökme

Uygun bir adsorban hızlı ve çok miktarda adsorpsiyon sağlamalıdır. Bunun için, büyük yüzey alanına ve adsorbatın adsorban içerisine taşınmasını sağlayacak yeterlikte gözenek ağına sahip olmalıdır.

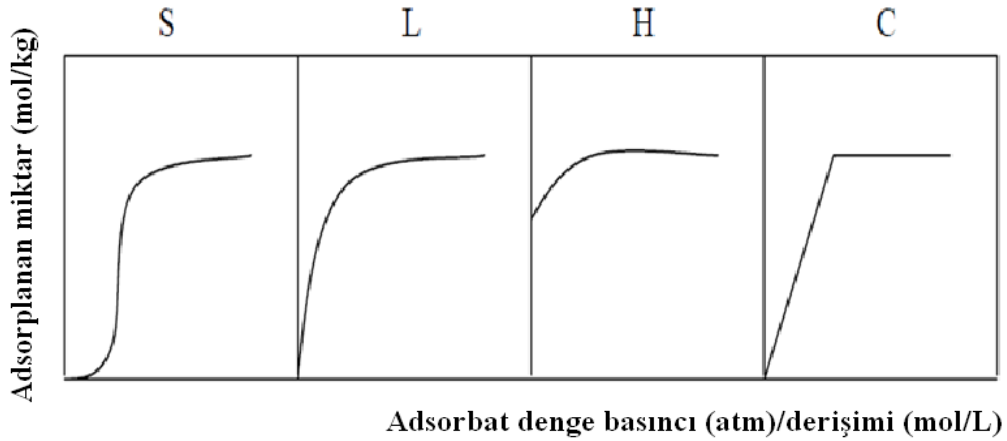
Endüstride en çok tercih edilen adsorbanlar, aktif karbon, zeolit, alumina ve silika jeldir. Bunlar kimyasal, petrokimyasal, biyokimyasal, biyolojik ve biyomedikal endüstrilerde yaygın şekilde kullanılmaktadır (Do, 1998).

Adsorpsiyon yüksek oranda saflaştırma sağladığından, genellikle üretim-arıtım süreçlerinin en son aşamasında kullanılır. Kullanım alanları aşağıda verilmiştir;

- Gazların karışımlardan ayrılması,
- Buharların gazlardan ayrılması,
- Sıvıların renginin giderilmesi ve saydamlaştırılması,
- Su sertliğinin giderilmesi,
- Sıvılarda çözülmüş gazların ve kolloidal taneciklerin ayrılması,
- Ayrımsal damıtma işlemleri.

1.1.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit bir sıcaklıkta adsorbana adsorplanan tür miktarının adsorpsiyon etkenlerinden (örn. derişim, pH vb) birine bağlı değişimini ifade eden eğriler olarak adlandırılır. Adsorpsiyon izotermi; adsorbana adsorpsiyon etkenine bağlı olarak ‘adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun türü’ gibi önemli bilgiler sağlar. Adsorpsiyon izotermi, genellikle bir katı adsorbana kullanıldığı ve gaz türlerinin adsorpsiyonunu inceleyen araştırmaların sonucu olarak elde edilmiş ortak şekiller altında sınıflandırılır. Elde edilen bu şekillerin sınıflandırması ve seyreltik çözeltiler için de kullanılabileceği GİLES (1960) tarafından önerilmiştir. Giles izoterm modelleri Şekil 1’de verilmiştir (Giles ve ark., 1973).



Şekil 1 Giles izoterm modelleri

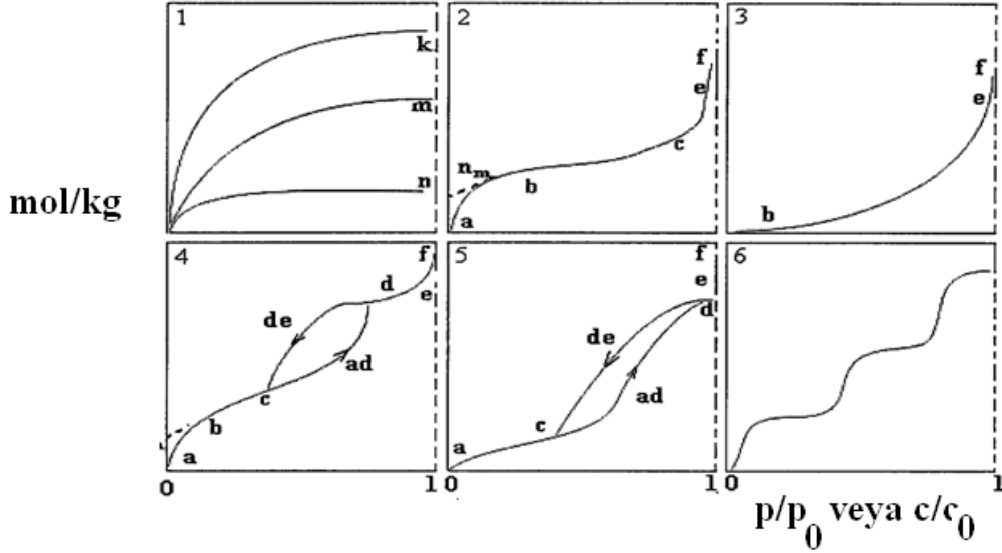
S tip izoterm: Adsorbana adsorbattan daha çok çözücüye ilgi duyduğu etkileşimi gösterir. Başlangıçta tek tabaka dolana kadar yürüyen zayıf etkileşimli adsorpsiyonu daha sonra üst üste tabakalı olarak artan adsorpsiyon izler.

L tip izoterm: (Langmuir tip izoterm), adsorban yüzeyinin adsorbata ilgisinin yüksek olduğu durumları açıklar. İzotermde görülen plato bölgesi adsorbana adsorbat için kapasite sınırını gösterir.

H tip izoterm: L tip izotermi özel bir durumu olup, adsorban-adsorbat etkileşiminin çok yüksek olduğunu gösterir. Plato bölgesi tek tabaka kapasitesi ile ilgilidir.

C tip izoterm: Adsorbana tutunan adsorbat derişiminin çözeltide kalan adsorbat derişimine oranının sabit olduğu (dağılım katsayısı) durumu gösterir. Bu doğrusal artış tek tabaka kapasite sınırına kadar sürer.

Genellikle gaz-katı fiziksel adsorpsiyonlarından elde edilen izoterm, 1985’de IUPAC tarafından geliştirilen standart bir sınıflandırmayla altı gruba ayrılmıştır (Şekil 2) (Sink ve ark., 1985).



Şekil 2 IUPAC adsorpsiyon izoterm sınıflandırılması

1. Tek tabakalı adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Ayrıca mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisi ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisi ile uyumludur.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar. İzotermin "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" parçası boyunca, çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma gözlenmektedir.

3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu gözlenen adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar.

4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, "cd" parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma gerçekleşmektedir.

5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu gözlenen adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar. İzotermin "ac" parçası boyunca yüzey tek ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra "cd" boyunca kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir.

6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Adsorpsiyon süreçleri, sabit sıcaklıkta adsorpsiyonun derişimle değişimi sonucu elde edilen izotermi matematiksel değerlendirmelerine dayalı modellerle açıklanır. Bu modellerden en yaygın olarak kullanılanları; Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Temkin, Sips ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm modelleridir.

Bu izoterm modellerinden, Langmuir modeli aşağıdaki varsayımlara dayanır;

1. Yüzey homojen enerjiye sahiptir ve katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir.

2. Maksimum adsorpsiyon, adsorban yüzeyine bağlanan taneciklerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.

3. Yüzeyde adsorpsiyon bölgeseldir, yani adsorplanan atom ya da moleküller belirli yerlere adsorplanır. Belirli bir bölgede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği, komşu bölgelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır.

4. Her bir aktif merkez sadece tek bir tanecik içerir ve tek tabaka adsorpsiyonu için en basit teorik modeldir (Do, 1998).

Yine Langmuir modeline göre, adsorpsiyon izotermi farklı biyo-sorbentlerin performansını değerlendirmek için de kullanılmaktadır. Aynı zamanda, adsorplanan moleküller arasında bitişik bölgelerde bile, herhangi bir yan etkileşim ve sterik engel bulunmamaktadır. Langmuir izotermi her molekülün sabit entalpi ve tutunma aktivasyon enerjisine sahip olduğu ve yüzeyde adsorbat göçünün olmadığı homojen adsorpsiyona dayandırılmıştır. Grafikselle olarak, bir plato ile karakterize edilmektedir; bu platoda, bir molekülün bir bölgeyi işgal ettiği ve herhangi bir başka adsorpsiyonun olmadığı, denge doygunluk noktası bulunmaktadır (Foo ve Hameed, 2010).

Dahası, Langmuir teorisi moleküller arası kuvvetlerin hızlı düşüşü ile ilgilidir. Langmuir izoterm modelinin matematiksel ifadesi Çizelge 1'de verilmiştir (Altın ve ark., 1998).

Freundlich izoterm modeli ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyonu tanımlar ve tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlandırılmamıştır. Bu deneysel model, çoklu katman adsorpsiyonuna da uygulanabilir. Geçmişte, hayvan kömürünün adsorpsiyonu için

geliştirilmiştir ve belli bir kütledeki adsorban üzerindeki adsorbatın çözücüye oranının farklı çözelti derişimlerinde sabit olmadığı gösterilmiştir.

Günümüzde, Freundlich izotermi yaygın olarak; heterojen sistemlerde, özellikle organik bileşikler için ya da aktive edilmiş karbon ve moleküler eleklerde çok etkileşimli türler için kullanılmaktadır. Freundlich izoterm modelinin matematiksel ifadesi Çizelge 1’de verilmiştir. 0 ile 1 arasında değişen β değeri adsorpsiyon yoğunluğunun ya da yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür ki, sıfıra doğru yaklaşan değer daha heterojen bir sistemi gösterir. Bununla beraber, birin altındaki bir değer kimyasal tutunma (kemisorpsiyon) sürecini gösterir; birin üzerindeki değerler ise ortak adsorpsiyon sürecinin bir göstergesidir. Son dönemlerde, Freundlich izotermi ana termodinamik temelleri kapsamadığı için tartışılmaktadır ve düşük derişimlerde Henry yasasına uymamaktadır (Foo ve Hameed, 2010).

Dubin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli, adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılır. Bu izotermilerin eğiminden, adsorpsiyon enerjisi bulunur. Ayrıca bulunan bu enerji değeri, adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi verir. D-R adsorpsiyon izotermi, 1 mol iyonun, çözücüden adsorban tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır.

Temkin izoterm modeli, adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne almaktadır. Çözelti içerisindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir.

Sips izoterm modeli, bir molekülün iki aktif yeri de kapsadığı durumlar için uygun bir izotermidir. Langmuir ve Freundlich izotermilerinin birleştirilmiş şeklidir.

Heterojen sistemleri çözmek ve Freundlich modelinde, artan adsorbat derişiminin yarattığı kısıtlamalardan kurtulmak için türetilmiştir. Düşük adsorbat derişimlerinde Freundlich izotermine, yüksek derişimlerde ise Langmuir izotermine ilişkin; tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin karakteristiğine uyar. Genel olarak, eşitliğin parametreleri pH, sıcaklık ve derişimdeki derişimler gibi şartlara bağlı olarak derişir (Foo ve Hameed, 2010).

Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm modeli, genellikle iki adsorpsiyon tabakası ve her tabakanın eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu kabul eden çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren izotermi belirtir.

Sonuç olarak; bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen verilerin tüm izoterm modellerine göre

grafikleri çizilir ve bu grafiklerin ilgilenilen modellere uyumu regresyon analizi ile değerlendirilir ve elde edilen en yüksek regresyon katsayılı model tercih edilir.

Adsorpsiyon çalışmalarında sıklıkla kullanılan bazı modeller için izoterm denklemleri Çizelge 1’de verilmiştir. Bu izoterm modellerinden türetilen parametreler, adsorbanların nitelik açısından karşılaştırılmalarında kullanılır.

Çizelge 1 Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri

<u>Adsorpsiyon modeli</u>	<u>İzoterm denklemi</u>
Langmuir	$Q = \frac{K_L C_d X_L}{1 + K_L C_d}$
Freundlich	$Q = X_F C_d^\beta$
Langmuir-Freundlich (Sips)	$Q = \frac{K_L X_L C_d^\beta}{1 + K_L C_d^\beta}$
Toth	$Q = \frac{K_L C_d X_L}{(1 + (K_L C_d)^\beta)^{1/\beta}}$
Redlich-Petersen	$Q = \frac{K_L C_d X_L}{1 + (K_L C_d)^\beta}$
Dubinin-Radushkevich	$Q = X_{DR} e^{-(K_{DR} \varepsilon^2)}$
	$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_d}\right)$ Polony potansiyeli
	$E = (-2K_{DR})^{-0,5}$ Adsorpsiyon enerjisi

Q (mol kg⁻¹) her bir denge derişimine (C_d; mol L⁻¹) karşı gelen adsorplanmış miktarı, K_L (L mol⁻¹) dağılım katsayısı olarak da bilinen bir denge ifadesini tanımlarken, X_L; aktif merkezlerin dolması anlamına gelen adsorbana özgü şiddet özellikle bir büyüklük olan adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Q (mol kg⁻¹); X_F ve adsorban yüzey heterojenliği olarak tanımlanan ve değeri 0<β<1 olan β ile ilgili olup, β ile aralarında üstel bir ilişki gösterir. (Çizelge Altın ve ark., 1998’den yararlanarak düzenlenmiştir).

Bu çalışmada elde edilen izotermelerin adsorpsiyon parametrelerinin türetilmesinde Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Sips modelleri kullanılmıştır.

1.2 Kompozitler

Homojen bir yapıya sahip olmayan, iki veya daha fazla malzemenin; en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da yeni bir özellik elde edebilmek amacıyla biraraya getirilmiş malzemelere kompozit denir. Kompozitler, kendini oluşturan bileşenlerin birbirleri içerisinde çözünmemeleri ve kimyasal tepkimeye girmemeleri ile bileşik ve

alaşımından ayrılırlar. Ancak metalik sistemlerde az miktarda da olsa, kompozit özelliklerini etkileyen ara yüzey tepkimeleri oluşabilir.

Her kompozitte genellikle matris ve takviye malzemesi denilen iki tip madde bulunur; takviye malzemesi taşıyıcı görev üstlenir, etrafındaki matris faz ise onu bir arada tutmaya yarar. Buna örnek olarak kerpiç evler verilebilir; evlerin ana malzemesi toprağa karıştırılan saman matris görevi görür (Böke ve ark., 2004).

Kompozit malzemelerde; mekanik sağlamlık (yüksek mukavemet), ısı - elektrik iletkenliği, kırılma tokluğu, yüksek sıcaklığa dayanıklılık, rijitlik, hafiflik, korozyon direnci, görünüm ve düşük maliyet gibi özelliklerden birinin veya bir kaçının olması istenen özellikler arasındadır.

Bu özellikler doğrultusunda kompozit malzeme üretiminde farklı yöntemler kullanılmaktadır, ancak kompozit malzeme hazırlarken dikkat edilmesi gereken en önemli faktör bileşenlerin zayıf özelliklerinin azaltılarak daha nitelikli bir madde elde edilmesidir.

Kompozit malzemeler avantajlarının yanında hassasiyet, standardize edilmiş bir kalite, tabakalar arası kaymalardan dolayı aşınma ve onarım zorlukları gibi bazı dezavantajları da bulunmaktadır.

Kompozitler, kullanılan takviye elemanının şekline göre genel olarak üç sınıfa ayrılabilir; Fiber takviyeli kompozitler (roket motorlarında), Tabakalı kompozitler (kaplanmış metallerde) ve Tanecikli kompozitler (roket pervanelerinde). Tanecik takviyeli kompozit malzemelerde matris malzemesi bir veya daha fazla farklı malzemeden oluşan tanecikler içermektedir. Fiber takviyeli polimerik kompozit yapılar, polimer matrisler çeşitli şekillere sahip fiberler ile takviye edilebilmektedir. Tabakalı kompozitler ise farklı bileşenli plakaların üst üste birleştirilmesiyle elde edilir (<http://www.virginia.edu/bohr/mse209/chapter17.htm>).

Kullanılan matris malzemesinin cinsine göre ise kompozitleri; polimer matrisli, metal matrisli ve seramik matrisli kompozit malzemeler olarak sınıflandırılabilir (Camargo ve ark., 2009).

Üstün ve istenen özelliklere sahip farklı matrislere ve takviye elemanlarına sahip kompozitler geliştirilmektedir. Bu çalışmada hazırlanan materyal, az miktarda nano boyutlu mineral içeren polimer matrisli nanokompozitler olarak adlandırılır. Nano boyutta dolgu maddesi içeren bu tür kompozitlerin geliştirilmesi ve farklı alanlara uygulanması ile önem kazanmıştır (Şen ve ark., 2010). Bu yapıların yüzey alanları çok

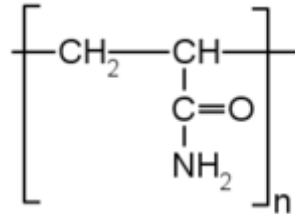
büyük olduğu için, kompozitlerin mekanik, yanmazlık, ısı ve bariyer özellikleri çok iyi yönde geliştirilebilmektedir (Paul ve Robeson, 2008). Nanokompozitlerin, mekanik güçleri, ısıya dayanıklılıkları, gaz geçirgenliklerinin düşük olması ve yanmazlık özellikleri ile yaygın olarak kullanılan kompozit materyallere göre, örneğin; çok daha iyi yangın kıyafeti olarak kullanılabilmesi önerilmiştir (Kamoun ve ark., 2015).

Kompozit malzemelerin kullanım alanları arasında; şehircilik (konut yapımında), ev aletleri (masa, sandalyelerde), elektrik ve elektronik sanayi (elektronik malzemelerde), havacılık sanayi (uçak parçalarında), otomotiv sanayi (otomobil kaportalarında) ve inşaat sektörü (dış cephe korumalarında) bulunmaktadır (Selçuk, 2010). Özellikle nanokompozitlerin kullanımıyla, çevre dostu malzemeler geliştirilerek uzay, otomotiv, elektronik ve biyoteknoloji alanlarında yeni uygulamalara olanak verilmektedir (Camargo ve ark., 2009).

Bu çalışmada hazırlanan PLH kompozit materyalini; poliakrilamit, sülfolignin ve hidroksiapatit bileşenleri oluşturmuştur. Bu bileşenlerin genel özellikleri ilerleyen bölümlerde verilmiştir.

1.2.1 Poliakrilamit Polimeri (PAAm)

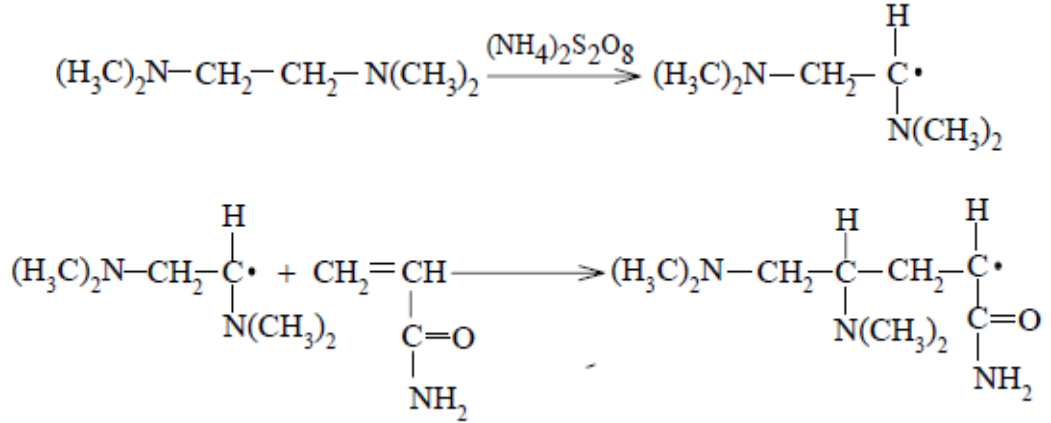
Poliakrilamit poly(2-propenamid) ya da poly(1-carbamoylethylene), akrilamid (N,N'-metilen-bis) monomerinin çapraz bağlanmasıyla elde edilen bir polimerdir.



Poliakrilamit monomeri

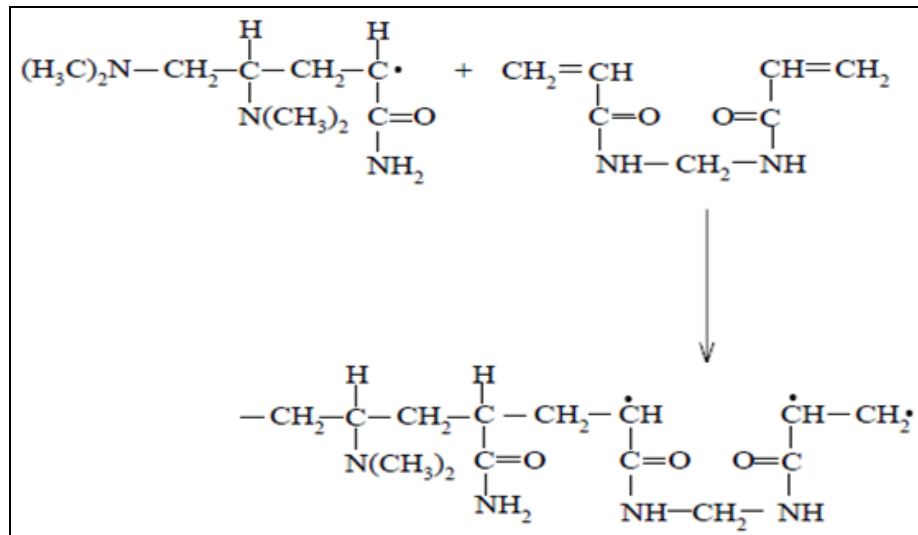
Poliakrilamit sentezi için, çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilen-bis (akrilamid), polimerleştirici olarak tetrametilendiamin (TEMED) ve amonyum persülfata ihtiyaç vardır.

Tepkimenin başlangıç basamağı akrilamid radikalinin oluşumu ile sonuçlanır (Şekil 3) (Çaldıran, 1997).



Şekil 3 Akrilamit radikalinin oluşumu

Radikal oluşumunun ardından, polimerleşme; radikallerin çok sayıda çarpışmalarla monomere katılması ve zincirin büyümesi ile devam eder (Şekil 4).



Şekil 4 Akrilamit polimerleşme basamağı

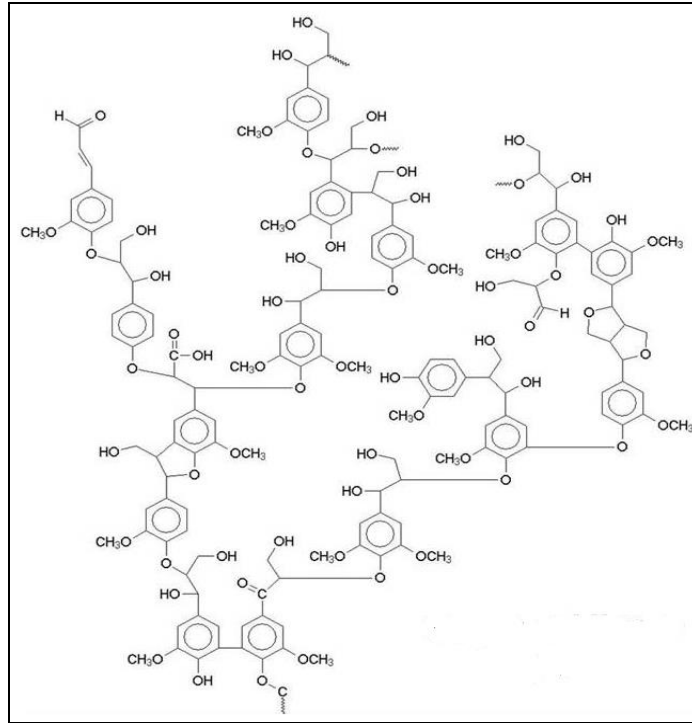
Poliakrilamit polimeri suyu % 99,9 oranında tutabilme özelliği nedeniyle sentetik bir hidrojeldir (Bassil ve ark., 2008). Hidrojeller çapraz bağlayıcı monomerler kullanılarak, kopolimerizasyon tepkimeleri ile hazırlanan üç boyutlu ağ yapılı polimerlerdir ve en büyük özelliği, ortamdan emdiği suyu jel bünyesinde eşit olarak dağıtmasıdır. Su gibi hidrojen bağı yapabilen küçük moleküller, polimer molekülleri arasındaki boşluklara diffüzenir. Bu diffüzyon sonucu polimer molekülleri arasındaki hidrojen bağları zayıflar ve çözücü-polimer hidrojen bağları oluşur. Bunun sonucunda hidrojel şişer ve hacmi artar (Schexnaider ve Schmidt, 2008).

Poliakrilamitin hidrojel özelliğinden dolayı, jel elektroforezinde kullanılmaktadır (Magdeldin ve ark., 2014). Ayrıca, yumuşak kontak lenslerin yapımında ve (derialtı) dolgu maddesi olarak kullanım alanları mevcuttur (Margolis ve ark., 2014).

1.2.2 Lignin

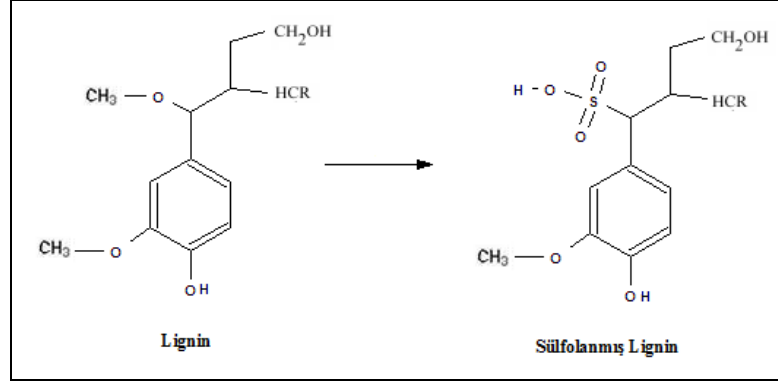
Lignin bitkilerde, hücre çeperi içerisinde bulunan, selülozla birlikte bitkinin odunsu yapısını ve dayanıklılığını sağlayan doğal bir polimerdir (Lebo ve ark., 2001). Lignin kağıt üretiminde yan ürün olarak elde edilmektedir (Crist ve ark., 2003; Kadla ve Kubo, 2004; Soygun ve ark., 2013).

Lignin yapısı elde edildiği bitki türüne bağlıdır ve yapısında polihidroksi fenolik yapılar, karboksilik asitler ve sülfid grupları bulunmaktadır (Şekil 5).



Şekil 5 Lignin molekülünün yapısı

Karbonil grupları, fenolik hidroksil ve aromatik ortohidroksil gibi ligninin yapısında bulunan bazı fonksiyonel gruplar ve sülfolanmış lignin (Şekil 6), Pb²⁺, UO₂²⁺ ve Th⁴⁺ gibi katyonlarla kompleks oluşturma özelliği ile metal uzaklaştırma amaçlı, bioadsorban olarak kullanım alanı bulmuştur (Crist ve ark., 2003; Garcia-Valls ve Hatton, 2003; Orlando ve ark., 2003; Şimşek and Ulusoy, 2013).



Şekil 6 Sülfolanmış lignin molekülünün yapısı

Sülfolanmış lignin, ligninden hamurlaştırma prosesi yoluyla elde edilir. Net negatif yükü sayesinde, ucuz ve düşük performanslı seyreltici madde olarak ve çimentolarda suyu adsorplayarak plastikleştirici olarak kullanılmaktadır (Gupta ve ark., 2015).

Ligninin doğal bir polimer olması, aynı zamanda bio-bozunur kompozitlerin yapımında kullanılmasına olanak vermiştir. Bununla birlikte, elastomerik polieter, poliester amit ve polialkilen glikol'lerde sağlamaştırıcı ajan olarak da kullanılmaktadır, böylece ürünün mekanik özellikleri gelişmektedir (Pucciariello ve ark., 2004; Soygun ve ark., 2013).

Poliakrilamit hidrojenleri anyonik fonksiyonel gruplar içerdikleri için, atık sulardan metilen mavisi gibi katyonik boyaı absorplar ve böylece atık su arıtımında da kullanılmaktadır. Ligninde de anyonik fenolik ve karboksil grupları bulunduğu için, lignin-poliakrilmit hidrojenlerinin de aynı amaç için kullanılabileceği düşünölmektedir (Feng ve ark., 2014).

1.2.3 Hidroksiapatit (Hap)

Hidroksiapatit kimyasal formölu $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ olan bir kalsiyum tuzudur ve dişlerin mine ve dentin tabakası ve kemik dokusunda bulunmaktadır. Biyoaktif yapıda olan bir biyomateryaldir ve biyoyumluluğu sayesinde tıp ve dişçilikte çokça kullanılan bir malzemedir. Aynı zamanda, doğada elmadan sonra bilinen en sert moleküldür ve kolay kolay aşındırılmaz özelliği ile yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında ve metalik biyomalzemelerin kaplanmasında da kullanılmaktadır (Baybaş ve Ulusoy, 2012; Murugan ve Ramakrishna, 2005).

Hidroksiapatit asit çözücüler hariç inorganik çözücülerde ve organik çözücülerde çözünmez. Yapısında bulunan Ca^{2+} , $(\text{PO}_4)^{3-}$ ya da OH^- gruplarıyla diğer iyonlarla yer değiştirmeye olanak sağlayarak, maddenin morfoloji, çözünürlük gibi özelliklerinde değişikliklere neden olabilir. Örnek olarak, $(\text{PO}_4)^{3-}$ ve OH^- gruplarının yerine sentez sırasında $(\text{CO}_3)^{2-}$ girebilmekte ve bu da maddenin çözünürlüğünü önemli ölçüde artırmaktadır (Astala ve Stott, 2005, Shi, 2006).

Hidroksiapatit'in en önemli özelliklerinden birisi de, Pb, Cd, Th, Al, Co gibi birçok metal ve F^- , NO_3^- gibi anyonlar ve bazı boyalar için adsorban olarak kullanılmasıdır, dolayısıyla metal kirliliği olan suyun saflaştırılması ve radyoaktif atıkların saklanması gibi uygulamalar için kullanışlı bir materyaldir (Baybaş ve Ulusoy, 2012).

Hidroksiapatit, farklı polimer yapılarla yeni biyomateryallerin geliştirilmesinde kullanılmak üzere ilgi çeken bir materyaldir. Ucuz ve kolay elde edilebilir olması, çevre dostu ve yenilenebilir olması ve biyobozunur özelliği önemli avantajlarındandır. Bu avantajlar, Hap'ın farklı polimerlerle kombinasyonundan elde edilen materyalin özelliklerinin geliştirilmesi ve üretimde maliyetin düşürülmesi açısından önemlidir (Ray ve Okamoto, 2003). Hidroksiapatit doğal olarak bulunabileceği gibi çeşitli yöntemler ile yapay olarak da sentezlenebilmektedir.

Hidroksiapatitin, biyoyumluluğu ve biyoaktivitesi sayesinde Hap içerikli biyokompozitler ortopedik ve diş etlerine ilişkin tedavilerde; diyaliz, ultrafiltrasyon, ters ozmozda; pillerde ve dokulara ilaç taşınımı için taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Perez ve ark., 2011; Bundela ve Bajpai, 2008; Tran ve Webster, 2012; Franklin, 2014).

1.3 Toryum

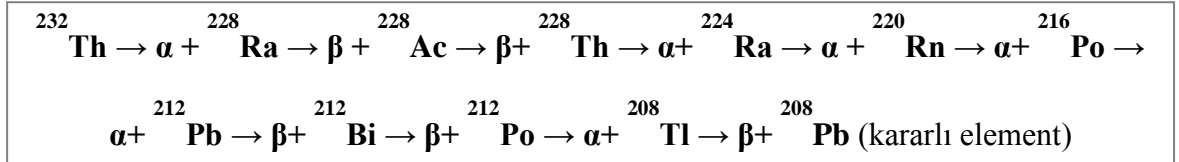
Toryum 1828 yılında İsveçli kimyager Jons Jakob Berzelius tarafından bulunmuştur. Periyodik çizelgede aktinit serisinde IIIB grubunda yer almaktadır, kurşun renginde, havada bozulmaz, atom enerjisi kaynağı olarak kullanılan radyoaktif bir elementtir. Volkanik, fosfat, granit ve tuz kayaları gibi yaygın kaya tiplerinde doğal olarak bulunan radyoaktif ^{232}Th izotopunun yarılanma süresi ise 1.40×10^{10} yıl'dır. Toryumun fiziksel özellikleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2 Toryumun Bazı Fiziksel Özellikleri

Atom Numarası	90
Atomik Kütle	232 g mol ⁻¹
Yoğunluk	11.7 g mL ⁻¹
Erime Noktası	1700 °C

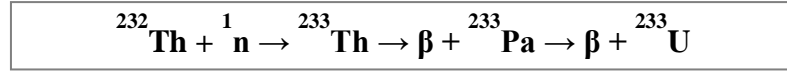
Toryum çözeltide sadece +4 yükseltgenme basamağında kararlı olarak bulunur (Zhang ve ark., 2014).

Doğada ²³²Th izotopuyla başlayıp, arka arkaya α ve β⁻ bozunmaları yaparak kararlı ²⁰⁸Pb izotopu veren, ‘toryum serisi’ olarak adlandırılan bir radyoaktif seri bulunmaktadır. Toryumun radyoaktif bozunma serisi Şekil 7’ de verilmiştir. Genellikle bu bozunmaları da, enerjisi izotopa özgü, tek ya da çok sayıda γ-ışınması izler. Oluşan γ-ışınımının ölçülmesiyle, Th’un madde miktarı da hesaplanabilir.



Şekil 7 Toryumun radyoaktif bozunma serisi

Toryum nükleer yakıt üretiminde önemli bir bileşendir. Ancak doğrudan nükleer yakıt olarak kullanılamaz ve fisyon yapabilen bir izotop olan ²³³U’ye dönüştürülmesi gerekir. Bunun için tetikleyici olarak düşük enerjili nötronlarla tepkimeye girmelidir. ²³²Th’den ²³³U’a geçiş Şekil 8’ de verilen süreçle gerçekleşir (Baybaş, 2009).



Şekil 8 ²³²Th’den ²³³U’a bozunma serisi

Toryum nükleer yakıt olarak kullanımının dışında birçok alanda kullanıma sahiptir. Bunların arasında, elektronik aletlerde bulunan tungsten telinin kaplanmasında, elektrot kaynakçılığında, ısıya dirençli seramiklerin yapımında, oksitleri yüksek sıcaklığa dayanıklı krozelerin yapımında, sülfürik asit ve nitrik asit üretiminde ve petrol ürünlerinin parçalanmasında katalizör olarak kullanılması bulunmaktadır.

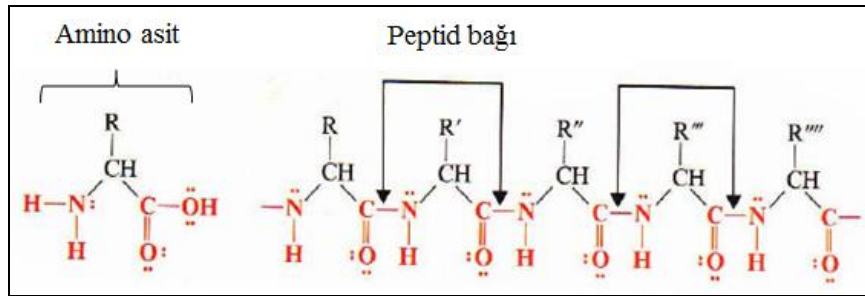
Toryumun uzun ömürlü bir radyoaktif metal olmasından dolayı; akciğer, karaciğer, dalak gibi organlarda birikmesinden kaynaklanan insan sağlığına etkisini

azaltmak ve özellikle su atıklarından uzaklaştırarak çevreye olan etkisini azaltmak amacıyla, uygun yöntemlerle arıtılması gerekmektedir. Bu yöntemler arasında, kimyasal çöktürme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, kromatografi, iyon değiştiricilerin kullanılması ve adsorpsiyon yer almaktadır. Adsorpsiyon yöntemi hariç, bu yöntemlerin çoğu teknik, ekonomik ve sağlık problemlerinin önüne geçememekte, ayrıca düşük seçicilik, ekstraksiyon süresinin uzun olması ve zararlı maddelerin çok miktarda kullanılması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi radyoaktif iyonların sulu çözeltilerden ayrılmasında daha kolay ve hızlı uygulanır, düşük maliyet ve seçiciliğinin yüksek olması avantajlarıyla diğer yöntemlere tercih edilmektedir (Xu ve ark., 2014; Zafar ve ark., 2015).

Bu çalışmada, sentetik çözeltiler ve doğal kayaç ortamında Th'un kayaçta onunla sürekli dengede olan ^{228}Ac , ^{212}Bi , ^{212}Pb ve ^{208}Tl radyoaktif izotopların adsorpsiyonu için Poliakrilamit, Sülfolignin ve Hidroksiapatit karışımı olan kompozit metaryal (PLH) kullanılmıştır ve adsorpsiyon izotermeleri oluşturulmuştur.

1.4 Proteinlerin Genel Özellikleri

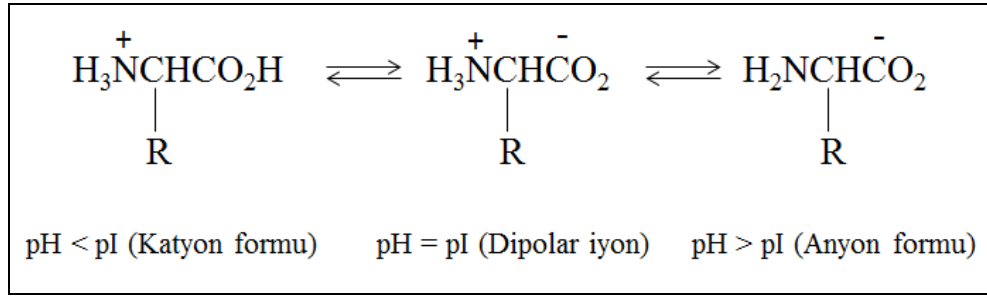
Protein molekülleri, kovalent bağlarla birbirine bağlanarak peptid bağı oluşturan amino asit zincirlerinden oluşan büyük organik bileşiklerdir (Şekil 9) ve her proteinin kendine özgü amino asit dizilimi vardır.



Şekil 9 Proteinlerdeki polipeptid zincirinin yapısı

Proteinlerde 20 çeşit α -amino asit bulunur; bunlar hidrofilik veya hidrofobik, asidik, bazik veya nötral olabilen fonksiyonel grup taşıyabilirler ve izoelektrik noktaya (pI) sahiptirler. İsoelektrik nokta; molekülün yükünün sıfır olduğu, elektrik alanında hareket etmediği pH noktasıdır. Dolayısıyla, bu noktada protein çift tuz özelliği gösterir ve net yükü sıfırdır. İsoelektrik noktanın üzerindeki pH değerlerinde negatif (anyon

formu), altındaki pH değerlerinde ise pozitif (kasyon formu) yük değerlerine sahiptirler (Şekil 10).



Şekil 30 Proteinlerin pH'a bağlı olarak farklı iyonlaşma durumları

Amino asit gruplarının yan zincirleri olan, polar olmayan R grupları arasında hidrofobik bağlar oluşabilir. Bu tür gruplar suda az çözünürler ve genellikle protein molekülünün iç kısmında yer alırlar. Molekül yüzeyi ise daha çok hidrofiliktir.

Amino asitlerin pozitif veya negatif yüklü R gruplarını içeren polar gruplar ise su molekülleri ile temastadır. Böylece proteinin yüzeyi ortamın pH'sına bağlı olarak net bir elektrik yüküne sahiptir. Bu yük protein-membran etkileşimlerinin açıklanması ve ayırma performansının artırılması açısından önemlidir (Salgın, 2004).

1.4.1 Bovin Serum Albumin (BSA)

Bu çalışmada bovin serum albumin proteini kullanılmıştır. Bovin (sığır) albümini genellikle standart protein olarak kullanılır. Suda çözünebilen bu proteinin yapısında 2930 C, 4610 H, 780 N, 894 O ve 39 S atomu bulundurmaktadır. Bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3' de verilmiştir (Salgın, 2004).

Çizelge 3 BSA'nın bazı fiziksel özellikleri

Amino asit sayısı	585
Molekül kütlesi	66.463 Da (\cong 66.5 kDa)
25 °C'de suda izoelektrik noktası	4.7-4.9

Bu çalışmada, BSA proteini de adsorbat olarak kullanılmıştır ve denge derişimleri (adsorplanmayan miktarı) Bradford metodu ile belirlenmiştir.

2. DENEYSEL TEKNİK

2.1 Deneylerin Yapıldığı Yer ve Tarih

Yapılan deneysel çalışmalar; Cumhuriyet Üniversitesi (Sivas) Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Laboratuvarlarında Nisan 2014 - Mayıs 2015 tarihleri arasında yapılmıştır.

Deneylerde hazırlanan kompozit materyalin ve bileşenlerinin karakterizasyonu amacıyla; XRD, SEM, BET Porozite ve TGA analizleri için ODTÜ Merkez Laboratuvarı (MERLAB) olanaklarından yararlanılmıştır.

2.2 Kullanılan Maddeler

PLH kompozitinin hazırlanmasında, mineral olarak kullanılan hidroksiapatit (Hap) Samsun Gübre Fabrikasından sağlanan fosfat kayacın öğütülmesi ve boyutu 0-100 mesh olacak şekilde elenmesiyle elde edilmiştir. Lignin Westvaco Şirketinden (U.S.A.) sağlanmıştır. Monomer olarak; akrilamit (Merck, Germany), polimer başlatıcısı olarak; Epiklorohidrin (ECH) (Fluka-Sigma U.S.A.) ve amonyum peroksidisülfat (Merck, Germany), çapraz bağlayıcı olarak; N, N'- metilenbisakrilamit (Sigma, U.S.A.) ve hızlandırıcı olarak; TEMED (Sigma, U.S.A.) kullanılmıştır.

FT-IR spektrometrik ölçümlerinde KBr (FTIR Grade, Merck, Germany) peleti hazırlanmıştır. Sıfır Yük Noktası (SYN veya PZC) tayininde KNO_3 (Merck, Germany) kullanılmıştır. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK veya CEC) tayininde %99.5 glacial asetik asit (Merck, Germany), NH_4OH (Merck, Germany), fenol (Merck, Germany), sodyumnitro prussid ($NaNO_2Prs$) (Sigma, U.S.A.), sodyum Hidroksit (Merck, Germany) ve sodyum hipoklorit (Aktif klor içeriği %15.46) kullanılmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde, Th^{4+} kaynağı olarak; $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ (Merck, Germany) ve toryumun spektroskopik ölçümlerinde, kompleksleştirici olarak Arsenazo-III ((2,7-bis(2-arsenophenylazo)1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid disodyum tuzu) (Fluka-Sigma, USA) kullanılmıştır. Bovine Serum Albumin (Sigma, U.S.A.) adsorbat olarak ve Coomassie Brilliant Blue G-250 ($C_{47}H_{48}N_3NaO_7S_2$) (Sigma, U.S.A.) ise protein derişim tayini için kullanılmıştır. İyonik şiddet etkisi deneyi için $CaCl_2$ (Merck, Germany), iyon seçiciliği deneyi için ise $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Pb(NO_3)_2$,

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany) tuzları kullanılmıştır.

Çalışma boyunca kullanılan tüm kimyasalların analitik saflıkta ve suyun çift destile olmasına dikkat edilmiştir.

2.3 PLH Kompozitinin Hazırlanması

25 mL %4'lük asetik asit içinde çözülmüş 1 g sülfolignin (SL) ve 1 g hidroksiapatit (Hap) 4 saat karıştırıldıktan sonra hacimce 1:20 epiklorohidrin-su karışımından (ECH) 25 mL (pH=10) eklenmiş ve 2 saat daha karıştırılmıştır. Karışıma sırasıyla 6 g akrilamit monomeri ve 20 mL çapraz bağlayıcı (N, N'-metilenbisakrilamit) (0.03 g mL^{-1}) eklenerek, yüksek hızda karıştırılmış ve homojen süspansiyon elde edilmiştir. Polimerleştirme için, süspansiyon çözeltisine 1 mL amonyum peroksidisülfat (100 mg mL^{-1}) ve 1 mL hızlandırıcı (TEMED) eklenmiştir.

PLH kompozit materyalinin, polimerleşme sonrası sahip olabileceği safsızlıkları uzaklaştırmak için, yıkama suyu iletkenliği damıtık su iletkenliğine gelene kadar ardıl yıkamalar yapılmıştır. Elde edilen kompozit kurutulup öğütüldükten sonra kapalı kapta saklanmıştır.

2.4 Yapısal Analizler

2.4.1 FT-IR Analizleri

2 mg PLH örneği, KBr katısı ile 100 mg'a tamamlanıp öğütülmüştür ve 10 ton cm^{-2} basınç altında preslenerek peletler hazırlanmıştır. Örneklerin, FT-IR spektrofotometresinde (UNICAM-Matson 1000, UK) 400-4000 cm^{-1} aralığında spektrumları alınmıştır. Background (zemin değeri) olarak 100 mg saf KBr katısının peleti kullanılmıştır.

2.4.2 XRD, SEM, BET-Porozite ve TGA Analizleri

PLH örneklerinin XRD, SEM, BET Porozite ve TGA analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında (MERLAB) yapılmıştır.

XRD (Rigaku Ultima-IV) ölçümü için radyasyon kaynağı olarak $\text{Cu K}\alpha$ kullanılmıştır ve ölçümler $2\theta \text{ dk}^{-1}$ tarama hızında yapılmıştır. Örneklerin mikroskop görüntüleri SEM (QUANTA 400F) cihazı ile alınmıştır. BET-Porozite analizleri Quantachrome Corporation, Autosorb-6 model cihaz kullanılarak yapılmıştır. TGA

ölçümleri (Perkin Elmer Pyris 1) 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında, 20-900 °C sıcaklık aralığında ve statik hava atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

2.4.3 Sıfır Yük Noktasının (SYN) Saptanması

PLH örneklerin başlangıç ve denge pH değerleri saptanarak 'sıfır yük noktası' belirlenmiştir. 100 mg PLH örneğine, pH'ları 4-11 arasında değişen 10 mL 0.1 M KNO₃ çözeltisi eklenmiştir ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra denge pH'ı ölçülmüştür (Mullet ve ark., 1999; Smičiklas ve ark., 2000; Smičiklas ve ark., 2008). Çözelti pH'ları 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ile ayarlanmıştır. pH ölçümlerinin tümünde THERMO marka Orion 420A+ model pH metre kullanılmıştır.

2.4.4 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) Saptanması

Hap ve PLH için katyon değişim kapasiteleri pH=7'de amonyum asetat yöntemiyle saptanmıştır (Chaney ve Marbachch, 1962) Bu yöntemde 1 g örneğe 10 mL 1 M NH₄OAc (amonyum asetat) eklenmiş ve 1 gece karıştırılarak beklenmiştir. Berrak süzüntü buncher hunisiyle süzölmüş ve katı 20 mL NH₄OAc ile yavaş yavaş yıkanmıştır. Hunide kalan katı, yüzeyi kaplayacak miktarda %95'lik etil alkolle 7-8 defa yıkanmıştır. Katının 40 mL 1 M KCl ile yavaş yavaş yıkanmasıyla elde edilen süzüntü KCl ile 50 mL'ye seyreltilmiştir. Bütün işlemler ortamda Hap ve PLH yokken de tekrarlanmış, bu kör (blank) çözelti, örnek çözeltileri ve 1-20 ppm'lik NH₄⁺ standart çözeltilerinde, UV-GB spektroskopik olarak NH₄⁺ belirlenmiştir (Chapman, 1965). NH₄⁺ belirleme yönteminde fenol ve NaNO₂Prs içeren Çözelti-I ile NaOH ve NaClO içeren Çözelti-II kullanılmış, bir süre sonra oluşan mavi renkli kompleksin derişimleri 633 nm'deki maksimum dalga boyunda saptanmıştır.

2.4.5 PLH Adsorbanının Şişme Kinetiği

25 °C sıcaklıkta kuru ve toz haldeki 0,3 g PLH uygun bir süzgeç kullanılarak damıtık su içerisine konularak şişmeye bırakılmıştır. PLH'in suya konulduğu andan (t=0) itibaren belirli zaman aralıklarında sudan çıkarılıp dış yüzeyi her seferinde aynı hassasiyetle kurularak tartılmıştır. Sabit kalan kütle değerlerine ulaşıncaya kadar deney devam ettirilmiştir. Değişmeyen kütle değerleri ile PLH'in maksimum şişmeye ulaştığı denge anındaki jel halinin kütlesi belirlenmiştir. Dengeye gelen jelin hacmi,

deney tüpünde kendisiyle yer değiştiren suyun hacmiyle belirlenmiş ve küresel kabul edilmiştir.

2.5 Sulu Çözeltiden Th⁴⁺ ve BSA Adsorpsiyonu

Th⁴⁺ ve BSA örneklerinin, PLH kompozitine adsorpsiyonu incelenmiş ve adsorpsiyon parametreleri türetilmiştir. Adsorpsiyona pH, derişim, zaman, kütle, sıcaklık, iyonik şiddet etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi dışındaki tüm adsorpsiyon deneyleri 298 K sabit sıcaklıkta yapılmıştır ve ikili örneklerle çalışılmıştır. Bunlara ek olarak, adsorbanın tekrar kullanılabilirliği ve Th⁴⁺ seçiciliği de test edilmiştir.

2.5.1 Adsorpsiyonun pH ile Değişimi

Th⁴⁺ iyonunun adsorpsiyonunun pH ile değişiminin incelenmesi için; pH'leri 1-7 aralığında olan, 10'ar mL, 4.31x10⁻³ mol L⁻¹ (1000 ppm) Th⁴⁺ çözeltilerine 0.1'er gram PLH eklenerek, aralıklarla karıştırılarak 24 saat bekletilmiştir. Ardından, denge çözeltilerinin pH'si ölçülmüş ve Th⁴⁺ miktarı spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneylerindeki spektroskopik ölçümler Shimadzu marka UV-160A model UV-GB çift ışın yollu spektrofotometre ile yapılmıştır.

Th⁴⁺ iyonunun spektrofotometrik tayininde kompleksleştirici olarak Arsenazo-III (Az) kullanılmıştır. 3 mL reaktif çözeltilisine (%0.04 Az, 2 mol L⁻¹ HClO₄), 50 µL denge çözeltisi eklenerek, Th-Az kompleksinin maksimum absorbans verdiği 660 nm dalga boyundaki absorbans değerleri kaydedilmiştir. Kör olarak Az çözeltisi kullanılmıştır (Khan, 2001). Th⁴⁺ standartları; (1.23x10⁻⁶-1.23x10⁻⁴ mol L⁻¹ (2,85-285 ppm)) derişim aralığında hazırlanmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiği (Ek 1)'de verilmiştir. Buradan denge çözeltilerindeki Th⁴⁺ iyonunun derişimleri hesaplanmıştır.

BSA proteininin adsorpsiyonunun pH ile değişiminin incelenmesi için; pH'leri 1-12 aralığında olan, 10'ar mL, 1.5x10⁻⁵ mol L⁻¹ (1000 ppm) BSA çözeltilerine 0.1'er gram PLH eklenerek, aralıklarla karıştırılarak 24 saat bekletilmiştir. Ardından, denge çözeltilerinin pH'si ölçülmüş ve BSA miktarı aşağıdaki Bradford metodu ile belirlenmiştir.

2,5 mL Coomassie Brilliant Blue G-250 boya çözeltilisine 50 µL denge çözeltisi eklenmiş ve BSA-boya karışımının 595 nm'deki absorbans değerleri kör boya çözeltilisine karşı okunmuş ve kaydedilmiştir. BSA standartları; (3.8x10⁻⁷-3x10⁻⁵ mol L⁻¹

(25-2000 ppm)) derişim aralığında hazırlanmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiği (Ek 2)'de verilmiştir. Bu grafiğin denkleminde denge çözeltilerindeki BSA derişimleri hesaplanmıştır.

Elde edilen verilerden, adsorplanan Th^{4+} ve BSA miktarlarının pH ile değişimi incelenmiştir.

2.5.2 Adsorpsiyonun Derişimle Değişimi

Adsorpsiyona adsorbat derişiminin etkisini incelemek için; diğer tüm parametreler (adsorban miktarı, sıcaklık, zaman, maksimum adsorpsiyonun olduğu pH) sabit tutulurken, farklı derişimlerde adsorbat eklenmiştir.

Th^{4+} iyonunun adsorpsiyonunun derişimle değişiminin incelenmesi için; Adsorpsiyonun pH ile değişiminin incelenmesi deneylerinde (2.5.1), Th^{4+} çözeltilisinin kendi pH'sında (~ 3.5) çalışılmasının uygun olduğu görölmüştür ve bu deneyde pH ~ 3.5 ' da çalışılmıştır. 0.1'er g PLH adsorbanlarına, 10'er mL; derişimleri 1.1×10^{-4} - 8.6×10^{-3} mol L^{-1} (25 - 2000 ppm) aralığında değişen Th^{4+} çözeltileri eklenerek, aralıklarla karıştırılarak 24 saat bekletilmiştir. Ardından, denge çözeltilerindeki Th^{4+} miktarı spektrofotometrik yöntemle (2.5.1) belirlenmiştir.

BSA proteinin adsorpsiyonunun derişimle ile değişiminin incelenmesi için; Adsorpsiyonun pH ile değişiminin incelenmesi deneylerinde (2.5.1), BSA çözeltilisinin pH 3'de çalışılmasının uygun olduğu görölmüştür. Bu nedenle deneyde adsorpsiyon pH'sı 3 olarak seçilmiştir. 0.1'er g PLH adsorbanlarına, 10'er mL; derişimleri 3.8×10^{-7} - 3×10^{-5} mol L^{-1} (25- 2000 ppm) aralığında değişen BSA çözeltileri eklenerek, aralıklarla karıştırılarak 24 saat bekletilmiştir. Ardından, denge çözeltilerinden 4'er mL alınıp 1'er mL 0,1 mol L^{-1} HCl ile seyreltilip BSA derişimi 2.5.1'de verilen Bradford metodu ile belirlenmiştir.

Th^{4+} ve BSA adsorpsiyonlarının derişimle değişiminin incelenmesinden, bunların deneysel izotermeleri elde edilerek, adsorpsiyon parametreleri türetilmiştir.

Th^{4+} ve BSA adsorpsiyonu, PLH'in adsorpsiyon öncesi ve sonrası alınan FT-IR spektrumlarının karşılaştırılmasıyla da incelenmiştir.

2.5.3 Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi

0.5'er g PLH adsorbanlarına, ayrı ayrı 50 mL, 4.31×10^{-3} mol L^{-1} (1000 ppm) Th^{4+} ve 50 mL, 1.5×10^{-5} mol L^{-1} (1000 ppm) BSA çözeltileri eklenerek, denge

çözeltilerinden 24 saat süre boyunca, başlangıçta kısa süreli zaman aralıklarında (2, 5, 10, 20 dk), ilerleyen süreçte ise geniş zaman aralıklarında (30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 ve 300... dk) 1 mL'lik örnekler alınmıştır.

Toplanan örneklerde, Th^{4+} ve BSA derişimleri 2.5.1'de verilen yöntemlerle belirlenmiştir ve elde edilen sonuçlardan yararlanılarak kinetik parametreler türetilmiştir.

2.5.4 Adsorpsiyonun Kütleyle Değişimi

Th^{4+} ve BSA için adsorpsiyonun PLH miktarı ile değişimi; 298 K sıcaklıkta 0.025, 0.05, 0.1, 0.2 ve 0.3 g PLH örnekleri üzerine ayrı ayrı 10'ar mL $8.62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (2000 ppm) Th^{4+} ve 10'ar mL $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (2000 ppm) BSA çözeltisi eklenmesi ile incelenmiştir.

24 saat sonunda Th^{4+} ve BSA denge çözeltileri toplanarak, derişimleri 2.5.1'de verilen yöntemlerle belirlenmiştir ve adsorpsiyonun adsorban miktarı ile değişiminden yararlanarak kütle parametreleri türetilmiştir.

2.5.5 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimi

Th^{4+} ve BSA'nın adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimini incelemek için, ayrı ayrı 0.1'er g PLH adsorbanlarına 283 K, 293 K, 303 K ve 313 K sıcaklıklarında ve sabit derişimde (Th^{4+} : $4.31 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (1000 ppm), BSA: $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (1000 ppm)), 10'ar mL Th^{4+} ve BSA çözeltileri eklenmiştir. 24 saat sonunda Th^{4+} ve BSA denge çözeltileri toplanarak, derişimleri 2.5.1'de verilen yöntemlerle belirlenmiştir ve adsorpsiyonun sıcaklıkla değişiminden adsorpsiyon termodinamiği ile ilgili parametreler türetilmiştir.

2.5.6 Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisi

Adsorpsiyon ortamına iyon şiddetinin etkisini incelemek için, 0.1'er g PLH adsorbanlarına; ayrı ayrı 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 ve 0.25 mol L^{-1} CaCl_2 çözeltisi içeren 10'ar mL $4.31 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (1000 ppm) Th^{4+} çözeltisi ve $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (1000 ppm) BSA çözeltileri eklenmiştir. Deneyler BSA için pH: 3.0'da gerçekleştirilmiştir. 24 saat sonunda Th^{4+} ve BSA denge çözeltileri toplanarak, derişimleri 2.5.1'de verilen yöntemlerle belirlenmiştir.

2.5.7 Tekrar Kullanılabilirlik (Rejenerasyon) Araştırması

0.1 gram PLH adsorbanına, 10 mL 4.31×10^{-3} mol L⁻¹ (1000 ppm) Th⁴⁺ çözeltisi eklenmiş ve 24 saat sonra denge çözeltisi toplanmıştır. PLH'a adsorplanmış Th⁴⁺'nin geri kazanımı için; PLH'ın toplam 30 mL, 0.25 mol L⁻¹ HCl çözeltisi kullanarak ardışık yıkamaları yapılmıştır ve nötr pH değerine ulaşması için ise çift destile su ile yıkama işlemine devam edilmiştir, tüm denge ve yıkama çözeltileri toplanmıştır (Ulusoy ve Şimşek, 2005; Ulusoy ve ark., 2003; Kim ve Keane, 2002).

Bu işlemler PLH'ın Th⁴⁺ adsorpsiyonu ve geri kazanımı için 5 kez yinelenmiştir. Her bir kullanımdaki denge ve geri kazanım çözeltilerindeki Th⁴⁺ iyonlarının derişimi 2.5.1'de verilen yöntemle belirlenmiştir ve PLH'ın her kullanım için % Th⁴⁺ adsorpsiyonu hesaplanmıştır.

Yine benzer şekilde; 0.1 gram PLH adsorbanına, 10 mL 1.5×10^{-5} mol L⁻¹ (1000 ppm) BSA çözeltisi (pH: 3.0) eklenmiş ve 24 saat sonra denge çözeltisi toplanmıştır. PLH'a adsorplanmış BSA'nın geri kazanımı için; PLH'ın toplam 40 mL, 0,01 mol L⁻¹ H₃PO₄ çözeltisi kullanarak ardışık yıkamaları yapılmıştır ve nötr pH değerine ulaşması için ise çift destile su ile yıkama işlemine devam edilmiştir, tüm denge ve yıkama çözeltileri toplanmıştır.

Bu işlemler PLH'ın BSA adsorpsiyonu ve geri kazanımı için 5 kez yinelenmiştir. Her bir kullanımdaki denge ve geri kazanım çözeltilerindeki BSA protein derişimi 2.5.1'de verilen Bradford metodu ile belirlenmiştir ve PLH'ın her kullanımı için % BSA adsorpsiyonu hesaplanmıştır.

Deneyler her iki adsorbat için ikili set halinde yapılmıştır ve sonuçların ortalamaları alınarak yorumlanmıştır.

2.5.8 PLH Adsorbanının Th⁴⁺ Seçiciliği

PLH adsorbanının Th⁴⁺ seçiciliği, Th⁴⁺ iyonunun yanında başka bir metal iyonu varlığında incelenmiştir. Bunun için, deneylerde Th⁴⁺ ile birlikte ayrı ayrı Al³⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının çözeltileri, Th⁴⁺ iyonu derişimi (4.31×10^{-3}) ile eşmolar olarak hazırlanıp eklenmiştir. 24 saat sonunda Th⁴⁺ denge çözeltileri toplanarak, derişimleri 2.5.1'de verilen yöntemle belirlenmiştir.

2.6 ²³²Th ile Sürekli Dengedeki Radyoaktif Metal İzotopların Adsorpsiyonu

Th-232 ile sürekli dengedeki Pb-212, Ac-228, Tl-208 ve Bi-212 radyoaktif izotopların, Th varlığındaki adsorpsiyonu gama-spektrometrik yöntemle belirlenmiştir. pH'si yaklaşık 3.0'a ayarlı 5000 ppm'lik Th çözeltisi 1-10 kat seyreltilmiş bu çözeltilerin 10'ar mL'si 0,1 g PLH kompoziti eklenmiş ve 25 °C'de belirli aralıklarla karıştırılarak 24 saat bekletilmiştir. Denge çözeltileri, 5000 ppm'lik standart ve damıtık su özel sayım kaplarında 5000'er saniye sayılmıştır.

Gama sepektrometrik ölçümler için 7.5x7.5 cm kristal boyutlu ve 662 keV enerjide % çözümümesi 7 olan bir NaI(Tl) detektör ile bununla kombine çok kanallı analizör ve ilgili bilgisayar programını içeren (ORTEC Maestro-32, MCA Emulator) sayım sistemi kullanılmıştır.

Elde edilen spektrumlarda bu izotopların 238 (²¹²Pb), 338 ve 911 (²²⁸Ac), 727 (²¹²Bi), 583 ve 2615 keV (²⁰⁸Tl) pikleri belirlenmiş ve saniyedeki net sayım sayıları, standarttan elde edilen net sayımlarla karşılaştırılarak % adsorpsiyon değerleri hesaplanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

3.1 Verilerin Değerlendirilmesi

3.1.1 XRD Verilerinin Değerlendirilmesi

PLH'ın yapısal karakterizasyonu için X-ışını kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır. XRD analizlerinden; tabakalar arası mesafe Bragg denklemi, kristal boyutları ise Debye-Scherrer denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır;

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad \text{Bragg Denklemi}$$

$$D_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{(FWHM)_{hkl} \cos\theta} \quad \text{Debye-Scherrer Denklemi}$$

'd' tabakalar arası mesafe (hkl Miller indisleri ile tanımlı), 'D' ilgili yüzey için kristal boyutu, 'λ' kullanılan X-ışını demetinin dalga boyu (nm), 'θ' yansıma açısı ve 'FWHM' yansıma pikine ait pik yarı yüksekliğinin radyan olarak genişliği olarak tanımlanmaktadır.

3.1.2 Adsorbanların Yapısal Karakterizasyonunda Şişme Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Adsorplanan su miktarı (S; g_{su}/g_{pol.}); 'm₀' başlangıçtaki kuru polimer kütlesi, 'm_t' başlangıçtan 't' süre sonraki şişmiş polimerin kütlesi olmak üzere aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$S = \frac{m_t - m_0}{m_0}$$

'(m_t/m₀)x100' değeri ise '%Şişmeyi' tanımlar. Şişmenin dengeye ulaştığı durum, tutunan su kütlesinin maksimuma ulaştığı durum olacaktır [m_t↔m_d ve S_t↔S_d (S_{maks})]. Sistemin dengedeki %su içeriği (%S_{d,H2O}) ise aşağıdaki denklikle tanımlanır.

$$\%S_{d,H2O} = \frac{m_d - m_0}{m_d} \cdot 100$$

Şişme süreci Schott (sözde ikinci derece) kinetik model ile tanımlanır.

$$\frac{dS}{dt} = k_s (S_{maks} - S)^2$$

Eşitlikte 'dS/dt' şişme hızını, 'S_{maks}' hidrojelinde denge anındaki (t_{denge}) birim kütle başına adsorplanan su kütlesini, 'S' başlangıçtan 't' süre sonraki adsorplanan su kütlesini ve 'k_s' şişme hız sabitini göstermektedir. Yukarıdaki kinetik ifadenin başlangıç (t=0, S=0) denge durumu (t=t_{denge} ve S=S_{maks}) sınır koşulları için yeniden düzenlenmesi sonucu

$$\frac{t}{S} = A + Bt$$

doğrusal denklemi elde edilir. Eşitlikte 'A=1/(k_sS_{maks}²)' ve 'B=1/S_{maks}' ilişkilerini tanımlar. Su adsorpsiyonunun başlangıç hızı 'S_B' ise S_B=k_sS_{maks}² ile verilir.

Polimerik yapıların şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında genellikle Fick kuramı kullanılır; bir hidrojelinde şişme kesri (S/S_{maks}) ile zaman (t) arasında, 'F' jelin yapısına bağlı olarak değişen bir sabiti ve 'n' difüzyon üstelini tanımlamak üzere

$$\frac{S}{S_{maks}} = Ft^n$$

ile verilir. Difüzyon üsteli 'n' şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve maksimum su tutma kapasitesi değerinin %60'lık kesrine (S/S_{maks}≤0.60) kadar geçen zaman aralığı için değerlendirilen 'ln(S/S_{maks})-ln(t)' doğrusal ilişkisinin eğiminden bulunur.

Difüzyon üsteli 'n' çözücünün difüzyon hızı ve hidrojel çözücü sisteminin durulma hızı arasındaki karşılıklı değişimi açıklayan bir parametredir.

i. Fick tipi difüzyon (Durum I): Durulma hızının difüzyon hızından daha büyük olduğu ve denge şişme değerine kısa sürede ulaşıldığı difüzyon türüdür. Bu durumdaki şişme, difüzyon olayı ile denetlenir ve polimerik yapıya tutunan veya yapıdan ayrılan türün miktarı zamanın karekökü ile orantılı olarak artar (n≤0.5).

ii. Süper durum (Durum II): Difüzyon hızının durulma hızından daha büyük olduğu difüzyon türüdür (n=1).

iii. Fick tipi olmayan ya da anormal tip difüzyon (Durum III): Şişme üzerinde difüzyon ve durulmanın aynı anda etkin olduğu difüzyon türüdür (0.5<n<1) (Şenol, 2013).

3.1.3 Adsorpsiyon İzotermelerinin Değerlendirilmesi

Adsorbana adsorplanan madde miktarı 'Q' (mol kg⁻¹)

$$Q = \left[\frac{C_i - C_d}{m} \right] V$$

ile hesaplanmaktadır. Burada, 'C_i' ve 'C_d' adsorplanan türün başlangıç ve denge derişimini (mol L⁻¹), 'm' adsorbanın kütlesini (kg) ve 'V' çözelti hacmini (L) belirtmektedir.

Bu araştırmada deneysel verilerden elde edilen (Q-C_d) izotermier Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Sips izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir (Foo ve Hameed, 2010). Langmuir modeli, 'Q' adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan türün (adsorbat) miktarı (mol kg⁻¹), 'C_d' adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat derişimini (mol L⁻¹), 'X_L' adsorpsiyon kapasitesini (Langmuir tek tabaka kapasitesi) ve 'K_L' adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitini (L mol⁻¹) göstermek üzere

$$Q = \frac{K_L X_L C_d}{1 + K_L C_d}$$

ile verilir.

Freundlich adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan X_F ve adsorban yüzey heterojenliği olarak tanımlanan ve değeri 0 < β < 1 olan β ile ilişkilidir.

$$Q = X_F C_d^\beta$$

Langmuir ve Freundlich modellerinin birleşimi olarak önerilen Sips modeli

$$Q = \frac{X_L K_L C_d^\beta}{1 + K_L C_d^\beta}$$

ile tanımlanır.

Dubinin-Radushkevich (DR) modeline göre adsorpsiyon, yüzey gözenekliliği ve gözenek hacmi ile ilişkilidir. Bu modelde, 'X_{DR}' adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili bir sabit iken aktivite katsayısı olarak tanımlanan 'K_{DR}' (mol² K J⁻²) ise Polony potansiyeli (ε) ile ilişkilidir.

$$Q = X_{DR} e^{-(K_{DR} \epsilon^2)}$$

Polony potansiyeli (ε) için verilen aşağıdaki eşitlikte 'R' ideal gaz sabitini (8.314 j mol⁻¹ K⁻¹), T ise mutlak sıcaklığı (K) tanımlamaktadır.

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_d} \right)$$

Bir mol iyonun sonsuz uzaklıktan adsorban yüzeyine getirilebilmesi için gerekli olan ortalama adsorpsiyon enerjisi 'E' (J mol⁻¹) ile 'K_{DR}' arasındaki ilişki;

$$E = (-2K_{DR})^{-0.5}$$

bağıntısı ile verilir. Riemann ve Walton'a (1970) göre adsorpsiyon enerjisi fiziksel bağlanmayla ilişkili olup 8-16 kJ mol⁻¹ aralığındadır.

Elde edilen Q-C_d (Langmuir, Freundlich ve Sips) ve Q-ε² (DR) deneysel izotermelerinin ilgili modellere uyumu SigmaPlot grafik ve istatistik programı ile değerlendirilmiş ve ilgili adsorpsiyon parametreleri türetilmiştir. Kullanılan izoterm modellerine uyum için bulunan regresyon katsayılarının (R) anlamlılığı t-regresyon testi uygulamasıyla denetlenmiştir (p<0.05 güvenilirlik eşiğinde) (Miller ve Miller 1988).

$$t = \frac{|r|\sqrt{(n-2)}}{\sqrt{(1-r^2)}}$$

Adsorbanın adsorpsiyon verimliliğini değerlendirmek için, 'boyutsuz ayırma faktörü' R_L hesaplanır. Burada, boyutsuz bir sabit olan ve genelde ayırma faktörü olarak bilinen; R_L

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o}$$

ile verilir. Burada K_L; Langmuir sabitini (L kg⁻¹) ve C_o; Adsorbatın başlangıç derişimini (mol L⁻¹) belirtmektedir. Adsorpsiyon, R_L büyüklüğüne bağlı olarak ya istemsiz (R_L>1), lineer (R_L=1), istemli (0<R_L<1) ya da tersinmezdir (R_L=0) (Foo ve Hameed, 2010).

Adsorbat derişimi belli bir hipotetik çözeltilerden bu adsorbatın belirli bir oranda uzaklaştırılması için gerekli kuramsal adsorban miktarı

$$\frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{\left(\frac{K_L X_L C_d}{1 + X_L C_d} \right)}$$

ile hesaplanır. Burada, C_o; başlangıç derişimini (mol L⁻¹), C_d; denge derişimini (mol L⁻¹), W; gerekli olan adsorban kütlelerini (kg) ve V; çözeltili hacmini (L) göstermektedir. (Doğan ve Alkan, 2003).

3.1.4 Adsorpsiyonun Zamanla Değişiminin (Kinetik) Değerlendirilmesi

Adsorpsiyonun kinetik değerlendirmelerinde sözde (pseudo) birinci (Lagergren), sözde ikinci derece ve Weber-Morris parçacık içine difüzyon (Intraparticle diffusion) modelleri kullanılmıştır. Sözde birinci ve ikinci derece modellerde,

$$Q_t = Q_k (1 - e^{-k_1 t})$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_k^2} + \frac{t}{Q_k}$$

'Q_t' ve 'Q_k' (mol kg⁻¹), adsorpsiyon başlangıcından 't' süre sonraki adsorplanan madde miktarını ve deneysel verilerden elde edilmiş Q_t-t grafiğinden bulunan madde miktarını tanımlar. Bu iki değer birbirine yakınlığı adsorpsiyonun izlenme süresinin yeterli olup olmadığını ve ilgili modele uyumu gösteren bir ölçüttür. 'k₁' (dk⁻¹) ve 'k₂' (mol kg dk⁻¹) birinci ve ikinci derece adsorpsiyon hız sabitlerini gösterir. 'H' adsorpsiyonun başlangıç hızı (mol kg⁻¹ dk⁻¹) ve 't_{1/2}' yarılanma süreleri aşağıda verilen eşitlikler ile hesaplanmaktadır (Basha ve Murthy, 2007).

$$H_1 = k_1 Q_k \quad H_2 = k_2 Q_k^2$$

$$(t_{1/2})_1 = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (t_{1/2})_2 = \frac{1}{k_2 Q_k} = \frac{Q_k}{H_2}$$

Weber-Morris parçacık içine difüzyon modeline göre 'k_i' difüzyon hız sabitini göstermek üzere adsorplanan 'Q_t' miktarı ile süre 't' arasında üstel bir ilişki vardır.

$$Q_t = k_{i,d} t^{0.5}$$

Bu modele uyumun irdelenmesi amacıyla çizilen Q_t-t^{0.5} grafiğinin doğrusal bir denklem vermesi adsorpsiyonun 'k_i' hız sabitine sahip fiziksel adsorpsiyon olduğunu kanıtlarken iki doğrusalla tanımlanabilecek bir ilişki görülmesi, adsorban-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen 'k_d' hız sabitli fizikokimyasal difüzyonu ve 'k_i' hız sabitine sahip fiziksel parçacık içi taşınmayı belirtir.

Kinetik verilere ait Q=f(t) grafikleri oluşturulmuş ve ilgili modellere uyumu SigmaPlot grafik ve istatistik programı kullanılarak 'p<0.05' eşliğinde t-regresyon testi ile değerlendirilmiştir.

3.1.5 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin (Termodinamik) Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon, termodinamik açıdan adsorpsiyona ait entalpi (ΔH), entropi (ΔS) ve serbest entalpi (ΔG) değişimleri ile değerlendirilir. Sabit sıcaklık ve basınçta kurulan bir adsorpsiyon dengesi için Gibbs-Helmholtz denklemi; adsorplanmış fazın kimyasal potansiyeli 'μ=μ₀ +RT ln(p/p⁰)' olarak alınıp aşağıdaki gibi düzenlenebilir.

$$\ln(p/p^0) = (\mu - \mu^0) / RT = \Delta G / RT$$

$$\Delta G = RT \ln(p/p^0) = -RT \ln K$$

' ΔG ' adsorpsiyon serbest entalpisini, 'K' denge sabitini ($1/(p/p^0)$) göstermektedir. Seyreltik çözeltiler için basınç yerine derişim (C) alınarak, aşağıda verilen van t'Hoff eşitliği elde edilir.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_n = -\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_n = -\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T}\right) = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{q_i}{RT^2}$$

van t'Hoff eşitliği ile Gibbs serbest enerjisi

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

bağıntısı birleştirilerek aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}$$

Deneysel verilerden 'T' sıcaklıkları için bulunan ' Q_T ' adsorplanan miktarın (mol kg^{-1}) ve ' C_T ' denge derişimine (mol L^{-1}) oranı olan 'K' dağılım katsayısı

$$K = \frac{Q_T}{C_T}$$

denge sabiti olarak alınarak elde edilen ' $\ln K - 1/T$ ' doğrusal ilişkisinin eğim ve kesiminden ΔH ve ΔS hesaplanabilmektedir. ' $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ' bağıntısından ' ΔG ' sonucuna ulaşılır.

3.1.6 PLH'ye Th-232 ile Sürekli Dengedeki Radyoaktif İzotopların Adsorpsiyonunun Değerlendirilmesi

Th içeriği 500–5000 ppm Th (%100 ^{232}Th içerir) içeren çözeltilerin PLH ile 24 saat süre ile etkileştirilmesi sonucu PLH'ye adsorplanan radyoaktif izotopların (^{228}Ac , ^{212}Bi , ^{212}Pb ve ^{208}Tl) miktarlarının belirlenmesinde 'Radyoaktif Sürekli Denge' denklikleri kullanılmıştır.

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 = \dots = \lambda_n N_n$$

Burada λ_1 ve N_1 bir doğal radyoaktif seri olan Th-232 serisinde Th-232'nin bozunma sabiti [$\lambda_{\text{Th-232}} = \ln 2/(t_{1/2})_{\text{Th-232}}$] ve atom sayısı olarak [m: kütle, MK: mol kütlesi ve N_A Avogadro Sayısı olmak üzere; $N_{\text{Th-232}} = (m_{\text{Th-232}}/\text{MK}_{\text{Th-232}})N_A$] aktivitesi ölçülen Th-232 miktarını tanımlamaktadır. $A_{\text{Th-232}} = \lambda_{\text{Th-232}} N_{\text{Th-232}}$ ifadesi Bq olarak Th-232 radyoaktivitesini tanımlar.

$$A_{Th-232} = \lambda_1 N_1 = \lambda_{Th-232} N_{Th-232} = [(\ln 2 / (t_{1/2})_{Th-232}) m_{Th-232} / MK_{Th-232} N_A]$$

sürekli denge denklemindeki diğer λN (n'e kadar indisli) değerleri ise Th-232 ile sürekli dengedeki izotopların aktiviteleri tanımlamaktadır. Her bir izotopun λ ve N büyüklükleri kendine özgüdür ve denklik bu araştırmanın ilgisi olan izotoplar için

$$\lambda_{Ac-228} N_{Ac-228} = \lambda_{Bi-212} N_{Bi-212} = \lambda_{Pb-212} N_{Pb-212} = \lambda_{Tl-208} N_{Tl-208}$$

şeklinde yazılabilir.

Th içeriği 500–5000 ppm Th-232 olan çözeltilerle etkileştirilen PLH ile dengedeki çözeltilerin ilgi izotoplar için aktiviteleri PLH ile etkileştirilmemiş Th çözeltilisine ait izotop aktiviteleri ile kıyaslanmış ve PLH'ye adsorplanan izotop miktarları kesri örneğin Ac-228 için (F_{Ac-228});

$$F_{Ac-228} = 1 - [A_{(Ac-228-Örnek)} / A_{(Ac-228-Standart)}]$$

ile hesaplanmış ve buradan adsorplanan miktar, birim kütle başına aktivite olarak (MBq kg^{-1})

$$Q_{Ac-228} = F_{Ac-228} A_{(Ac-228-Standart)}$$

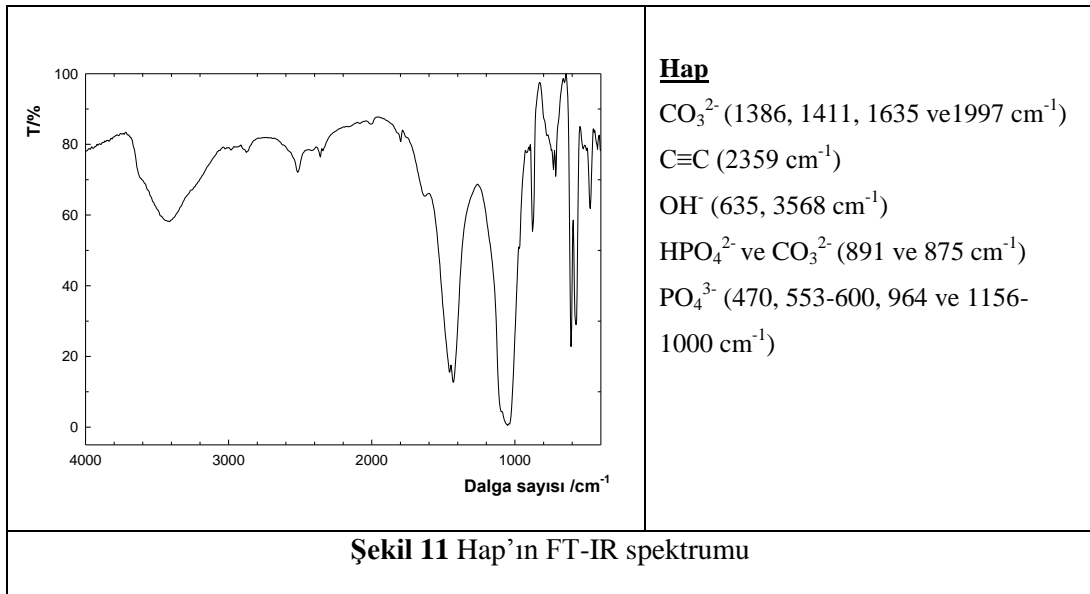
ile hesaplanmıştır. Hesaplanan Q değerleri aktivite cinsinden denge derişimlerine (MBq L^{-1}) karşı grafiğe geçirilerek izoterm elde edilmiştir. Elde edilen izotermelerden Langmuir ve Freundlich parametreleri türetilmiştir.

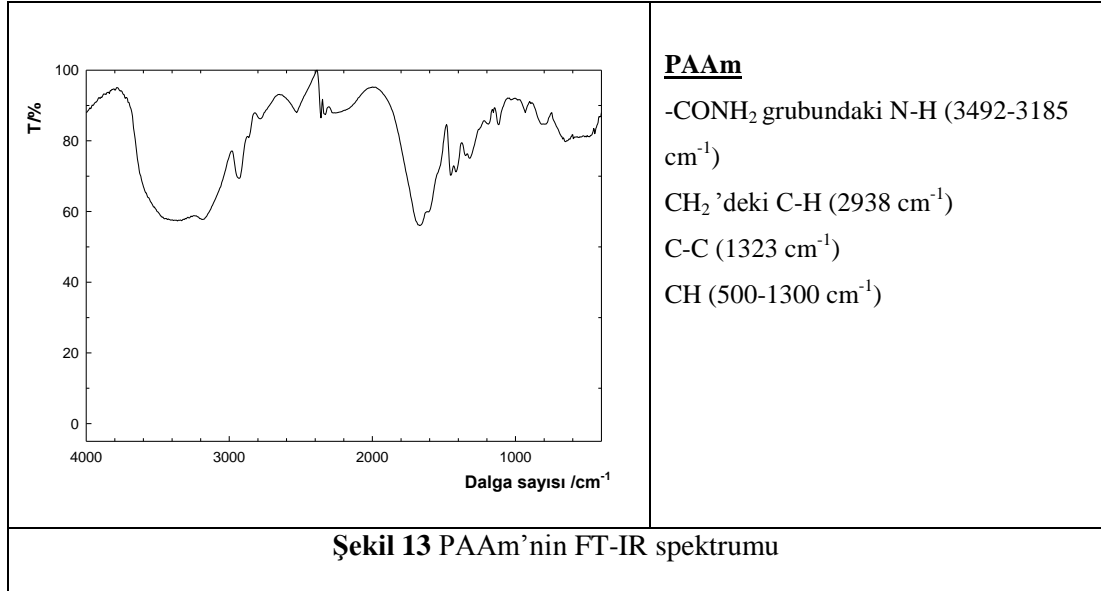
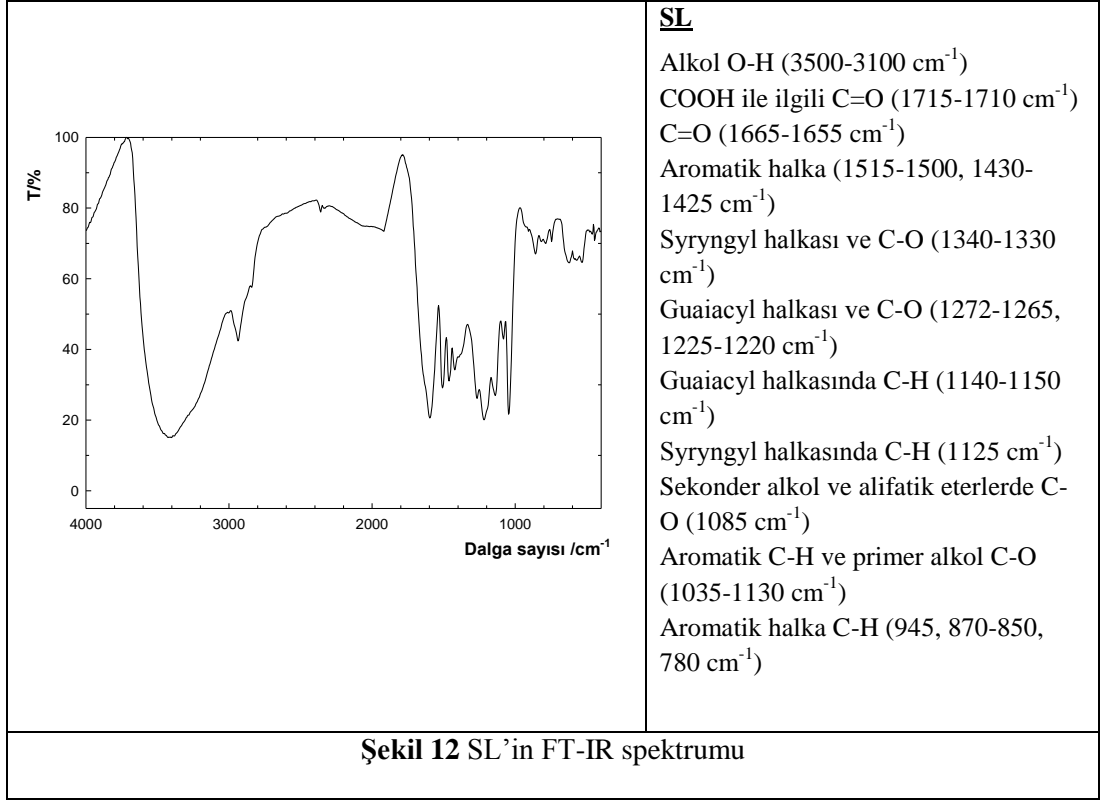
3.2 PLH'nin Yapısal Karakterizasyonu

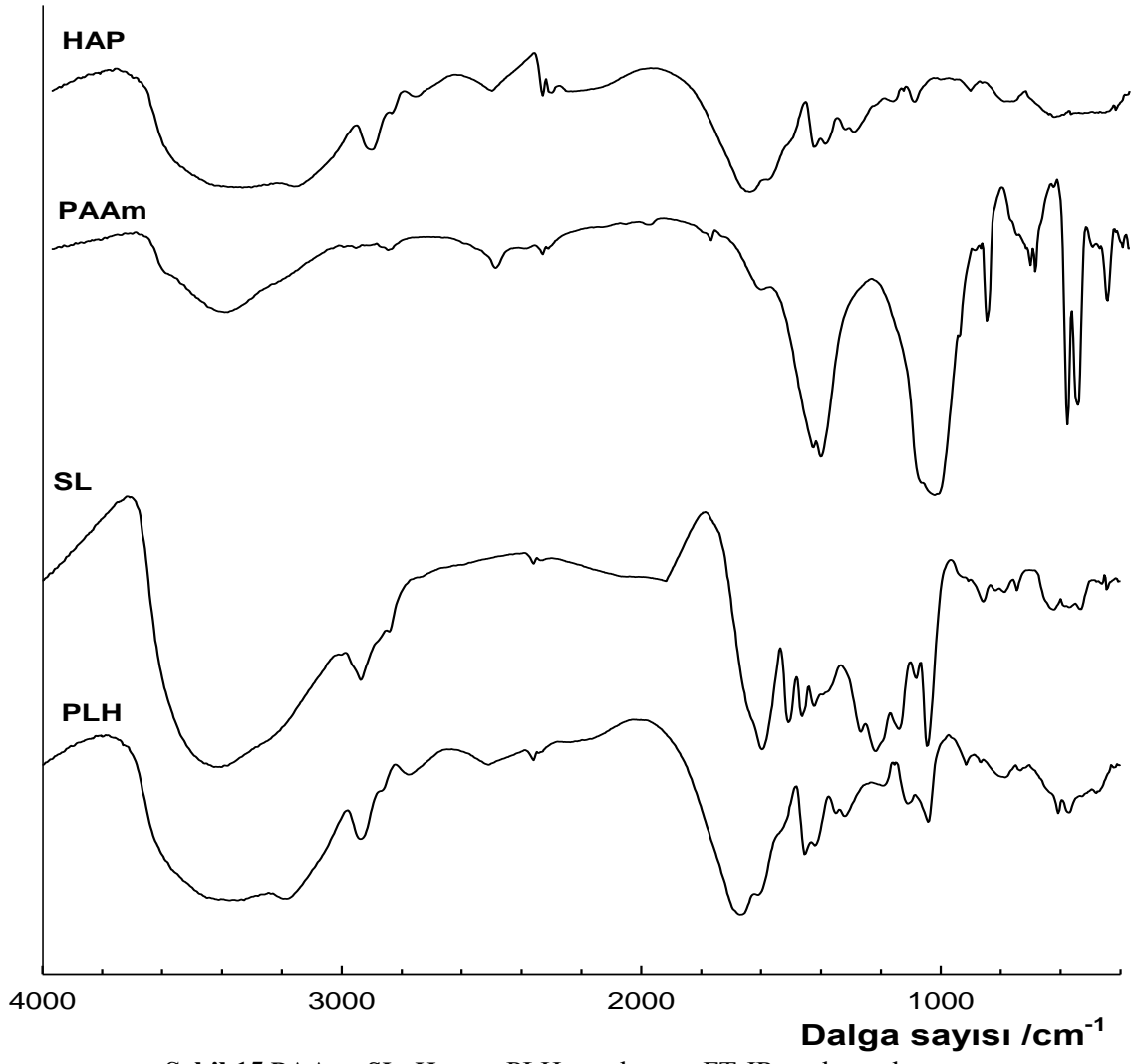
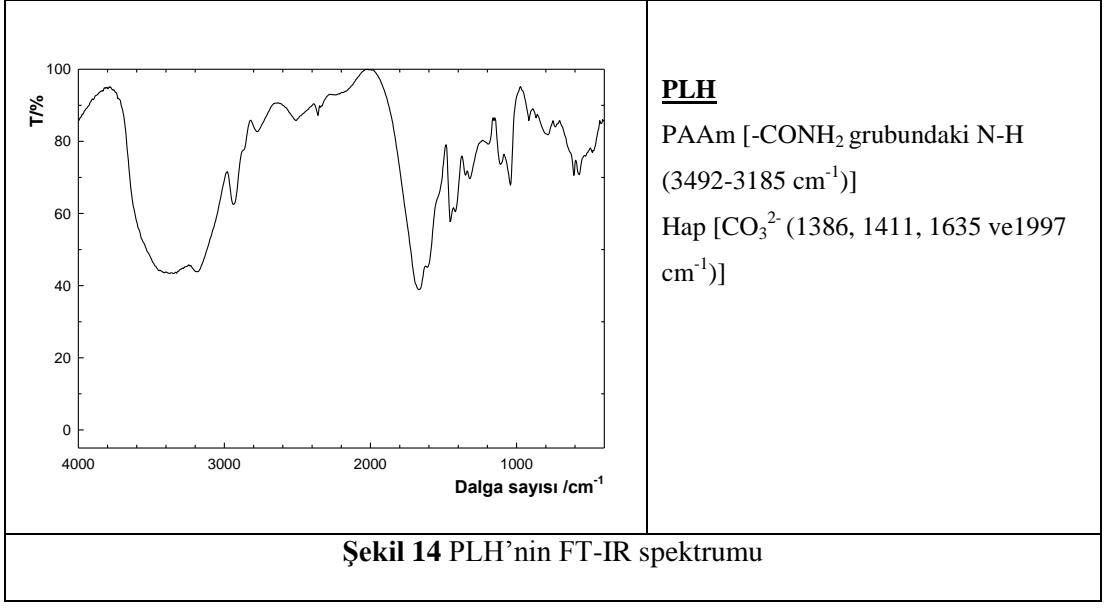
PLH kompozit materyali ve bileşenleri için, FT-IR, XRD, SEM, BET-Porozite, TGA ve SYN analizlerine ait sonuç ve değerlendirmeler aşağıda sunulmuştur.

3.2.1 PLH ve Bileşenlerinin FT-IR Analizleri

PLH kompoziti ve bileşenlerinin FT-IR analizleri 400 ile 4000 cm^{-1} spektrumları alınarak yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar değerlendirilmeleriyle birlikte Şekil 11-14'da sunulmuştur. Değerlendirmelerde, PAAm için 'Kayaman ve Ark., 1999; Fortenberry ve Pojman 2000, Xiao ve Ark., 2002; Pedram ve Ark., 2002; Moharram ve Ark., 2002; Mu ve Ark., 2004; Mishra ve Ark., 2006; Mukherjee ve Mukherjee, 2006; Bhattacharyya ve Gupta, 2007, Bai ve Ark., 2007; Anirudhan ve Ark., 2008', SL için 'Bykov, 2008 ve Roland el Hage ve Ark., 2009' ve Hap için 'Ratner ve Ark., 2004' kaynaklarından yararlanılmıştır. Şekil 15'de, kompozit ve bileşenlerine ait FT-IR spektrumlarını karşılaştırma amacıyla sunulmuştur.





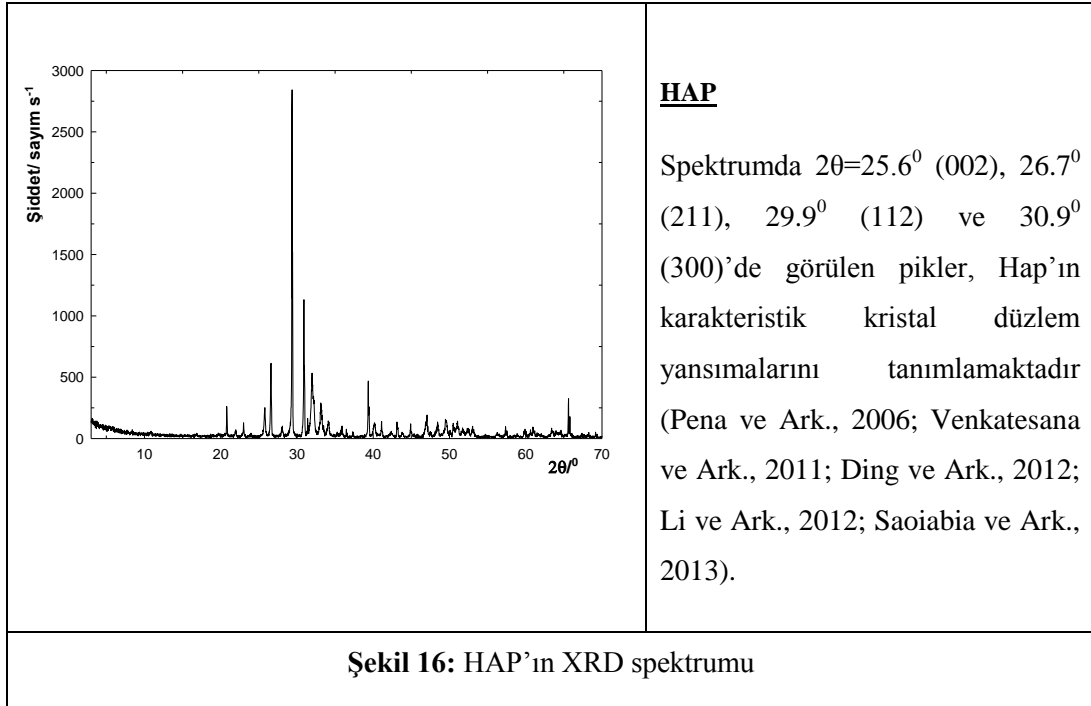


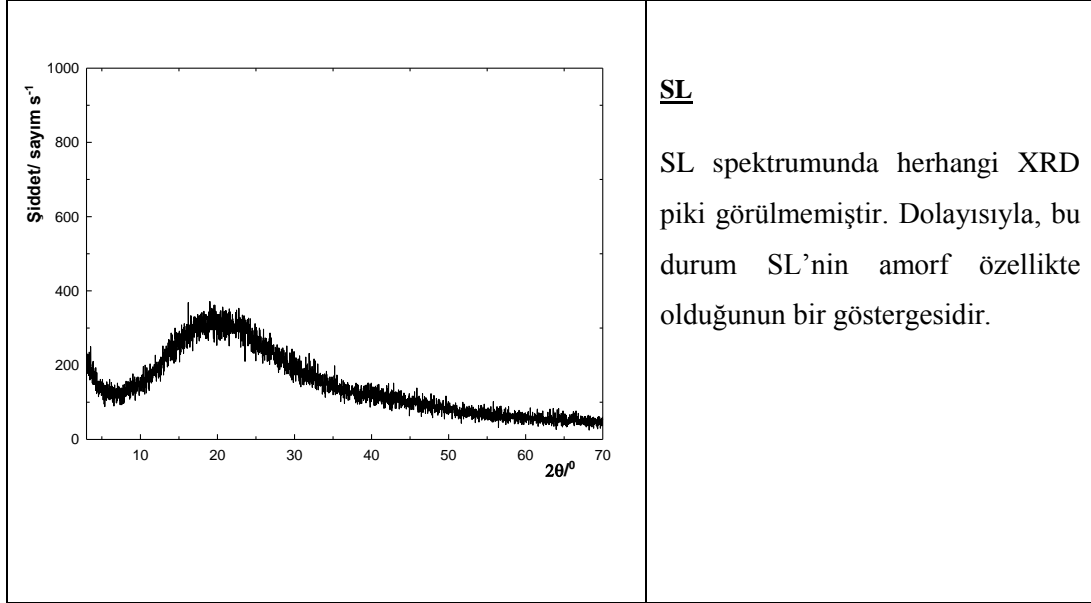
Şekil 13’de görüldüğü üzere, PAAM’da bulunan karakteristik, CONH₂ grubundaki N-H gerilme titreşim bandı (~ 3400 cm⁻¹), CH₂ grubuna ait bükülme titreşimi bandı (~ 1450 cm⁻¹) ve CH bükülme titreşimleri (~ 1000 cm⁻¹); PLH yapısında da bulunmaktadır.

Aynı şekilde, Hap’a ait CO₃²⁻ grubuna ait karakteristik band (~ 1650 cm⁻¹), PLH kompozitinde de görülmektedir. SL’e ait, H bağlarındaki alkolik ve fenolik O-H gerilme titreşimleri (3500-3100 cm⁻¹) PLH’ın karakteristik N-H bandının (~ 3400 cm⁻¹) şiddetinin artmasına neden olmuştur ve C-O gerilme titreşimleri (~ 1200 cm⁻¹) PLH spektrumunda da görülmüştür. Bu bandların varlığı, PAAM üzerine Hap ve SL’nin bağlandığına işaret etmektedir.

3.2.2 PLH ve Bileşenlerinin XRD Analizleri

PLH kompoziti ve bileşenlerinin XRD spektrumları değerlendirilmeleriyle birlikte Şekil 16-20’de sunulmuştur. XRD spektrumlarından elde edilen verilere göre kristallerinin ortalama boyutları (D_{hkl}) Debye-Scherer denklemi, tabakalararası uzaklıkları (d_{hkl}) Bragg denklemi ile hesaplanmıştır ve çizelge 4’de verilmiştir.

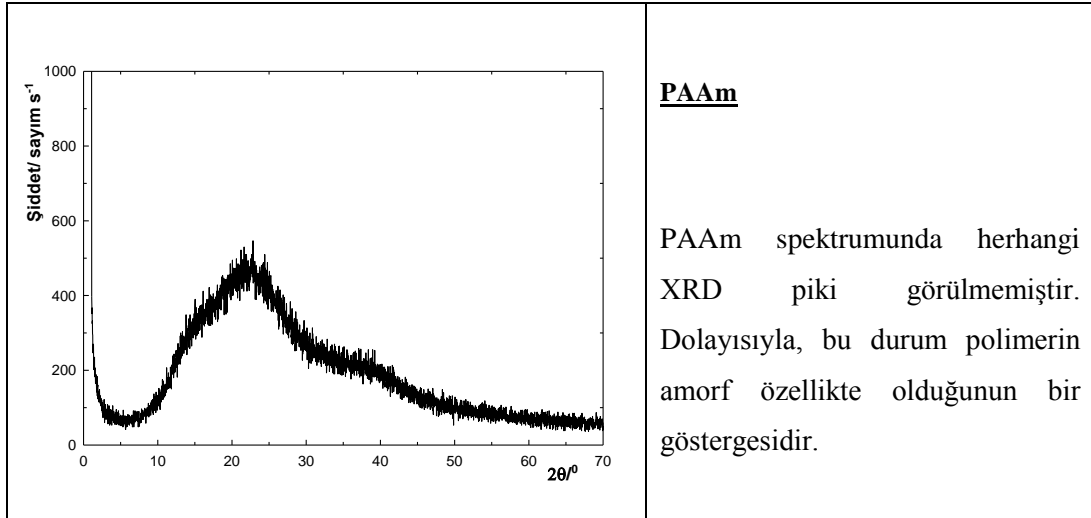




SL

SL spektrumunda herhangi XRD piki görülmemiştir. Dolayısıyla, bu durum SL'nin amorf özellikte olduğunun bir göstergesidir.

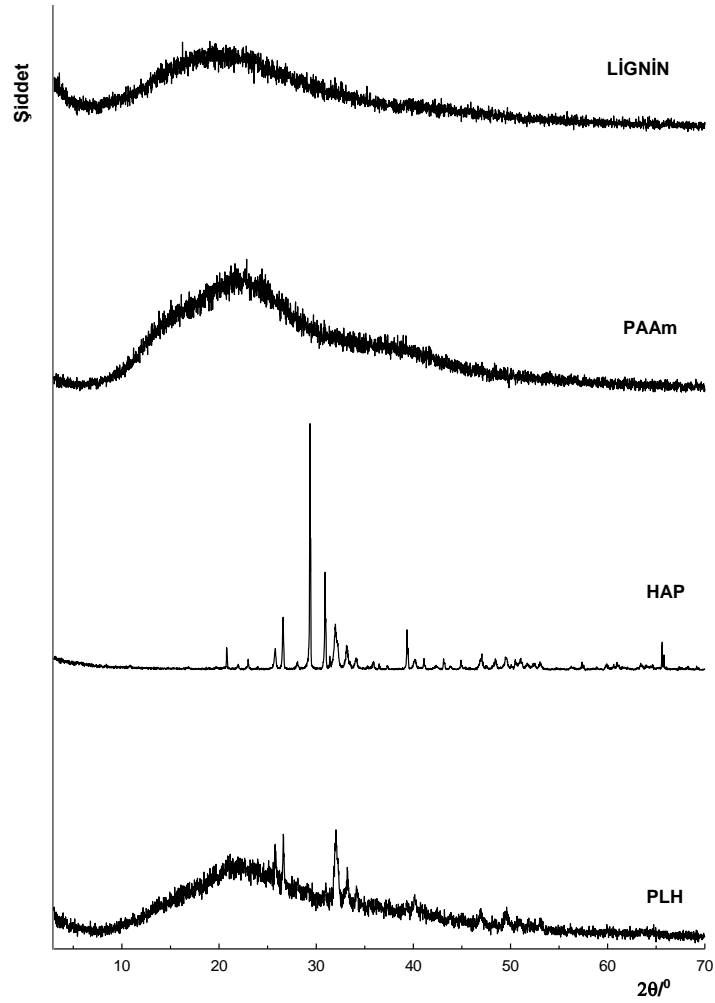
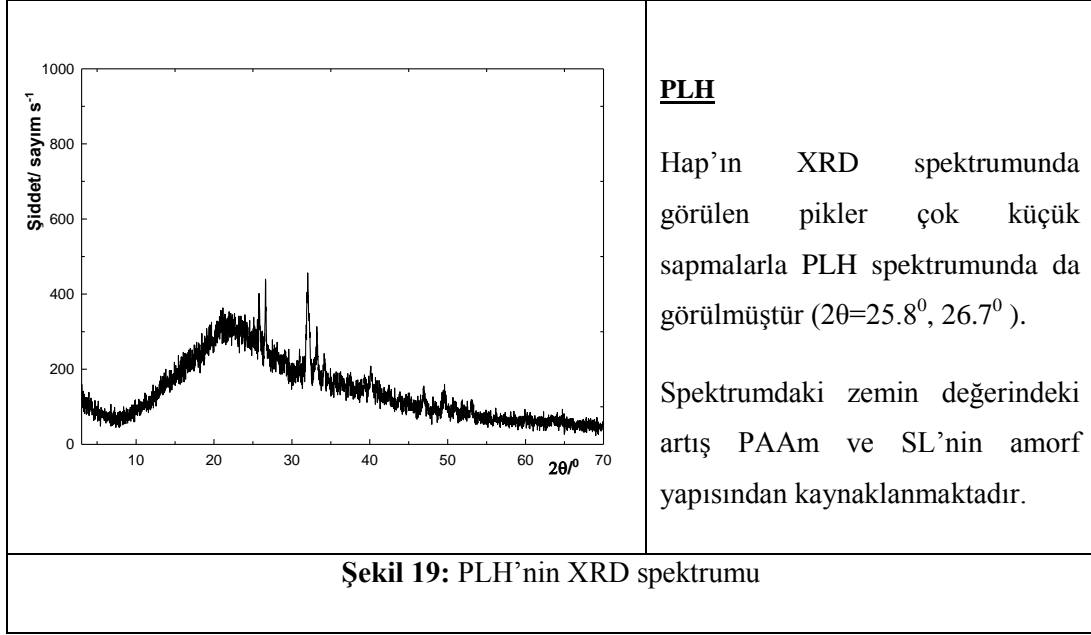
Şekil 17: SL'nin XRD spektrumu



PAAM

PAAM spektrumunda herhangi XRD piki görülmemiştir. Dolayısıyla, bu durum polimerin amorf özellikte olduğunun bir göstergesidir.

Şekil 18: PAAM'nin XRD spektrumu



Şekil 20 PLH ve bileşenlerine ait XRD spektrumları

Çizelge 4 Hap ve PLH'ın XRD spektrumlarında gözlenen karakterisitik pikler ve bu piklerde hesaplanan kristal boyutları (D_{hkl}) ve tabakalararası uzaklıklar (d_{hkl})

<u>Materyal</u>	<u>$2\theta_{hkl}/^\circ$</u>	<u>$FWHM/^\circ$</u>	<u>D_{hkl}/nm</u>	<u>d_{hkl}/nm</u>
Hap	20.8	0.06	153.5	0.43
	22.0	0.19	45.0	0.40
	23.0	0.07	130.9	0.39
	25.8 ₀₀₂	0.17	48.9	0.35
	26.6 ₂₁₁	0.12	73.7	0.33
	28.0	0.19	44.0	0.32
	29.4 ₁₁₂	0.05	163.9	0.30
	30.9 ₃₀₀	0.07	123.3	0.29
	31.4	0.05	172.9	0.28
	32.0	0.44	19.4	0.28
	33.2	0.34	25.2	0.27
	34.0	0.80	10.6	0.26
	35.8	0.13	67.1	0.25
	37.3	0.06	140.8	0.24
	39.3	0.07	122.8	0.23
	40.2	0.30	29.6	0.22
	41.1	0.09	100.5	0.22
	42.4	0.32	28.0	0.21
	43.1	0.09	94.5	0.21
	43.8	0.15	59.2	0.21
	47.0	0.29	31.3	0.19
	48.2	0.64	14.3	0.19
	49.6	0.26	35.0	0.18
	50.5	0.11	80.8	0.18
	51.0	0.34	27.1	0.18
	51.8	0.25	36.7	0.18
	52.5	0.34	26.9	0.17
	53.0	0.24	39.4	0.17
	56.3	0.26	35.6	0.16
	57.4	0.11	87.1	0.16
	59.9	0.17	57.0	0.15
	60.6	0.15	64.1	0.15
	60.9	0.11	85.1	0.15
	63.4	0.19	51.1	0.15
	64.0	0.15	65.2	0.15
64.6	0.42	23.4	0.14	
65.6	0.06	159.2	0.14	
67.4	0.03	358.7	0.14	
68.1	0.22	44.8	0.14	
69.2	0.07	155.6	0.14	
ORT±SS			78.3±65.7	0.22±0.08
PLH	25.8 ₀₀₂	0.53	16.2	0.34
	26.7 ₂₁₁	0.38	22.3	0.33
ORT±SS			19.2 ±4.3	0.34±0.08

Kristallerin ortalama boyutları (D_{hkl}), saf Hap ve PLH yapısı içindeki Hap için sırasıyla 78.3 ± 65.7 nm ve 19.2 ± 4.3 nm olarak bulunmuştur. Bu yapılar için bulunan tabakalar arası uzaklık (d_{hkl}) değerleri 0.22 ± 0.08 nm (Hap) ve 0.34 ± 0.08 nm (PLH içindeki Hap) şeklindedir. Ortalamalara uygulanan Mann-Whitney testi sonucu D_{hkl} için fark anlamlı ($p > 0.05$), d_{hkl} için ise anlamsız bulunmuştur ($p < 0.05$). Bu durum, D_{hkl} için kompozit materyal içinde yer alan Hap boyutlarının öğütme işlemi sonucu küçüldüğünü ancak bu işlemin tabakalar arası uzaklığı değiştirmedini kanıtlamaktadır. ' d_{hkl} ' için fark bulunmayışı Hap yapısının, bilindiği gibi tabakalı olmayışının bir kanıtıdır. Sonuç olarak; kompozit yapısının faz farklı bir mikro kompozit olduğunu göstermektedir (Alexandre ve Dubois, 2000).

3.2.3 PLH Adsorbanının Şişme Özellikleri

PLH'nin saf bileşenleri ve öğütülmüş ve öğütülmemiş PLH'nin su tutma kapasiteleri (S_{denge}), % Şişme ve % denge su içerikleri ($\%S_{d,H_2O}$) Çizelge 5'de sunulmuştur.

Çizelge 5 PLH ve bileşenlerinin şişme özellikleri

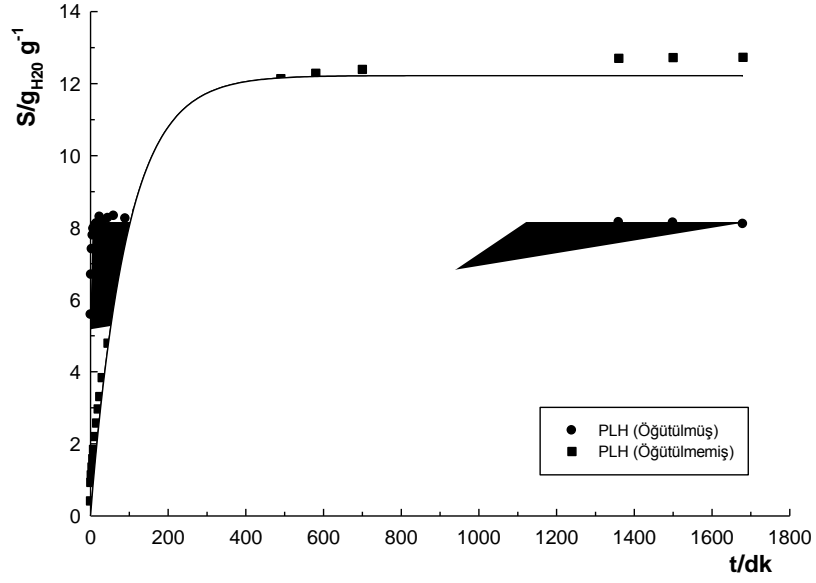
Bileşenler	S_d (g_{H₂O}/g_{mat})	Şişme (%)	S_{d,H_2O} (%)
HAP	1.6	260	61
PAAm	8.1	910	89
PLH (Öğütülmüş örnek)	8.2	916	89
PLH (Öğütülmemiş örnek)	9.3	1025	90

Çizelge değerleri PLH'nin yüksek oranda su tutma özelliğine en büyük katkının PAAm'den olduğunu göstermektedir; PLH için bulunan değerler PAAm için bulunan değerlerle yaklaşık aynıdır. Öğütülmemiş örnekler için öğütülmüş örneğe göre daha yüksek su ilgisi bulunması PLH yapısındaki PAAm kaynaklı hidrofilik merkezlerin/yapıların öğütme nedeni olarak bozulması ile açıklanmıştır. $\%S_{d,H_2O}$ değerlerinin % 60'dan büyük olması, PAAm ve PLH yapılarının biyo-uyumluluğunun bir göstergesidir (Karadağ ve Ark., 2002).

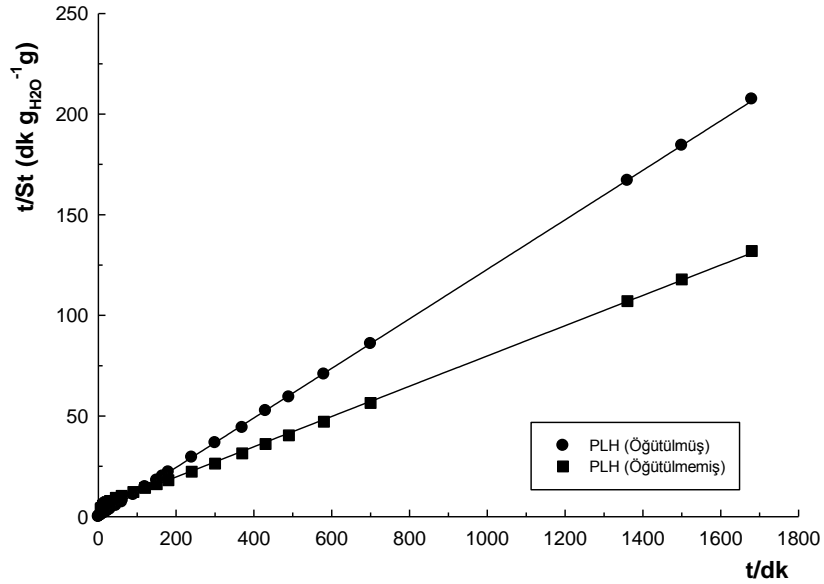
3.2.3.1 PLH'nin Şişme Kinetiği ve Difüzyon Özellikleri

Öğütülmüş ve öğütülmemiş PLH örneklerinin su tutma kapasitesinin zamanla değişiminin sözde birinci derece, Schott (sözde ikinci derece), Weber-Morris kinetik

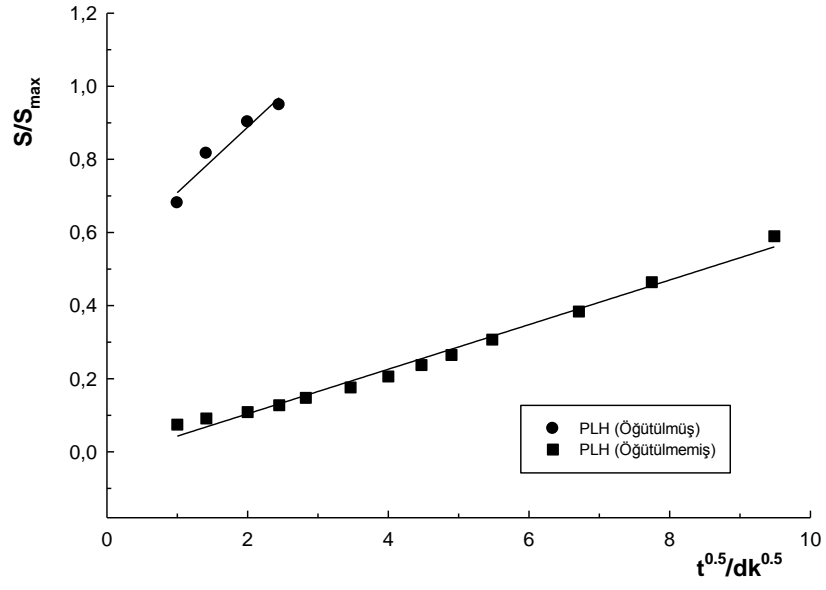
modelleri ve Fickian difüzyon modeline uyumu Şekil 21-24’da bunlardan türetilen ilgili parametreler ise Çizelge 6’da sunulmuştur.



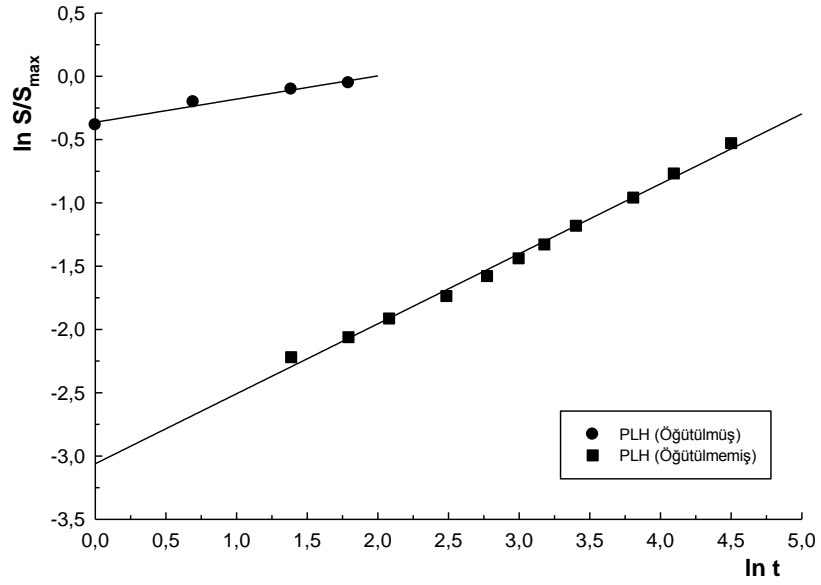
Şekil 21 Öğütülmüş ve öğütülmemiş PLH şişme kinetiğinin sözde birinci derece kinetik modele uyumu



Şekil 22 Öğütülmüş ve öğütülmemiş PLH şişme kinetiğinin Schott kinetik modeline uyumu



Şekil 23 Öğütülmüş ve öğütülmemiş PLH şişme kinetiğinin Weber-Morris modeline uyumu



Şekil 24 Öğütülmüş ve öğütülmemiş PLH şişme kinetiğinin Fickian difüzyon modeline uyumu

Çizelge 6 PAAm-SL-Hap şişme kinetiği ve difüzyon parametreleri

	<u>PLH-Öğütülmemiş</u>	<u>PLH-Öğütülmüş</u>
<u>Birinci derece</u>		
$k_1 \times 10^3 / \text{dk}^{-1}$	10.7	101
$S_{d1} / \text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ g}^{-1}$	12.2	8.1
$S_{d,\text{exp}} / \text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ g}^{-1}$	12.5	8.2
R^2	0.987	0.887
<u>Schott modeli</u>		
$k_{\text{sch}} \times 10^3 / \text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ g}^{-1} \text{ g} \text{ dk}^{-1}$	1.24	9.45
$S_{\text{dsch}} / \text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ g}^{-1}$	13.3	8.1
R^2	0.999	0.999
$r_0 \times 10^3 / \text{g} \text{ g}^{-1} \text{ dk}^{-1}$	0.22	6.2
<u>*Difüzyon</u>		
$k_{\text{dif}} \times 10^3 / \text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ g}^{-1} \text{ dk}^{0.5}$	61	179
R^2	0.987	0.941
r / cm	1.22	0.98
$D \times 10^3 / \text{cm}^2 \text{ dk}^{-1}$	1.1	6.1
<u>**Fick Modeli</u>		
F (ağ yapısı parametresi)	0.047	0.70
n (difüzyon üsteli)	0.55	0.18
R^2	0.995	0.971

$$^*(St/Sd) = k_{\text{dif}} t^{1/2}, r = (3V/4\pi)^{1/3} \text{ ve } k = 4[D/(\pi r^2)]^{1/2}, \text{ **} \ln (S_t/S_d) = \ln k + n \ln(t)$$

Şekil 21’de görüldüğü gibi öğütülmemiş PLH için maksimum su tutma kapasite değerinin %90’nına ulaşılması için geçen süre yaklaşık 300 dk iken PLH öğütülmüş örneği için bu süre yaklaşık 5 dk’dır. Hem sözde birinci derece hem de Schott modelinden hız sabitleri için bulunan ‘ $k_{\text{öğütülmüş}} > k_{\text{öğütülmemiş}}$ ’ sıralaması bu durumun sayısal teyididir. Sözde birinci derece ve Schott modeli için bulunan regresyon değerlerinin karşılaştırılması, şişme kinetiğinin her iki tip örnek için de Schott modeline daha uygun olduğunu göstermektedir, şişme kinetiği ikinci derecedendir. PLH’nin öğütülmüş ve öğütülmemiş örnekleri için bulunan birinci ve Schott model maksimum şişme kapasiteleri (S_{d1} ve $S_{d,\text{sch}}$) ile deneysel olarak bulunan $S_{d,\text{den}}$ değerleri birbirlerine oldukça yakındır.

Weber-Morris parçacık içerisine difüzyon modeli (Şekil 23) incelendiğinde, PLH öğütülmüş örneğin difüzyon hız sabitinin (k_{dif}) öğütülmemiş örnekten daha büyük olduğu görülmüştür.

Fickian üstelinin (Şekil 22) öğütülmüş PLH örneği için ‘ $n \leq 0.5$ ’ olarak bulunması difüzyonun Fick tipi olduğunu göstermektedir. Bu durum durulma hızının difüzyon hızından daha büyük, şişmenin difüzyon kontrollü, denge şişme değerlerine kısa sürede

ulaşıldığını ve taşınım/difüzyon sürecinin zamanın kareköküyle orantılı olarak arttığını göstermektedir (Peppas and Franson, 1983; Ende and Peppas, 1997).

3.2.4 PLH Kompoziti ve Bileşenlerinin BET Yüzey Alanları ve Gözeneklilik (Porozite) Analizleri

PLH kompoziti ve tüm bileşenlerine ait BET yüzey alan ve gözeneklilik testleri yapılmıştır ve sonuçlar Çizelge 7’de sunulmuştur.

Çizelge 7 PLH ve bileşenlerine ait BET yüzey alanları ve gözeneklilik değerleri

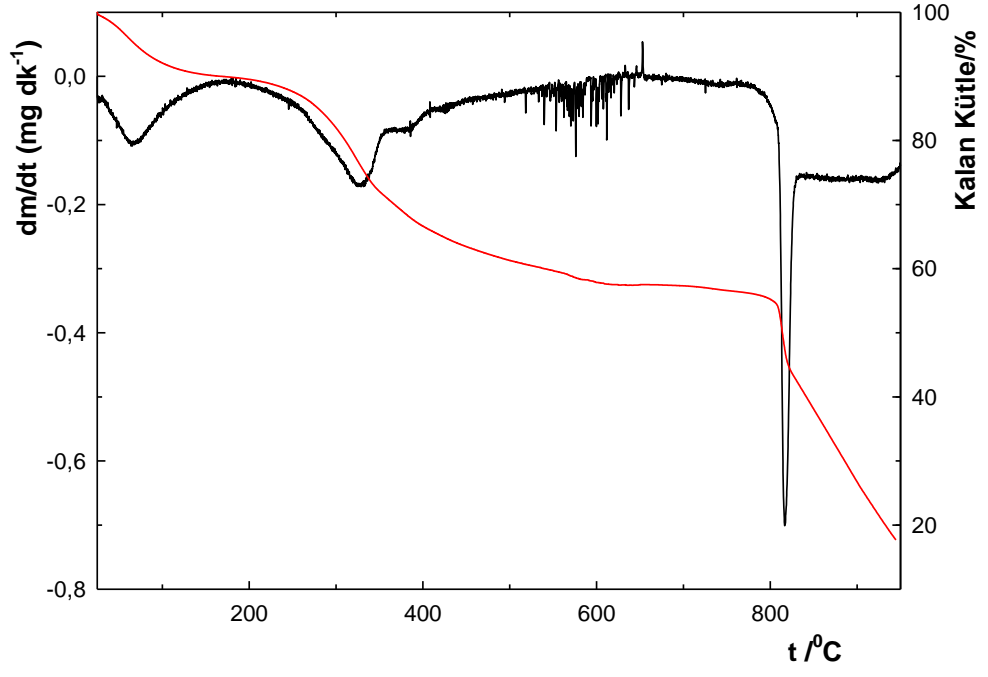
	<u>BET/m²g⁻¹</u>	<u>Gözenek hacmi/cm³g⁻¹</u>	<u>Gözenek yarıçapı/nm</u>
SL	8.2	0.01	3.0
Hap	24.1	0.09	3.8
PAAm	11.5	0.01	3.7
PLH	6.6	0.01	2.1

Çizelge 7’de görüldüğü gibi, saf Hap’ın hem BET alanı hem de gözenek hacmi değerleri diğer bileşenlerden ve PLH kompozitinden çok daha büyüktür. Bu durum PLH kompozitinde polimerik yapının baskın olduğunu ve Hap yüzeyinin PAAm ve SL tarafından kaplandığını göstermektedir.

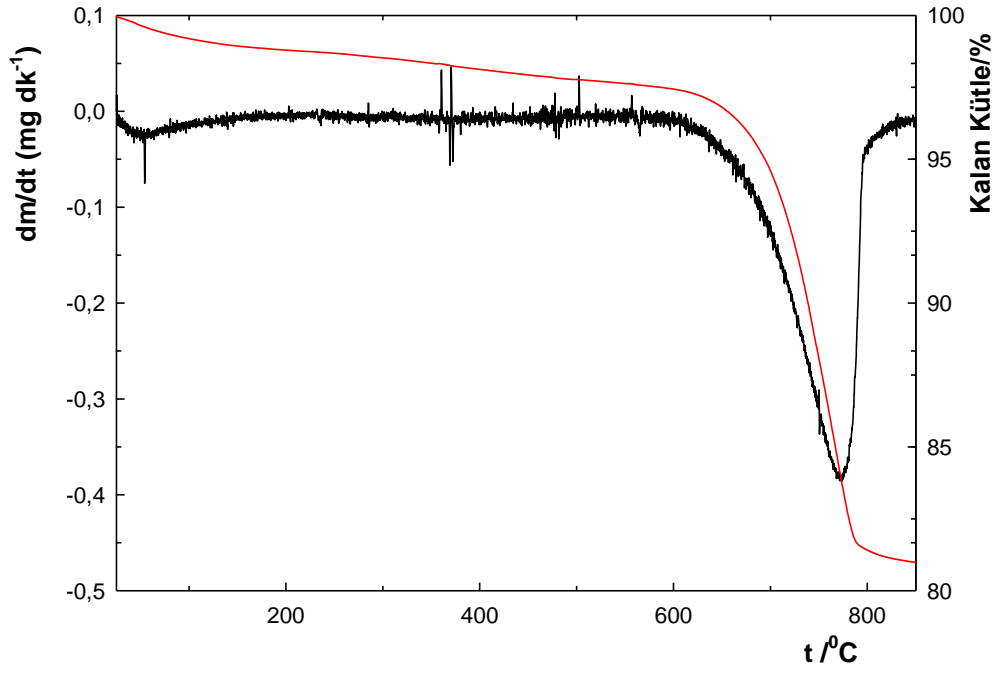
Kompozitteki gözenek yarıçapları ise saf Hap’a göre daha küçüktür. Tüm yapıların gözenek yarıçapları 2-50 nm aralığındadır ve IUPAC sınıflandırmasına göre bunlar mezo-gözenekli yapılar olarak adlandırılmaktadır (Yang, 2003).

3.2.5 PLH Kompoziti ve Bileşenlerinin TGA Analizleri

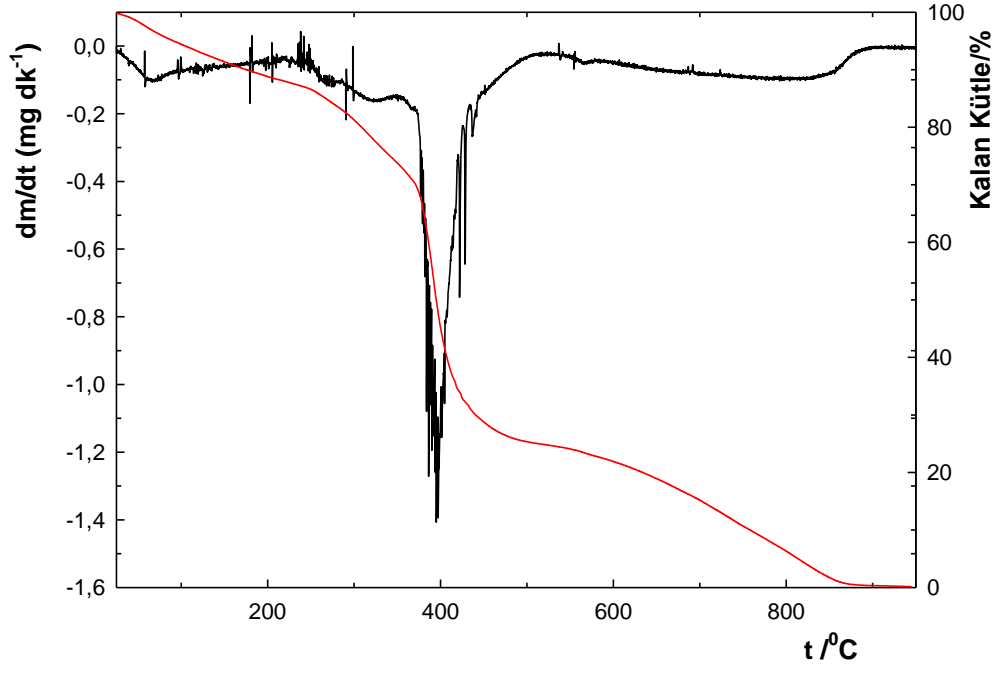
PLH kompoziti ve bileşenlerine ait termogram (TG) ve diferansiyel termogramlar (DTG) elde edilmiştir (Şekil 25-28) ve sıcaklıkla % kütle kaybı değişimi ve maksimum kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 8 ve 9).



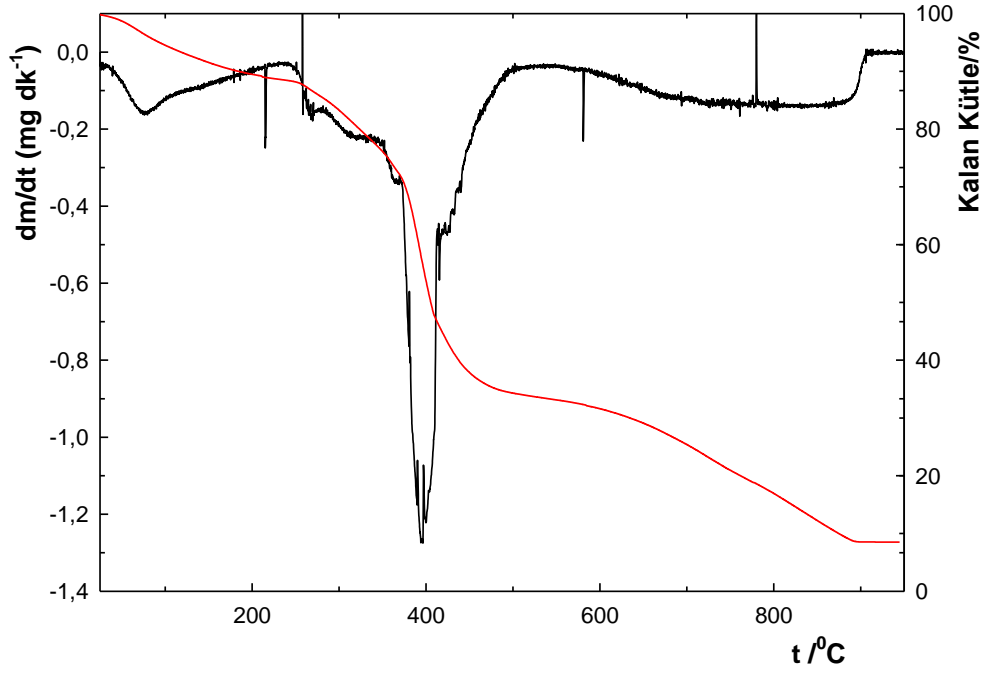
Şekil 25 SL için TG ve DTG grafikleri



Şekil 26 Hap için TG ve DTG grafikleri



Şekil 27 PAAm için TG ve DTG grafikleri



Şekil 28 PLH için TG ve DTG grafikleri

Çizelge 8 Kompozit ve bileşenlerinin DTG spektrumlarında maksimum kütle kaybı (pik) gözlenen sıcaklık aralıklarındaki % kütle kayıpları

	% Kütle kaybı (DTG spektrumunda pik gözlenen sıcaklık aralığı / ⁰ C)					*Toplam
Hap	1.2 (25-200)	1.4 (200-600)	16.6 (600-900)			19.2
PAAm	11.0 (25-200)	7.5 (200-300)	36.2 (300-400)	23.2 (400-600)	21.6 (600-900)	99.5
S-Lignin	14.4 (25-200)	22.9 (200-400)	8.9 (400-600)	31.1 (600-900)		77.3
PLH	10.3 (25-200)	6.2 (200-300)	45.4 (300-450)	6.3 (450-600)	23.1 (600-900)	91.3

*25–900 ⁰C sıcaklık aralığındaki toplam % kütle kaybı

Çizelge 9 Kompozit ve bileşenlerinin DTG spektrumlarında görülen maksimum kütle kaybı ve %50 kütle kaybının (yarı ömür) gözlendiği sıcaklıklar

Materyal	t ₁ ⁰ C	t ₂ ⁰ C	t ₃ ⁰ C	t ₄ ⁰ C	¹ Toplam	² t _{1/2} ⁰ C
Hap	54	772	-	-	19.2	-
PAAm	58	270	395	-	99.5	395
S-Lignin	65	325	576	817	77.3	816
PLH	80	215	394	581	91.3	408 (392) ³

¹Toplam % kütle kaybı (25-900 ⁰C), ²Yarı ömür sıcaklığı, ³PLH yapısındaki Hap kütlesi çıkarıldıktan sonra kalan 'PAAm+L' için bulunan yarı ömür sıcaklığı

Yukarıdaki TG ve DTG grafikleri ve çizelgeler kaynakçalardaki bilgiler kapsamında değerlendirilerek aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

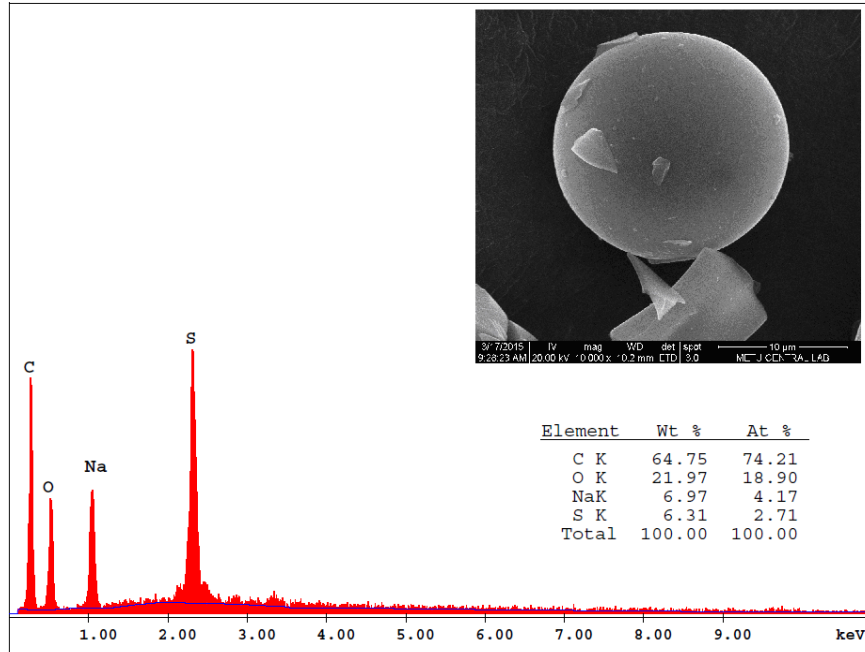
1. Hap ile ilgili TG ve DTG grafikleri ile çizelgeler birlikte incelendiğinde toplam kütle kaybının %19.2 (25-900⁰C) olduğu görülmektedir. Hap, 25-200⁰C aralığında %1.2, 200-600 ⁰C aralığında %1.4 ve 600-900⁰C aralığında %16.6 kütle kaybını göstermektedir. DTG eğrileri 2 maksimum kütle kaybı sıcaklığı göstermiştir (54 ve 772⁰C). Hap, önceki araştırmalarda da (Ashok ve Ark., 2003; Ulusoy ve Baybaş, 2012) tartışıldığı gibi önce 25-200⁰C'de yüzeye adsorplanmış suyun buharlaşması, yüksek sıcaklıklarda ise Hap kafes yapısına adsorplanmış suyun buharlaşması sonucu olarak kütle kayıplarına uğramaktadır. Saf Ca-Hap ile yapılan çalışmalar 900 ⁰C sıcaklığa kadar kütle değişiminin %1-3 aralığında olduğunu göstermişken (Liao ve ark., 1999) bu çalışmada gözlenen 600-900⁰C aralığındaki %16.6 kütle kaybı kullanılan Hap yapısının Ca-Hap dışındaki safsızlıkların (Şenol, 2013) bozunması ile açıklanmıştır.
2. PAAm ile ilgili eğriler ve çizelge değerleri, toplamı %99.5 olan kütle kayıplarının görüldüğü 5 sıcaklık aralığını göstermektedir; %11.0 kütle kaybının gözlendiği 25–200⁰C (t_{maks}=58 ⁰C), %7.5 kütle kaybının gözlendiği 200–300⁰C (t_{maks}=270⁰C), %36.2 kütle kaybının gözlendiği 300–400⁰C (t_{maks}=395⁰C), %23.2 kütle kaybının gözlendiği 400–600⁰C (t_{maks}=596⁰C) ve %21.6 kütle kaybının gözlendiği 600–900⁰C (t_{maks}=796⁰C). PAAm ile ilgili ısıl bozunma araştırmalarına göre ilk kütle kayıpları

su kaybı, ikinci bozunma aralığındaki kayıplar PAAM'nin bozunmasıyla oluşan amonyak çıkışı, üçüncü aralıktaki kayıplar yapıda kalan amid grupları ve halkasal amid yapılarının sıvılaşması (kondenzasyonu) sonucu oluşan kompleks bozunma süreci, daha yüksek sıcaklıklardaki kayıplar ise glutaramid ve benzeri düşük mol kütleli bileşiklerin oluşumuna bağlı yapısal dönüşümler ile ilgilidir (Shi, 2000; Nair ve Arkadaşları, 2005; Van Dyke ve Kasperski 1993). TGA ve FTIR analizleri sonucu poliakrilamidin ısıl bozunması için üç basamaklı bir mekanizma önermişlerdir. Birinci basamak (220–340⁰C) boyunca, bozunmadan kalan polimer zincirleriyle asılı amid gruplarında meydana gelen çok sayıda tepkime sonucu, amonyak, su ve karbondioksit oluşumuyla ilgilidir. Nitril bileşikleri ve imidlerin oluşumu sonucu karbondioksit ve suyun açığa çıkmasıyla ifade edilen ikinci aşama (340–440⁰C) boyunca ana zincir kırılması meydana gelir. Son basamak (440–600⁰C) ise polimerin karbonizasyonudur. PAAM'nin yarı ömür sıcaklığı 395⁰C olarak gözlenmiştir.

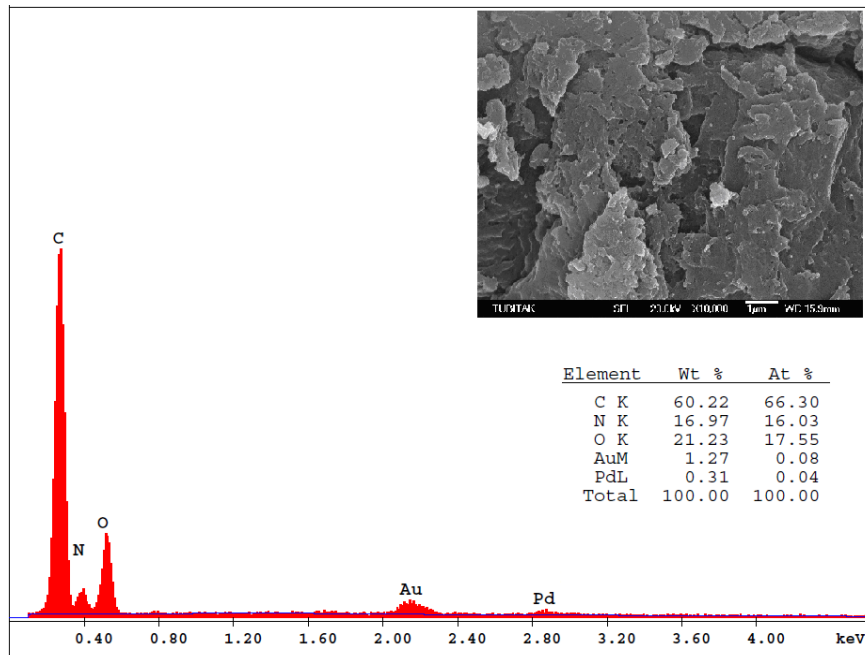
3. 'SL' ile ilgili grafik ve çizelge değerleri toplamı %77.3 olan maksimum kütle kayıplarının görüldüğü 4 sıcaklık aralığını göstermektedir; %14.4 kütle kaybının gözlemlendiği 25–200 ⁰C (t_{maks}=65 ⁰C), %22.9 kütle kaybının gözlemlendiği 200–400 ⁰C (t_{maks}=325 ⁰C), %8.9 kütle kaybının gözlemlendiği 400–600 ⁰C (t_{maks}=576 ⁰C) ve %31.1 kütle kaybının gözlemlendiği 600–900 ⁰C (t_{maks}=817 ⁰C). 25-200 ⁰C aralığında adsorbe edilmiş suyun buharlaşması ile ilk kütle kaybı gözlemlenmiştir. Ligninin sulfonil grupları yanı sıra yüksek oranda C, H ve O içeren organik yapıda olması (aromatik, karbonil ve hidroksil gruplar içermesi), bu yapının geniş bir sıcaklık aralığında (100-900 ⁰C) ısıl bozunmalara uğradığını göstermektedir. Bu bozunmalar dekarboksilasyon ve desülfürizasyon (Khudoshin ve ark., 2011) yanı sıra yapısal C içeriğinin uçucu CO ve/veya CO₂'e oksidasyonu ile açıklanmıştır (Yang ve Ark., 2007).
4. PLH için maksimum kütle kayıpları %10.3 (25–200 ⁰C), %6.2 (200–300 ⁰C), %45.4 (300–450 ⁰C), %6.3 (450–600 ⁰C) ve %23.1 (600–900 ⁰C) olmak üzere toplam %91.3 olarak hesaplanmıştır. Bunlarla ilgili DTG maksimumları ise 80, 215, 394, 581 ve 770 ⁰C olarak gözlenmiştir. PAAM'dan farklı olarak, PLH'da gözlenen 581 ve 770 ⁰C' de gözlenen maksimumların; kompoziti oluşturan S-Lignin (576 ⁰C) ve Hap (772 ⁰C) için gözlenen ısıl bozunma süreçlerinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

3.2.6 PLH ve Bileşenlerinin SEM Görüntüleri

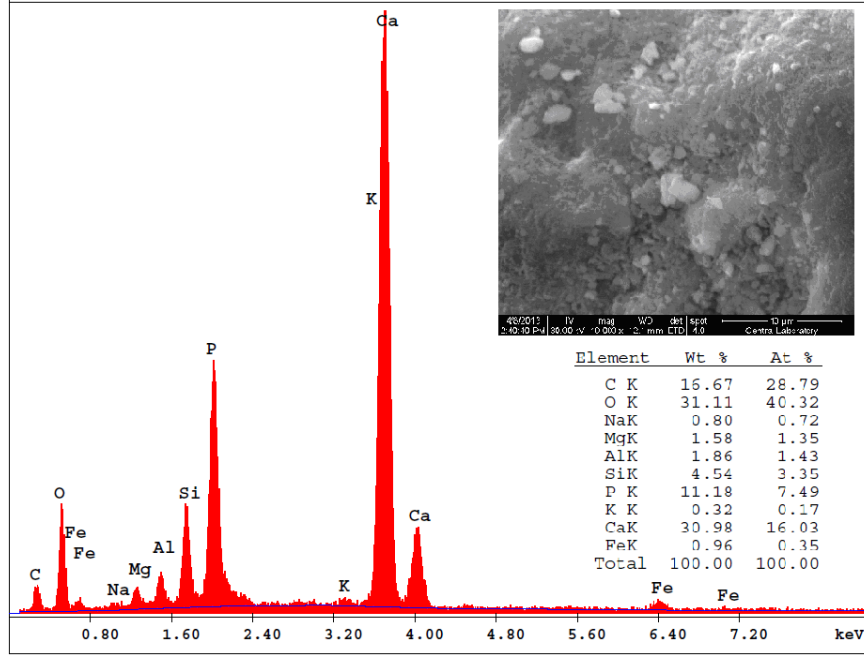
PLH kompoziti ile tüm bileşenlerine ait ve PLH'a Th⁴⁺ adsorblanmış yapısının SEM görüntüleri ve EDX ölçümleri Şekil 29-32'de verilmiştir.



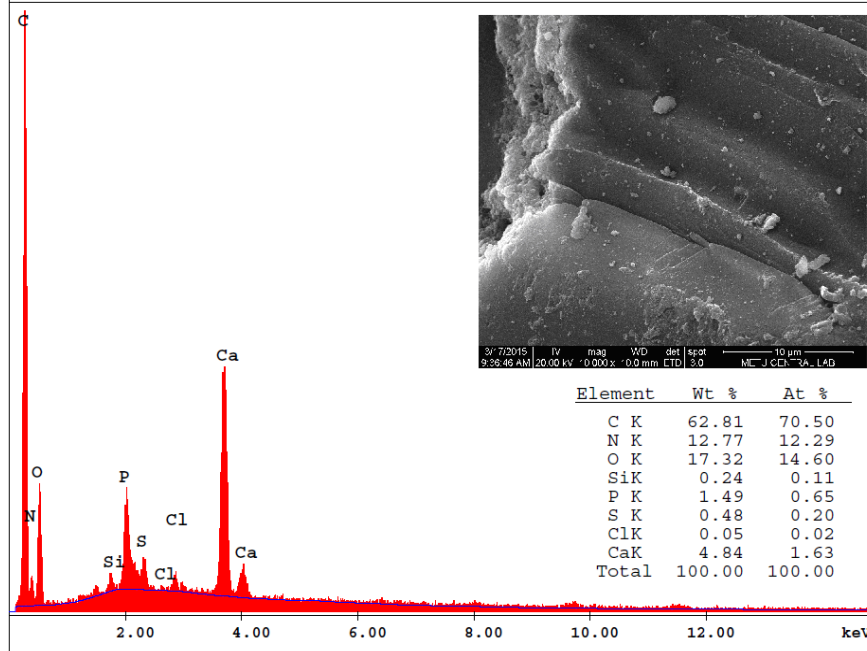
Şekil 29 Lignin bileşeninin SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve yarı-nicel olarak ölçülen % olarak elemental bileşimleri



Şekil 30 PAAm bileşeninin SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve yarı-nicel olarak ölçülen % olarak elemental bileşimleri



Şekil 31 Hap bileşenin SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve yarı-nicel olarak ölçülen % olarak elemental bileşimleri



Şekil 32 PLH kompozitinin SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve yarı-nicel olarak ölçülen % olarak elemental bileşimleri

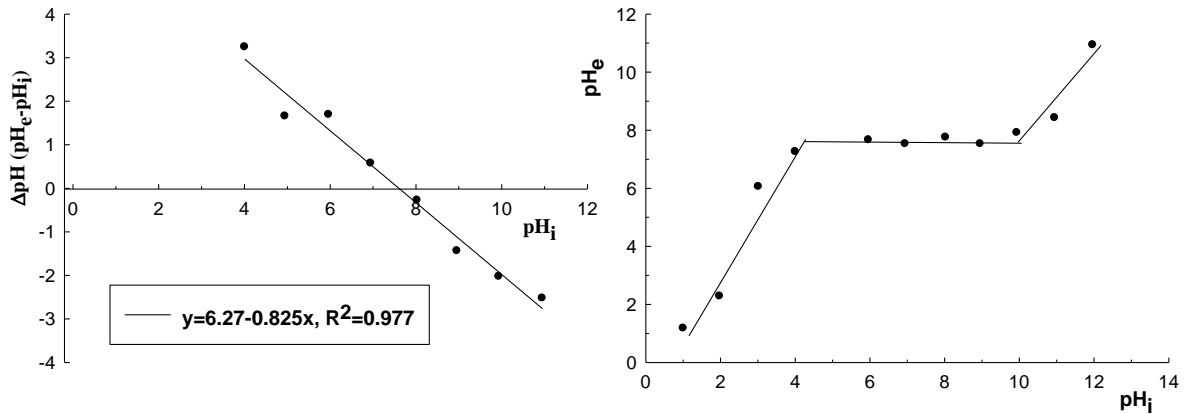
Lignin molekül yığını küresel bir görüntüye sahipken, Hap mineral yığını tomurcuk görünlü, PAAM ve PLH amorf morfolojiye sahiptir. PLH'nin SEM görünümünde yer alan Hap kristalleri PLH içinde farklı bir faz olarak görülmektedir.

Hap'a ait EDX analizleri, yapının majör elementler olarak (%E>%1) Ca, O, C, P, Si, Al ve Mg, minör elementler olarak (%E<%1) Fe, Na ve K içerdiğini göstermektedir. PAAM'nin EDX sonuçları bu yapının beklenildiği gibi C, O ve N'den oluştuğunu, SL'nin (Sülfolignin) ise C, O ve Na'a ek olarak S içerdiğini göstermiştir.

PLH'ait EDX spektrumunda özellikle polimere ait C, N ve O pikleri ile birlikte Hap yapısından kaynaklanan P, Si ve Ca piklerinin de görülmesi Hap'ın kompozit bileşimine katıldığının göstergesidir.

3.2.7 Sıfır Yük Noktası

Sıfır yük noktası tayininde, PLH adsorbanının yüzey yükünün sıfır olduğu çözelti pH değeri saptanmıştır. Bunun için, PLH adsorbanı; 0.1 M KNO₃ içeren, farklı başlangıç pH_i değerine sahip çözeltilerde 24 saat bekletilmiş ve denge pH_d değerleri ölçülmüştür, ΔpH (ΔpH=pH_e-pH_i) değerleri hesaplanarak ΔpH - pH_i grafikleri çizilmiştir (Şekil 33). Grafiklerde, doğruların X eksenini kestiği nokta SYN noktası olarak alınmıştır (Simiciklas ve ark., 2000, Cerovich ve Ark., 2007). pH_i-pH_e profili PLH'nin pH=4-10 aralığında tampon özellik gösterdiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 33 PLH'in sıfır yük noktası tayini

7.6 olarak bulunan PLH kompozitinin sıfır yük noktasının nötr pH değerine çok yakın olduğu görülmüştür. Adsorbsiyon mekanizmaları ortamın yük dengesinden etkileneceği için bu değer bilinmesi önem taşımaktadır. SYN noktasının üzerinde çalışılan pH'larda PLH yüzey yükü negatif, altındaki noktalarda ise pozitifdir. Bu durum pH>SYN çözeltilerinde pozitif yüklü metal iyonlarının baskın olarak kompleks

oluşturma, $\text{pH} < \text{SYN}$ çözeltilerinde ise iyon değişimi ile adsorplanacağını ifade etmektedir.

3.3 PLH'nin Th⁴⁺ için Adsorban Özellikleri

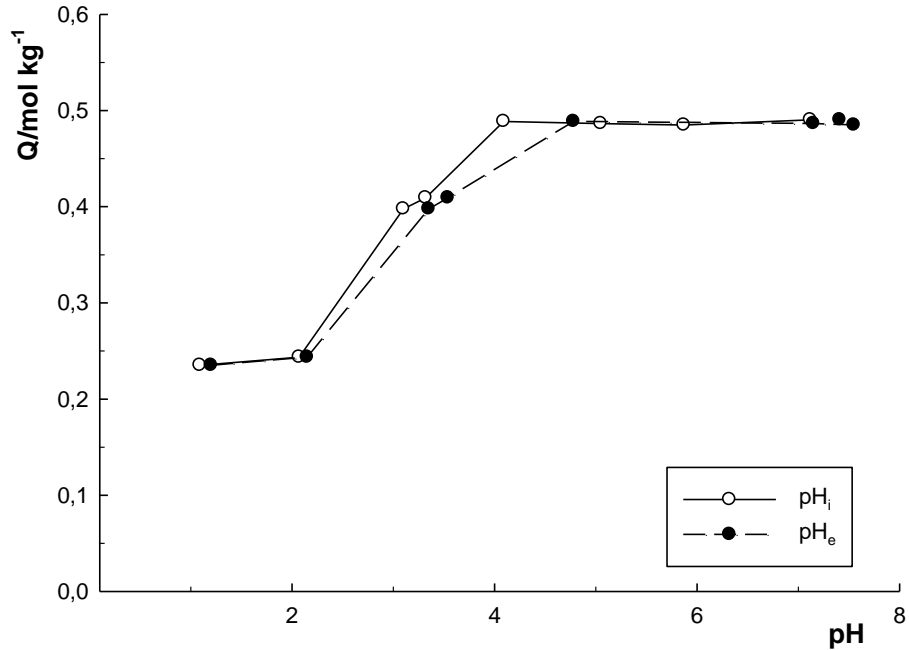
Bu bölümde PLH kompozitine Th⁴⁺ adsorpsiyonunun, pH, derişim, zaman, sıcaklık, kütle ve ortam iyonik şiddetinin etkisi incelenmiş ve tartışılmıştır. Bunlara ek olarak, adsorbanın tekrar kullanılabilirliği ve Th⁴⁺ için seçiciliği sunulmuştur.

3.3.1 Th⁴⁺ Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi

Başlangıç (pH_i) aralığı 1-7 olan sabit derişimde Th⁴⁺ (4.31x10⁻³ mol L⁻¹) içeren çözeltilerden adsorplanan Th⁴⁺ miktarının pH_i ve denge pH (pH_e) ile değişimi incelenmiş (Çizelge 10) ve bu değişim Şekil 34 gösterilmiştir.

Çizelge 10 PLH'a Th⁴⁺ adsorpsiyonunun pH ile değişimi

pH _i	pH _d	Q/mol kg ⁻¹
1.09	1.20	0.24
2.07	2.15	0.24
3.10	3.35	0.40
3.32	3.54	0.41
4.09	4.78	0.49
5.05	3.30	0.49
5.87	6.78	0.48
7.12	7.41	0.49



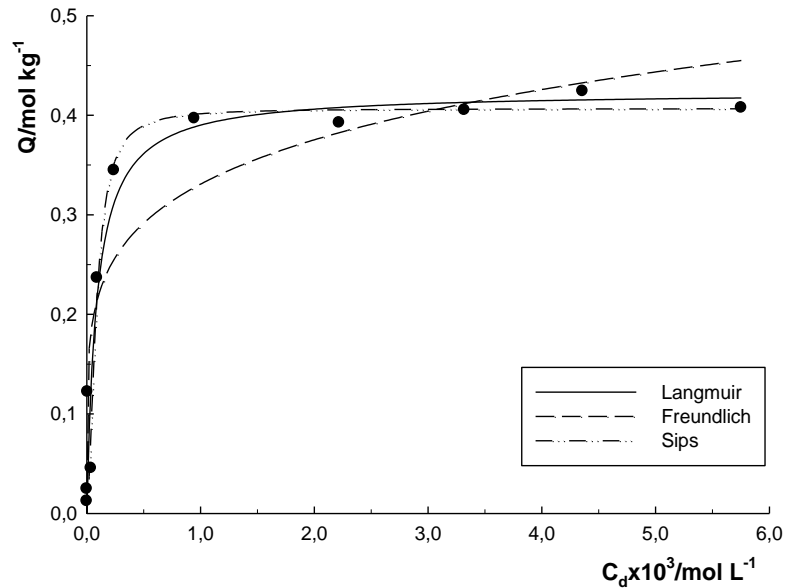
Şekil 34 PLH-Th⁴⁺ adsorpsiyonunun pH ile değişimi

Şekil ve sayısal değerler incelendiğinde, Th^{4+} adsorpsiyonunun pH=4'e kadar artan pH ile arttığı ve sonrasında değişmediği görülmektedir. Denge pH değerleri ile başlangıç pH değerleri yaklaşık aynı niceliktedir.

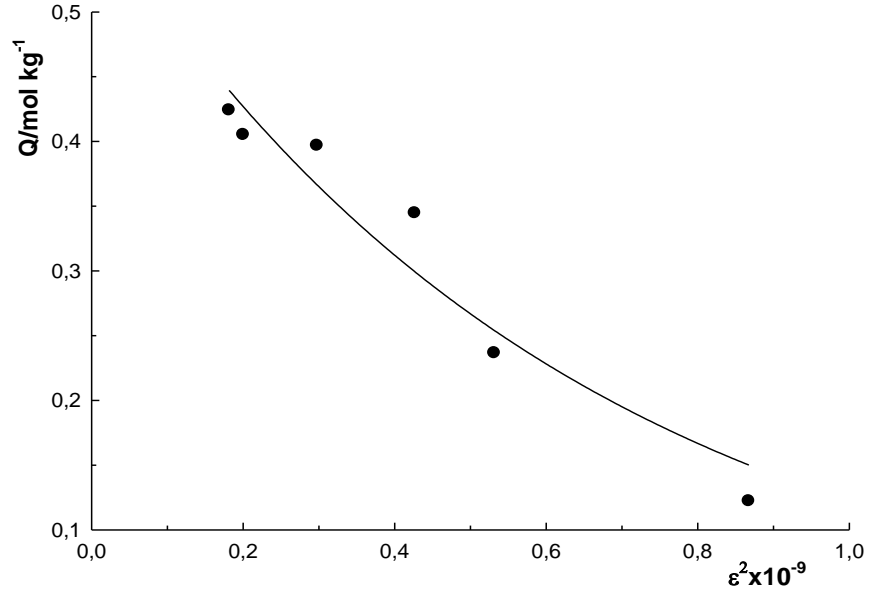
Artan pH'nin adsorpsiyon kapasitesindeki artış Th^{4+} iyonlarının sulu çözeltilerdeki kimyasal davranışı ile açıklanabilir. Toryum sulu çözeltilerde daima +4 değerliklidir ve 4 değerlikli katyonların en büyüğüdür. Bu nedenle de hidrolizi zordur. pH'si 3'ten küçük sulu çözeltilerde Th^{4+} iyonu baskın olup, pH>3 olduğu durumlarda genel formülü $(\text{Th}_x(\text{OH})_y)^{(4x-y)+}$ olan, $(\text{ThOH})^{3+}$, $(\text{Th}(\text{OH})_3)^+$ ve $(\text{Th}(\text{OH})_2)^{2+}$ gibi tek çekirdekli (mononükleer) veya $(\text{Th}_2(\text{OH})_2)^{6+}$ gibi polinükleer-polimerik hidroliz ürünleri oluşur. Bu türlerin Th^{4+} hidroliziyle oluşum miktarı Th^{4+} derişimine bağlıdır ve pH arttıkça hızla artar (Ekberg ve Ark., 2000). pH= 1-4 aralığında, ortamda bulunan en olası iyon Th^{4+} 'dir.

3.3.2 Th^{4+} Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi

PLH adsorbanına, farklı derişimlerdeki Th^{4+} adsorpsiyonunda, Th^{4+} için denge derişimleri ve buradan deneysel izotermelerin oluşturulması için, adsorplanan madde miktarları (Q) hesaplanmıştır. Langmuir, Freundlich, Sips ve DR modellerinin uygulanabilmesi için $Q - C_d$ ve $Q - \varepsilon^2$ izotermi oluşturulmuştur (Şekil 35 ve 36). Elde edilen izotermelerin ilgilenilen modellere uyumundan türetilen parametreler Çizelge 11'de görülmektedir.



Şekil 35 PLH'a Th^{4+} adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunun Langmuir Freundlich ve Sips modellerine uyumu



Şekil 36 PLH'a Th⁴⁺ adsorpsiyonunun DR modeline uyumu

Çizelge 11 PLH'a Th⁴⁺ adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, DR ve Sips modellerine uyumundan türetilen parametreler

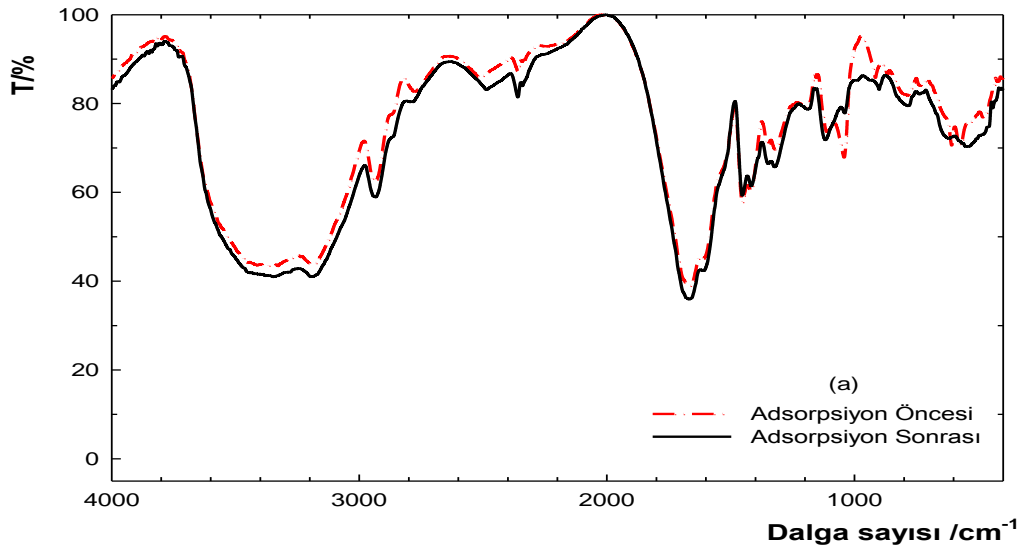
<u>Langmuir</u>	
$X_L/\text{mol kg}^{-1}$	0.42
K_L/Lmol^{-1}	11600
R^{2*}	0.940
<u>Freundlich</u>	
X_F	1.16
β	0.18
R^{2*}	0.880
<u>Dubinin-Radushkevich</u>	
X_{DR}	0.58
$K_{DR} \times 10^9$	1.56
R^{2*}	0.933
<u>Sips</u>	
X_S	0.40
β	1.75
R^{2*}	0.944

*İstatistiksel olarak anlamlı korelasyon ($p < 0.05$).

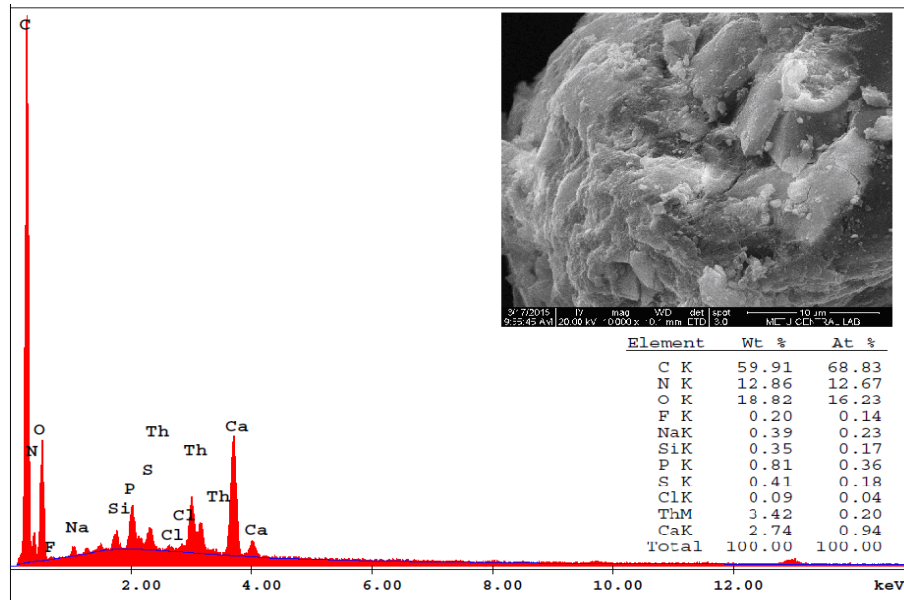
Oluşturulan $Q - C_d$ grafiklerinden tüm izotermelerin L veya H tipine (Giles sınıflandırması) uyduğu görülmüştür ve bu durum PLH'ın Th⁴⁺ya karşı yüksek ilgisinin olduğunu göstermiştir. İzotermelerin adsorpsiyon modellerine uyumundan elde edilen regresyon katsayılarına uygulanan t-testleri izotermelerin ilgilenilen modellere uyumlu olduğunu göstermiştir ($p < 0.05$). Birleştirilmiş Langmuir-Freundlich modeli olarak da bilinen Sips modeline göre izoterm düşük Th⁴⁺ derişimlerinde Freundlich, yüksek Th⁴⁺

derişimlerinde ise Langmuir tip izoterm modele uyar. Heterojen adsorban sistemler için geçerli olan bu model PLH için en yüksek uyuma sahip model olarak gözlenmiştir.

PLH'ye Th^{4+} (4.31×10^{-3} mol L^{-1}) adsorpsiyonu sonucu elde edilen yapının FT-IR spektrumu ile saf PLH spektrumu Şekil 37'de karşılaştırılmıştır. Gözlenen pik deformasyonları ve pik şiddetlerindeki değişim Th^{4+} adsorpsiyonu ile ilgili kanıtlar olarak değerlendirilmiştir. SEM-EDX analiz sonuçları Th^{4+} adsorpsiyonunun gerçekleşmesiyle ilgili ek kanıtlardır (Şekil 38).



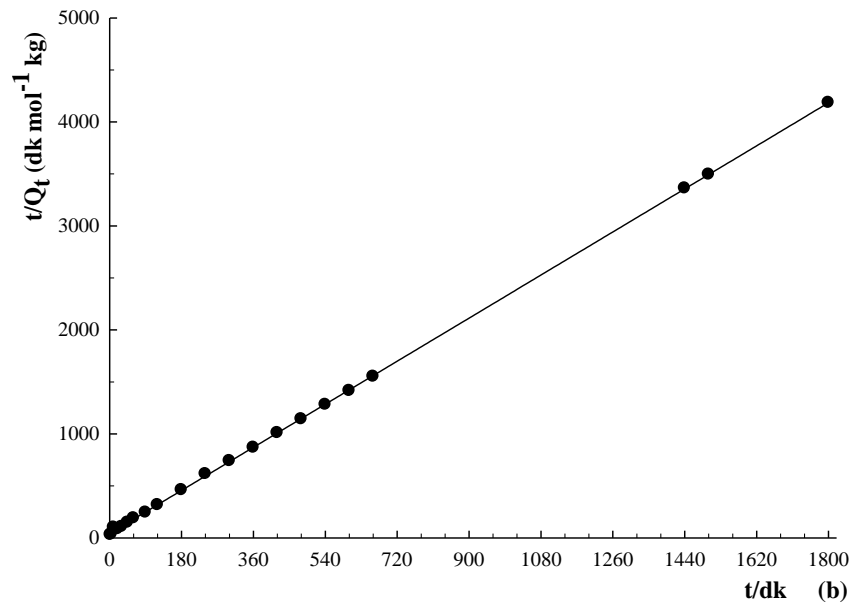
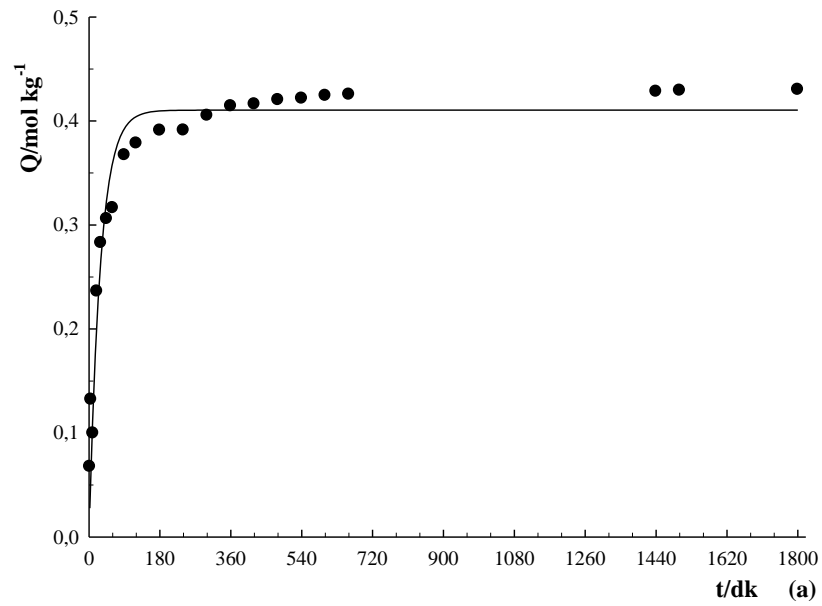
Şekil 37 PLH'nin saf hali ile Th^{4+} adsorplanmış halinin FT-IR spektrumları

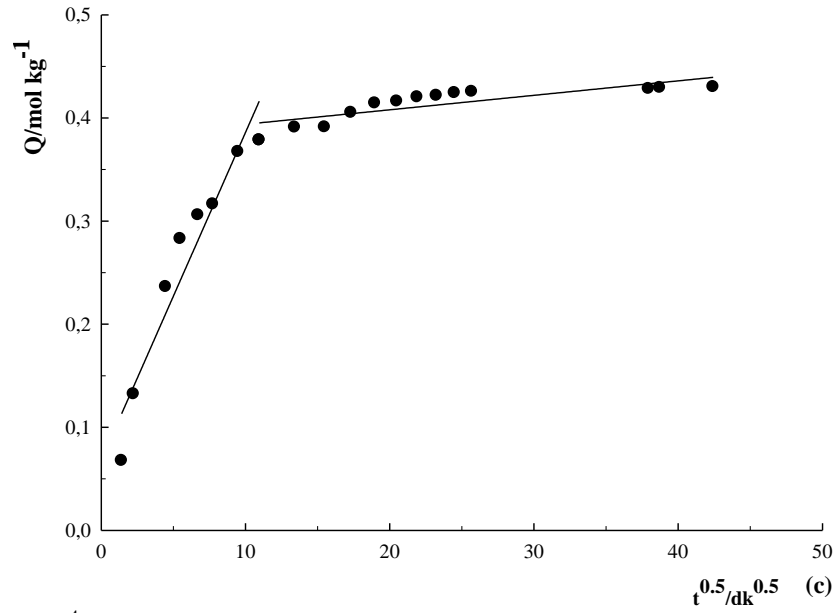


Şekil 38 PLH- Th^{4+} yapısının SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve yarı-nicel olarak ölçülen % olarak elementel bileşimleri.

3.3.3 Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi (Kinetik)

PLH adsorbanına, sabit sıcaklık (298 K) ve derişimdeki Th^{4+} ($4.31 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) adsorpsiyonunun zamanla değişimi incelenmiştir. Th^{4+} için, belli aralıklarla alınan örneklerden, adsorplanan madde miktarları hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun kinetik değerlendirmesinde, sözde birinci derece, sözde ikinci derece ve Weber-Morris kinetik modelleri kullanılmıştır. Bu modellere ilişkin sırasıyla; ' $Q_t - t$ ', ' $t / Q_t - t$ ', ' $Q_t - t^{0.5}$ ' grafiği oluşturulmuştur (Şekil 39) ve bunların ilgili kinetik modellere uyumundan türetilen parametreler Çizelge 12'de gösterilmiştir.





Şekil 39 PLH'ye Th^{4+} adsorpsiyonunun (a) sözde birinci derece (Q_t-t), (b) sözde ikinci derece (t/Q_t-t) ve (c) parçacık içine difüzyon ($Q-t^{0.5}$) modellerine uyumu

Çizelge 12 PLH'a Th^{4+} adsorpsiyonunun sözde birinci ve sözde ikinci derece ve parçacık içerisine difüzyon modellerine uyumundan türetilen parametreler

<u>Sözde Birinci Derece</u>		<u>Sözde İkinci Derece</u>		<u>Weber-Morris</u>	
$k/\text{mol}^{-1} \text{kg dk}^{-1}$	0.035	$k/\text{mol}^{-1} \text{kg dk}^{-1}$	0.13	1. Yüzeğe taşınım-difüzyon	
$Q_k/\text{mol kg}^{-1}$	0.41	$Q_k/\text{mol kg}^{-1}$	0.43	$k_d \times 10^3/\text{mol kg}^{-1} \text{dk}^{0.5}$	31.8
$Q_d/\text{mol kg}^{-1}$	0.43	$Q_d/\text{mol kg}^{-1}$	0.43	R^2	0.924
$t_{1/2}/\text{dk}$	20	$t_{1/2}/\text{dk}$	19	2. Parçacık içine difüzyon	
R^2	0.948	$H/\text{mol}^{-1} \text{kg dk}^{-1}$	0.024	$k_i \times 10^3/\text{mol kg}^{-1} \text{dk}^{0.5}$	1.4
		R^2	0.999	R^2	0.687

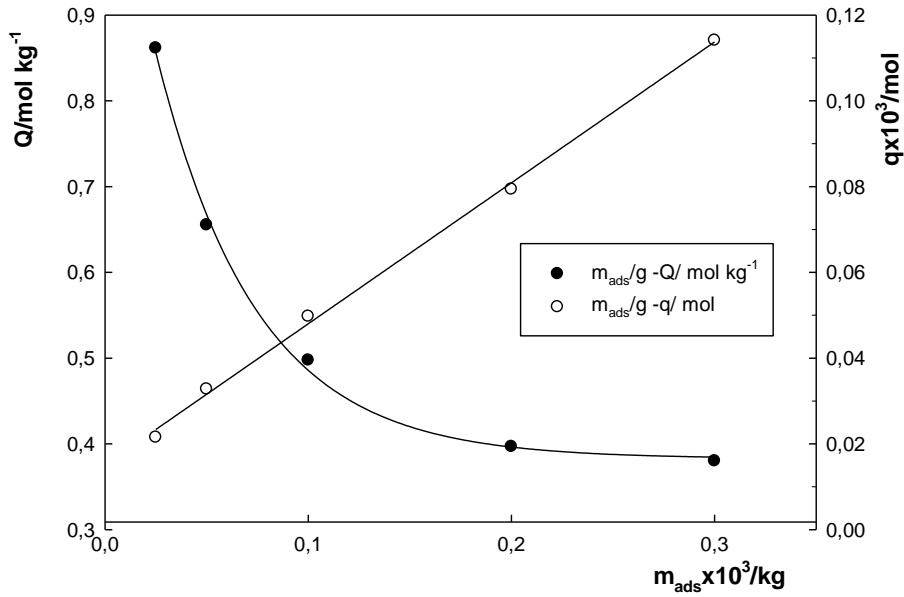
Th^{4+} adsorpsiyonu için regresyon katsayıları (R^2) incelendiğinde, sözde ikinci dereceden kinetikle ilgili değer $R^2 > 0.999$ olup, adsorpsiyonun diğer modellerden daha çok bu modele uyduğu görülmüştür. Deneysel olarak hesaplanan Q_d değeri ile modelden hesaplanan Q_k değerinin eşit çıkması da, bu modele uyumunun bir göstergesidir.

Weber-Morris modeline göre hesaplanan parçacık içerisine difüzyon hız sabitinin Th^{4+} için oldukça küçük bir değerde olduğu görülmüştür. Bu modelden Th^{4+} için elde edilen iki doğrusal bileşenden ilki, çözelti-adsorban ara yüzeyine taşınım ve adsorpsiyon, ikincisi ise parçacık içine difüzyonla ilgilidir (Smiciklas ve ark., 2006). Bu doğrusallardan elde edilen hız sabitlerinin $k_d \gg k_i$ sıralamasında olması adsorpsiyon

sürecinin yüzeye taşınım ve difüzyonla gerçekleştiğini göstermiştir. Adsorpsiyon iyon değişimi ve/veya kompleks oluşumu ile gerçekleşmektedir.

3.3.4 Th⁴⁺ Adsorpsiyonunun Adsorban Kütlesine Bağlı Değişimi

Th⁴⁺ adsorpsiyonunun sabit sıcaklıkta (298 K) ve sabit derişimde (Th⁴⁺:8.62x10⁻³ mol L⁻¹) adsorban kütlesi ile değişimi incelenmiş m_{ads} - Q (mol/kg)/q(mol) ilişkisi değerlendirilmiştir (Şekil 40).



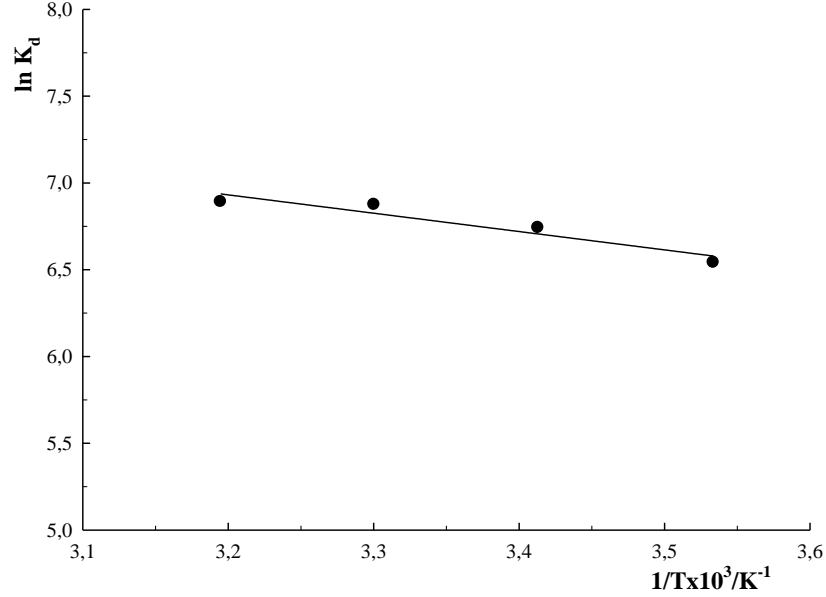
Şekil 40 PLH'de Th⁴⁺ adsorpsiyonunun kütle etkisi ile değişimi

Elde edilen şekil incelendiğinde adsorplanan miktarın (mol) artan kütleyle doğrusal olarak arttığı [$q=1.51 \times 10^{-5} + 0.33m$; $R^2=0.998$] ancak adsorpsiyon kapasitesinin (mol/kg) artan kütleyle quadratik-üstel olarak azaldığı [$Q=0.38+079m+20.3 \times 10^3 m^2$; $R^2=0.998$] görülmektedir. Doğrusal artışın bire bir olmayışı (eğim=0.33) ve kapasitenin bunun sonucu olarak üstel azalması adsorpsiyonun kütle artışı ile azaldığını kanıtlamaktadır. Bu durum adsorban parçacıklarının birbirleri için kütle transferinde engelleyici davranışı ile açıklanmıştır.

3.3.5 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimi (Termodinamik)

PLH'nin sabit derişimde Th⁴⁺ (4.31x10⁻³ mol L⁻¹) adsorpsiyonundan elde edilen sonuçlar Şekil 41'de türetilen termodinamik nicelikler ise Çizelge 13'de sunulmuştur.

Çizelge enerjetik bir nicelik olan ve DR izoterm modelinden türetilen E_{DR} değerini içermektedir.



Şekil 41 PLH’de Th^{4+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu

Çizelge 13 PLH’a Th^{4+} adsorpsiyonu ile ilgili Van’t Hoff ve DR denkliklerinden türetilen termodinamik parametreler

Van’t Hoff				DR	
$\Delta H/kJ mol^{-1}$	$\Delta S/J mol^{-1}$	$\Delta G/ kJ mol^{-1}$	R^{2*}	$E_{DR}/ kJ mol^{-1}$	R^{2*}
8.79	85.72	-16.76	0.909	17.9	0.933

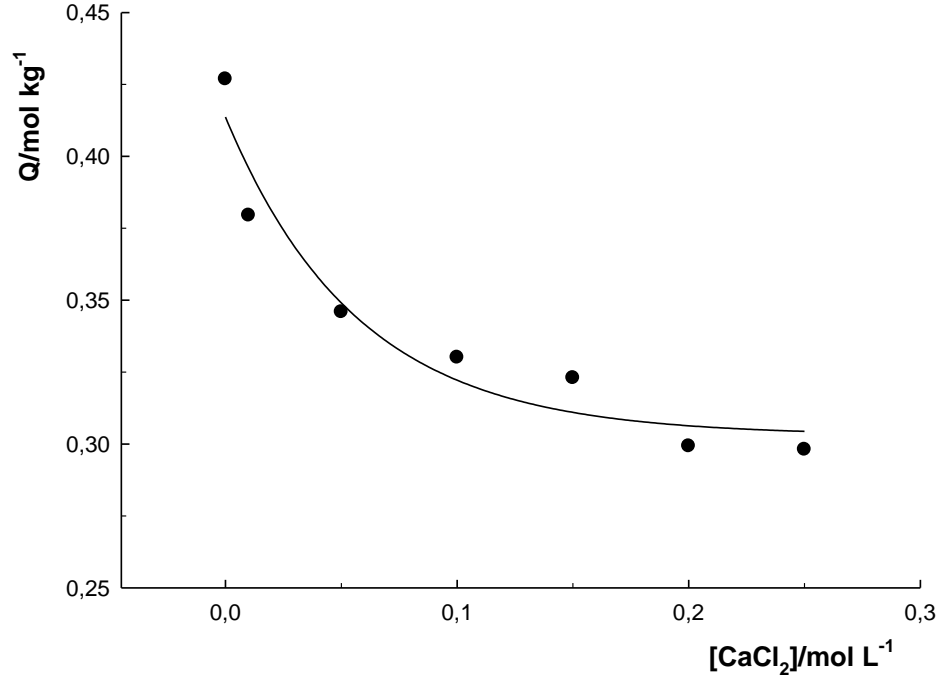
Elde edilen sonuçlara göre, adsorpsiyon endotermik ($\Delta H > 0$) ve artan entropi ($\Delta S > 0$) özellikte olup, beklenildiği gibi istemli ve kendiliğinden gerçekleşmektedir ($\Delta G < 0$) (Atun ve ark., 1998; Şimşek, 2007).

DR modeline göre, serbest enerji (E_{DR}) değerinin $20 kJ mol^{-1}$ değerinin altında olması adsorpsiyonun elektrostatik kuvvetlere bağlı olarak iyon değişimi ve/veya kompleks oluşumu ile gerçekleştiğini kanıtlamaktadır (Krishna ve ark., 2000 ve Cestari ve ark., 2006).

3.3.6 Th^{4+} Adsorpsiyonuna İyonik Şiddet Etkisi

PLH’ye Th^{4+} adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi, $0.01 - 0.25 mol L^{-1}$ aralığında altı farklı derişimde $CaCl_2$ içeren $4.31 \times 10^{-3} mol L^{-1} Th^{4+}$ çözeltisinden Th^{4+} adsorpsiyonu ölçülerek incelenmiştir. Bulunan sonuçlar Th^{4+} adsorpsiyonunun artan

CaCl₂ derişimi ile orantılı olarak üstel azaldığını göstermiştir (Şekil 42). CaCl₂'nin bulunmadığı ortamda adsorplanan miktar 0.43 mol kg⁻¹ iken bu miktar CaCl₂ derişimine bağılı olarak 0.38-0.30 mol kg⁻¹ aralığında azalmıştır ($Q_{ort} \pm SS=0.33 \pm 0.03$ mol kg⁻¹, n=6).



Şekil 42 Th⁴⁺'nın PLH yüzeyine adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimi

3.3.7 Tekrar Kullanılabilirlik (Rejenerasyon)

Th⁴⁺ adsorpsiyonunda, PLH adsorbanının tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Th⁴⁺ için, 5 kullanım sonrasında adsorplanan madde miktarları hesaplanmıştır (Çizelge 14).

Çizelge 14 4.31x10⁻³ mol L⁻¹ (1000 ppm) Th⁴⁺ çözeltisinden adsorplanan Th'un 0.25 mol L⁻¹ HCl ile geri kazanıldığı PLH'nin tekrar kullanılabilirlik özellikleri

Kullanım no	Adsorpsiyon Miktarı	
	mol kg ⁻¹	%
I.	0.34	78.1
II.	0.064	15.0
III.	0.058	13.5
IV.	0.049	11.5
V.	0.067	15.6

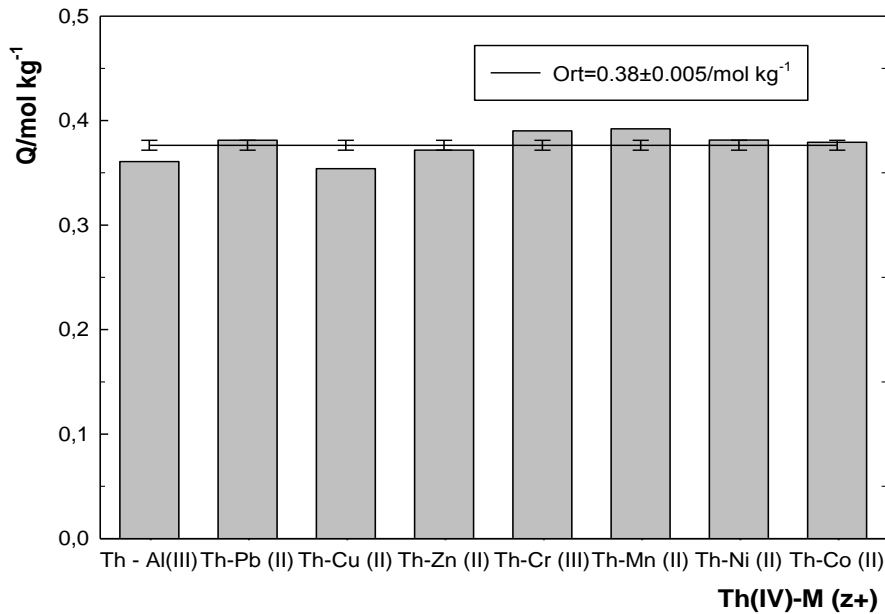
Sonuçlara göre, PLH'in adsorpladığı Th⁴⁺ miktarı artan kullanım sayısı ile birlikte anlamlı bir şekilde azalmaktadır. PLH'a adsorplanan Th⁴⁺ miktarı ilk kullanımda %78.1 iken, bu değer 5. kullanımda %15.6'ya düştüğü görülmüştür.

3.3.8 PLH Adsorbanının Th⁴⁺ Seçiciliği

PLH adsorbanına Th⁴⁺ iyonunun adsorpsiyonu üzerine ortamda bulunabilecek bazı metallerin etkisi incelenmiştir. Bu metaller Al³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ ve Pb²⁺ olarak seçilmiştir. PLH adsorbanının, ortamda eş molarlarda bulunan diğer metallerin (M^{Z+}) yanında Th⁴⁺'ya seçiciliği, adsorplanan Th⁴⁺ miktarları ve % adsorpsiyon bulunarak test edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 15' de verilmiştir. Şekil 43, diğer metal iyonlarının varlığında Th⁴⁺ adsorpsiyonunun değişimini göstermektedir.

Çizelge 15 4.31x10⁻³ mol L⁻¹ (1000 ppm) Th⁴⁺ çözeltisinden ve aynı derişimde Th⁴⁺ yanında M^{Z+} varlığında Th⁴⁺ adsorpsiyonu

	Q/ mol kg ⁻¹	%Ads
Th ⁴⁺	0.39	90.2
Th ⁴⁺ + Al ³⁺	0.36	83.7
Th ⁴⁺ + Cu ²⁺	0.35	82.1
Th ⁴⁺ + Zn ²⁺	0.37	86.3
Th ⁴⁺ + Cr ³⁺	0.39	90.5
Th ⁴⁺ + Mn ²⁺	0.39	90.9
Th ⁴⁺ + Ni ²⁺	0.38	88.5
Th ⁴⁺ + Co ²⁺	0.38	87.9
Th ⁴⁺ + Pb ²⁺	0.38	88.5
Ort±SH	0.38±0.005	

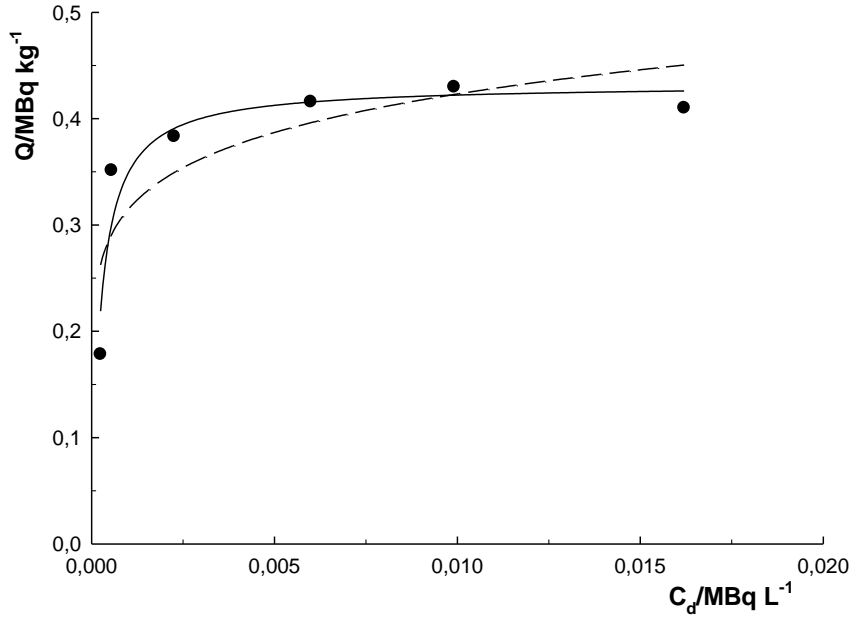


Şekil 43 Th⁴⁺'nın Th⁴⁺ ile eş molar derişimde diğer metal iyonları (M^{Z+}) varlığında adsorpsiyonu

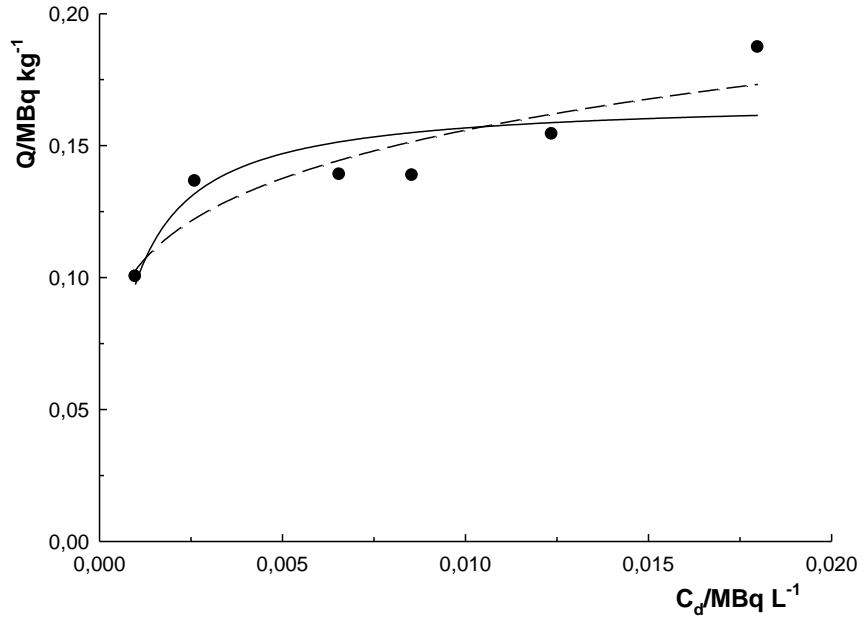
Sonuçlara göre, ortamda bulunan diğer metal iyonları Th^{4+} iyonunun adsorpsiyonunu etkilememektedir. Bu sonuç, PLH'nin Th^{4+} için seçici davrandığının kanıtıdır.

3.4 ^{232}Th ile Sürekli Dengedeki Radyoaktif Metal İzotopların Adsorpsiyonu

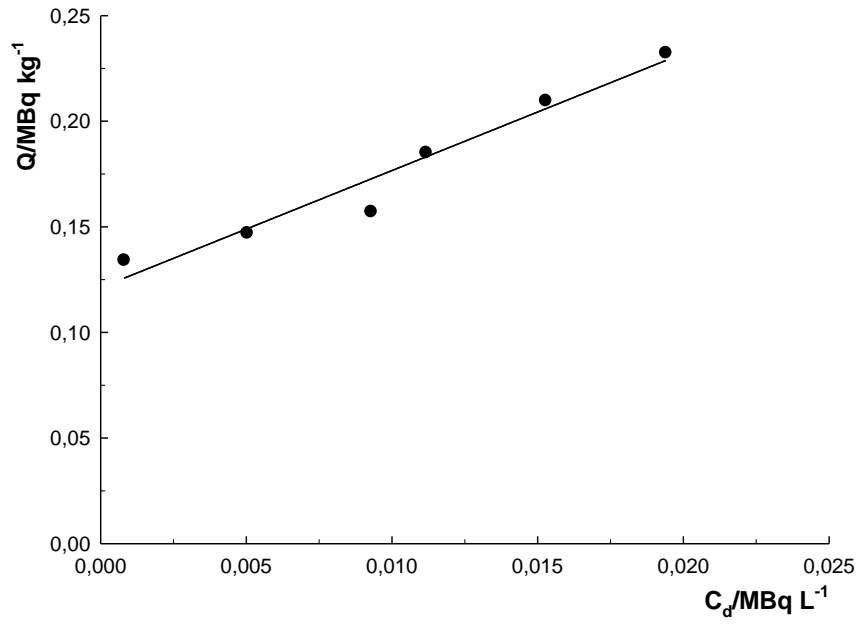
Th -232 ve bununla sürekli dengedeki ^{228}Ac , ^{212}Bi , ^{212}Pb ve ^{208}Tl radyoaktif izotopların adsorpsiyonu araştırılmış ve bulunan sonuçlar aktivite cinsinden Q ile denge derişimleri ilişkisi ile izotermeler olarak Şekil 44-48'de sunulmuştur. Çizelge 16 bu izotermelerin Langmuir ve Freundlich modellerden uyumunda türetilen parametreleri içermektedir.



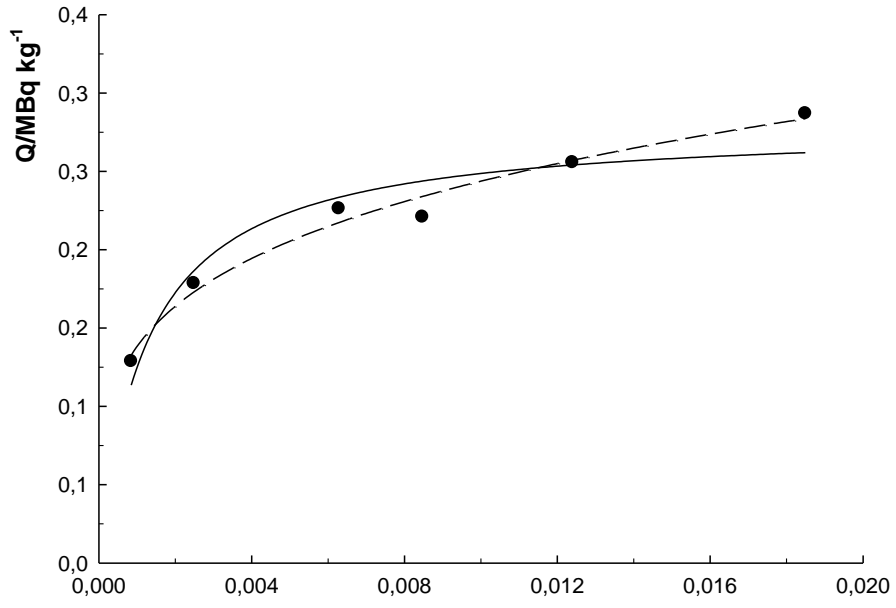
Şekil 44 ^{232}Th Adsorpsiyonu



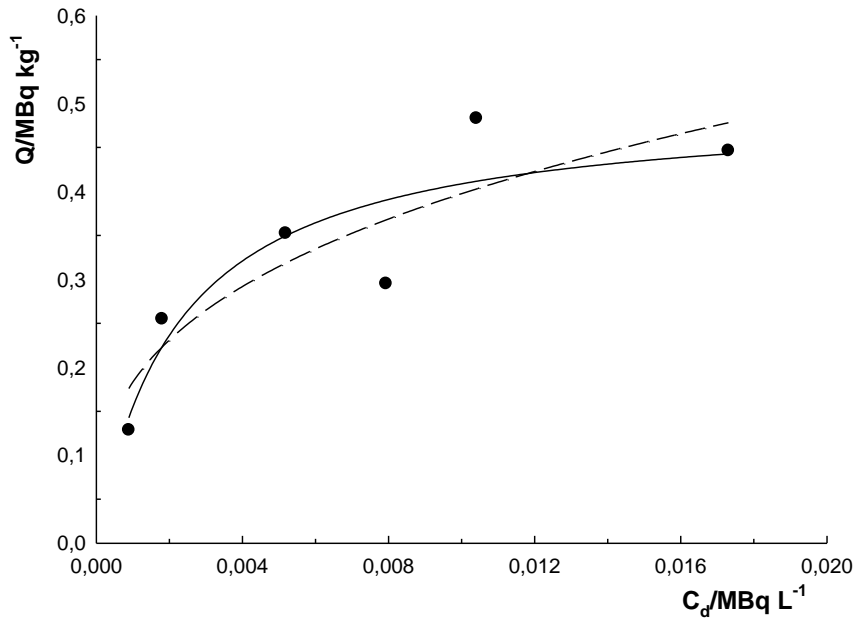
Şekil 45 ²²⁸Ac Adsorpsiyonu



Şekil 46 ²¹²Bi Adsorpsiyonu



Şekil 47 ²¹²Pb Adsorpsiyonu



Şekil 48 ²⁰⁸Tl Adsorpsiyonu

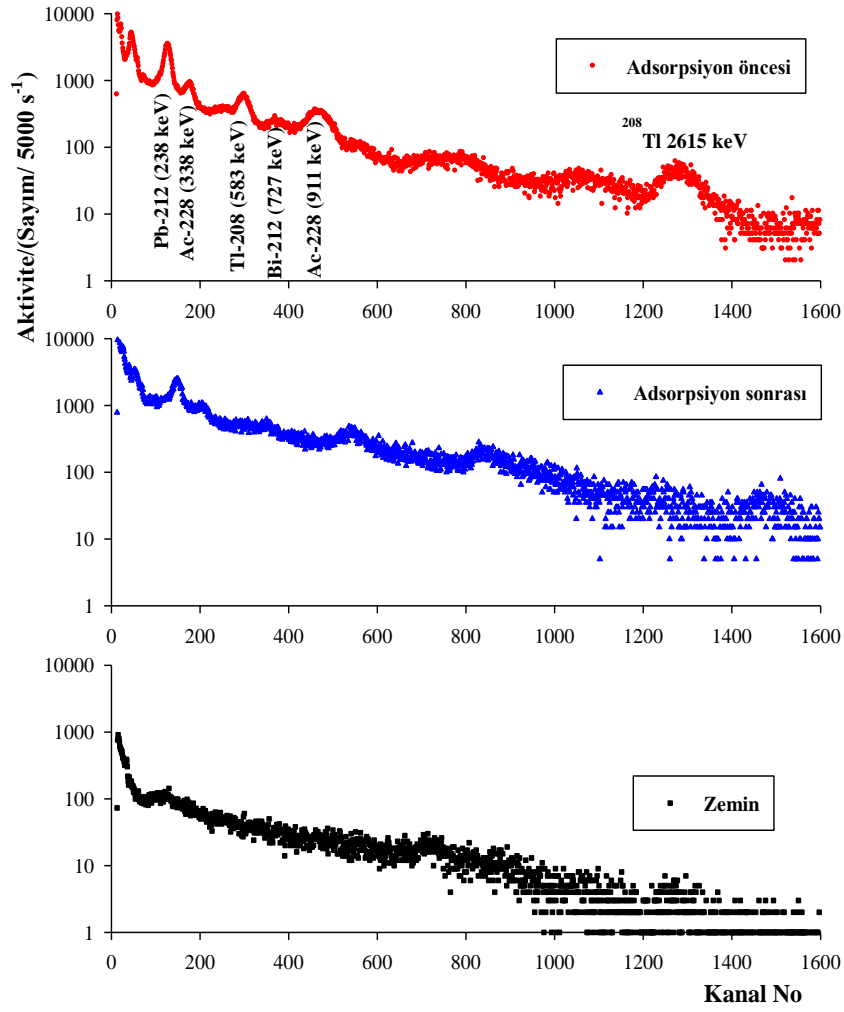
Çizelge 16 PLH'a Th⁴⁺ adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich modellerine uyumundan türetilen parametreler

İzotop	Langmuir			Freundlich		
	$X_L/MBq\ Kg^{-1}$	K_L	R^2	$X_F/MBq\ Kg^{-1}$	β	R^2
Th-232	0.43	4162	0.895	0.77	0.13	0.684
Ac-228	0.17	1406	0.716	0.36	0.18	0.795
Pb-212	0.28	806	0.905	0.76	0.24	0.980
Tl-208	0.56	449	0.819	1.88	0.33	0.798
*Bi-212 (K=Q/Cd= 5.54 Lkg ⁻¹)			0.952			

* Bi-212 ile ilgili izoterm C-tip olduğundan dağılım katsayısı verilmiştir (Doğru eğimi)

Çizelgedeki Langmuir adsorpsiyon kapasitesi değerleri (X_L) incelendiğinde PLH'nin adsorpsiyon ilgisi sıralamasının Tl-208>Th-232>Pb-212>Ac-228 şeklinde olduğu görülmektedir, bu sıralama Freundlich için bulunan X_F değerleri ile de uyumludur. Bu durum PLH'nin katyonlara olan ilgisinin ($Tl^+>Th^{4+}>Pb^{2+}>Ac^{3+}$) sıralamasında olduğunun göstergesidir.

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözeltiler ile background sayımlarıyla ilgili gama spektrumlarının kıyasladığı Şekil 49 PLH'nin ilgilenilen izotopları adsorplamasına kanıt olarak sunulmuştur.



Şekil 49 Th-232 ile sürekli dengedeki ilgilenilen izotopları içeren çözeltilerin (adsorpsiyon öncesi ve sonrası) gama spektrumları

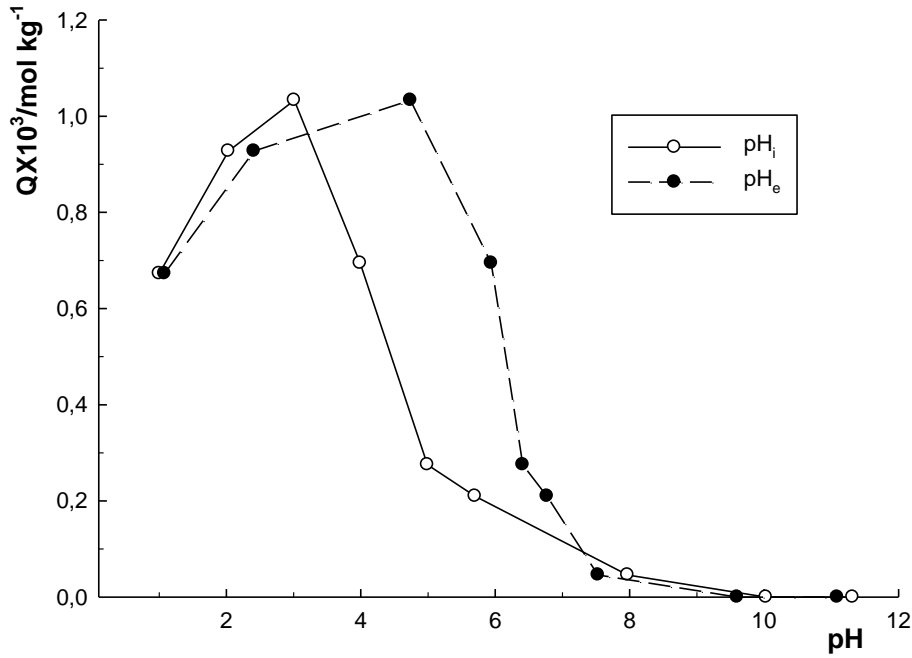
3.5 PLH'nin BSA için Adsorban Özellikleri

3.5.1 BSA Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi

Başlangıç (pH_i) aralığı 1-12 olan sabit derişimde BSA (1.5×10^{-5} mol L^{-1}) içeren çözeltilerden adsorplanan madde miktarlarının pH_i 'si ile değişimi incelenmiştir (Çizelge 17). BSA için adsorplanan madde miktarının, başlangıç pH_i 'si ve denge pH 'si (pH_e) ile değişimi incelenmiş (Çizelge 17) ve bu değişim Şekil 50 gösterilmiştir.

Çizelge 17 PLH'a BSA adsorpsiyonun pH ile değişimi

pH_i	pH_d	$Q \times 10^4 / \text{mol kg}^{-1}$
1.0	1.1	6.73
2.0	2.4	9.28
3.0	4.7	10.33
4.0	5.9	6.95
5.0	6.4	2.75
5.7	6.8	2.10
8.0	7.5	0.46
10.0	9.6	0.00
11.3	11.1	0.00



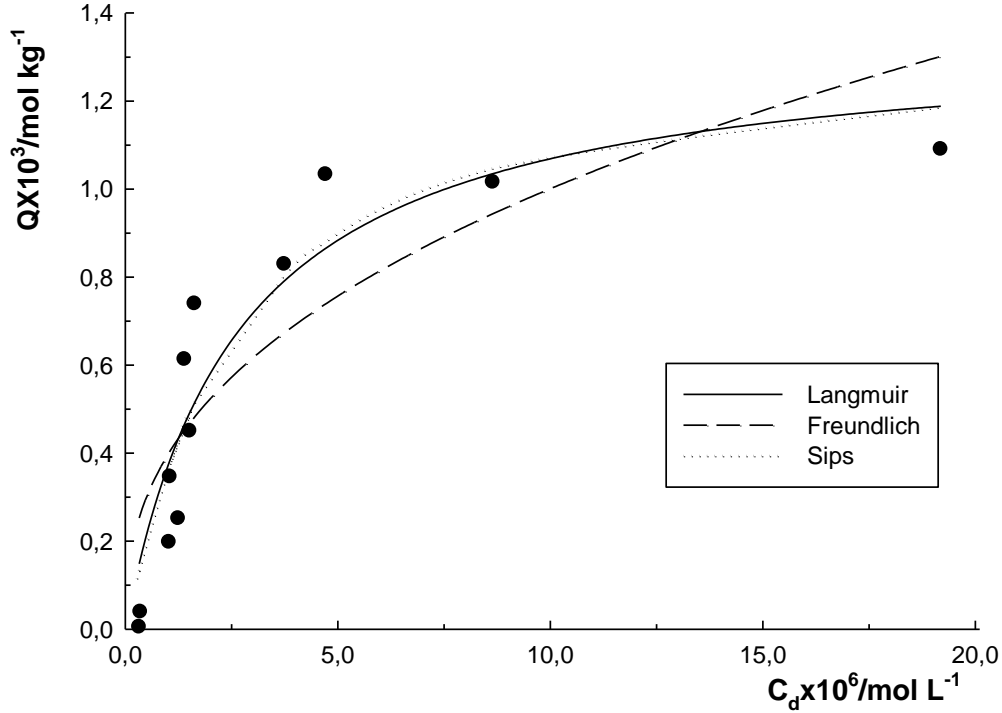
Şekil 50 PLH-BSA adsorpsiyonun pH ile değişimi

BSA adsorpsiyonu sonuçlarına göre, adsorplanan madde miktarının pH: 1-3 aralığında artan pH ile arttığı ve pH: 3-7 aralığında ise azaldığı, bazik ortamda ise adsorpsiyonun yok denecek kadar az olduğu görülmektedir. Bu durum BSA'nın izoelektronik pH değeri (25 °C suda, pH=4.7) ve PLH'nin sıfır yük noktası ile açıklanmıştır; BSA aktif uçları (NH₂-R-COOH), pH>4.7'de negatif yüklü iken (NH₂-R-COO⁻) PLH'de pH>7.6'de negatif yüklüdür. Bu durumda BSA anyonik özellikte olup çözelti ortamında kararlıdır ve PLH yüzeyinden elektrostatik kuvvetlerle itilecektir. BSA adsorpsiyonunun pH=3'de maksimuma ulaşması, bu pH'de hem BSA aktif

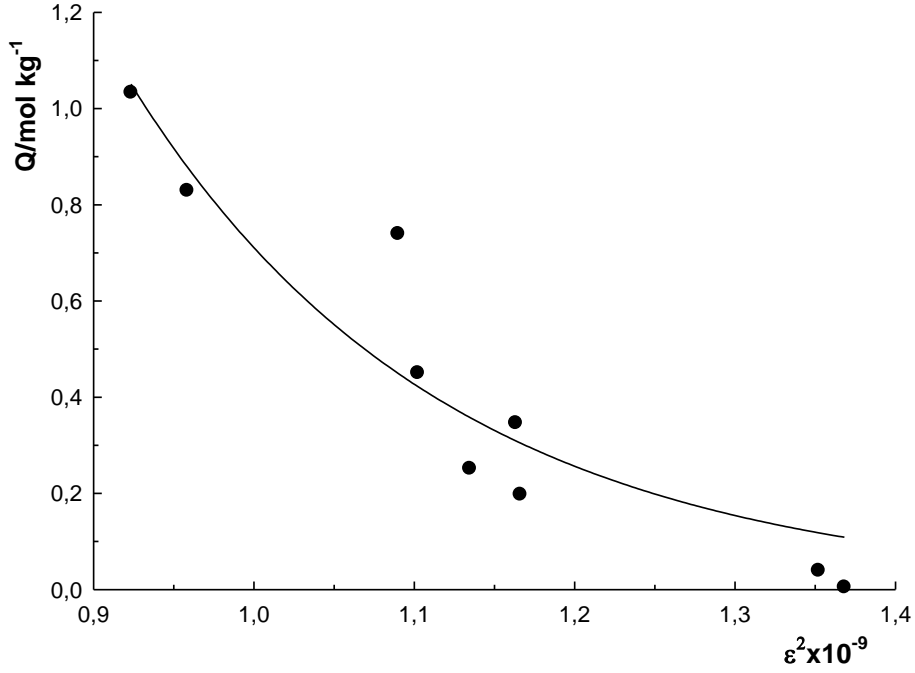
uçlarının ($^+NH_3-R-COOH_2^+$) hem de PLH yüzeyinin pozitif yüklü olması anlamına gelmektedir. Bu durumda hem PLH içindeki Lignin yüzeyi ile BSA'nın 'R' grupları arasında organik-organik etkileşimi oluşmakta hem de Hap üzerindeki fosfat uçları ve Lignindeki karbonil ve hidroksil üzerinden hidrojen bağları ile adsorpsiyon gerçekleşmektedir.

3.5.2 BSA Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi

PLH adsorbanına, farklı derişimlerdeki BSA adsorpsiyonunda, BSA için denge derişimleri ve buradan deneysel izotermilerin oluşturulması için, adsorplanan madde miktarları (Q) hesaplanmıştır. Langmuir, Freundlich, Sips ve DR modellerinin uygulanabilmesi için $Q - C_d$ ve $Q - \varepsilon^2$ izotermi oluşturulmuştur (Şekil 51 ve 52). Elde edilen izotermilerin ilgilenilen modellere uyumundan türetilen parametreler Çizelge 18'de görülmektedir.



Şekil 51 PLH'ya BSA adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunun Langmuir, Freundlich ve Sips modellerine uyumu



Şekil 52 PLH'a BSA adsorpsiyonunun DR modeline uyumu

Çizelge 18 PLH'a BSA adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, DR ve Sips modellerine uyumundan türetilen parametreler

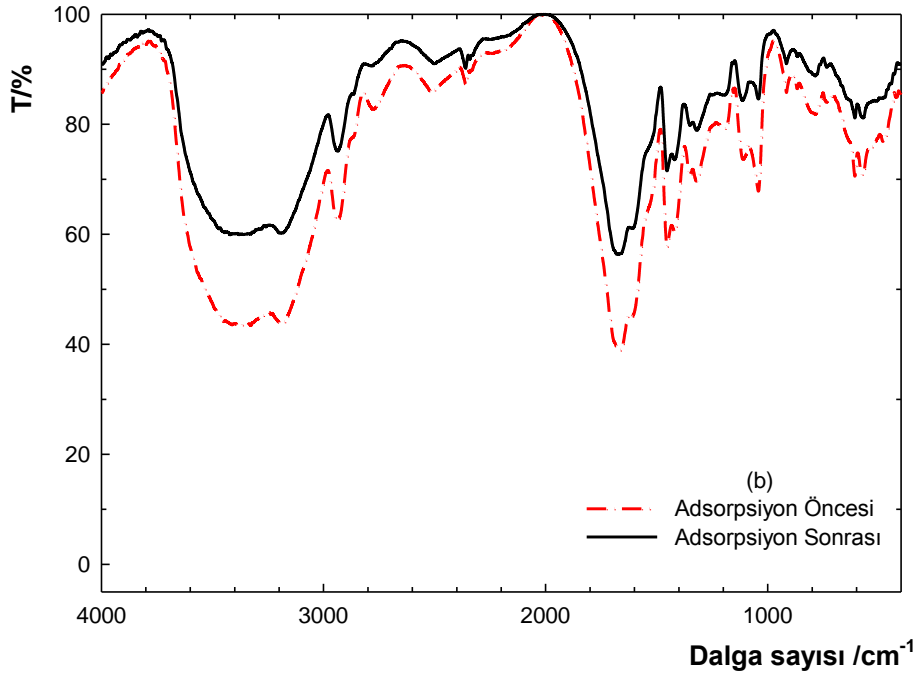
<u>Langmuir</u>	
$X_L/\text{mol kg}^{-1}$	1.352×10^{-3}
K_L/Lmol^{-1}	376800
$R^{2*}(\text{N})$	0.872
<u>Freundlich</u>	
X_F	0.10
β	0.40
R^{2*}	0.738
<u>Dubinin-Radushkevich</u>	
X_{DR}	0.12
$K_{DR} \times 10^9$	5.10
R^{2*}	0.877
<u>Sips</u>	
X_S	1.26×10^{-3}
β	1.17
R^{2*}	0.892

*İstatistiksel olarak anlamlı korelasyon ($p < 0.05$)

Oluşturulan $Q - C_d$ grafiklerinden tüm izotermelerin L veya H tipine (Giles sınıflandırması) uyduğu görülmüştür ve bu durum PLH'ın BSA'ya karşı yüksek ilgisinin olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda, izotermelerin adsorpsiyon modellerine uyumundan elde edilen regresyon katsayılarına uygulanan t-testinden, izotermelerin incelediğimiz modellere uyumlu olduğu görülmüştür ($p < 0.05$). Heterojen adsorban

sistemler için geçerli olan Sips modeli PLH için en yüksek uyuma sahip model olarak gözlenmiştir.

PLH'ye BSA adsorpsiyonu sonucu elde edilen yapının FT-IR spektrumu alınmış ve saf PLH spektrumu ile karşılaştırılmıştır (Şekil 53). Gözlenen pik deformasyonları ve pik şiddetlerindeki değişim BSA adsorpsiyonu ile ilgili kanıtlar olarak değerlendirilmiştir.

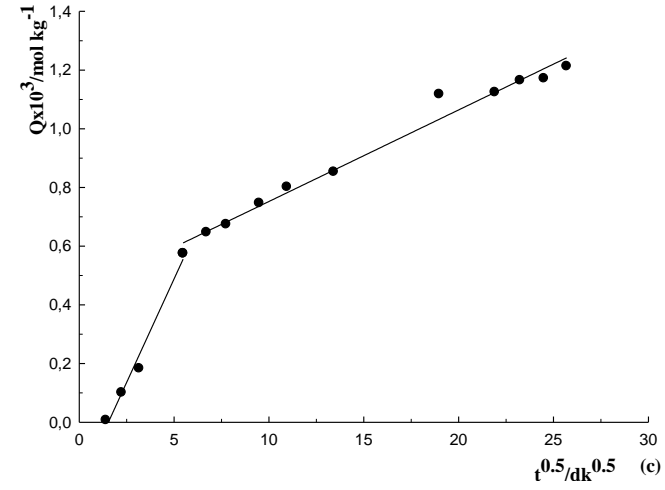
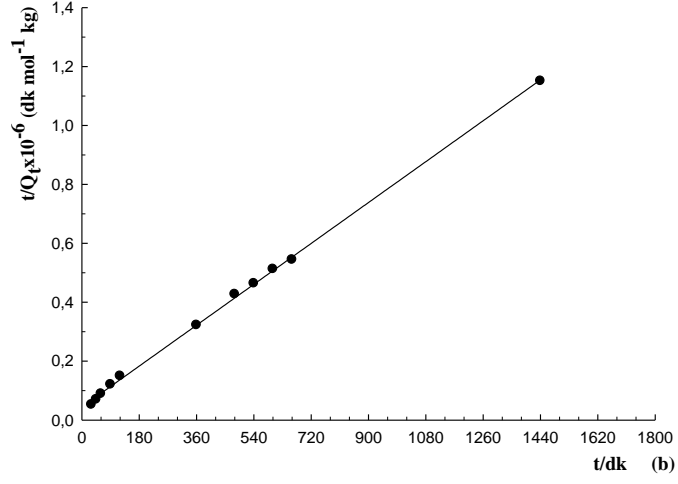
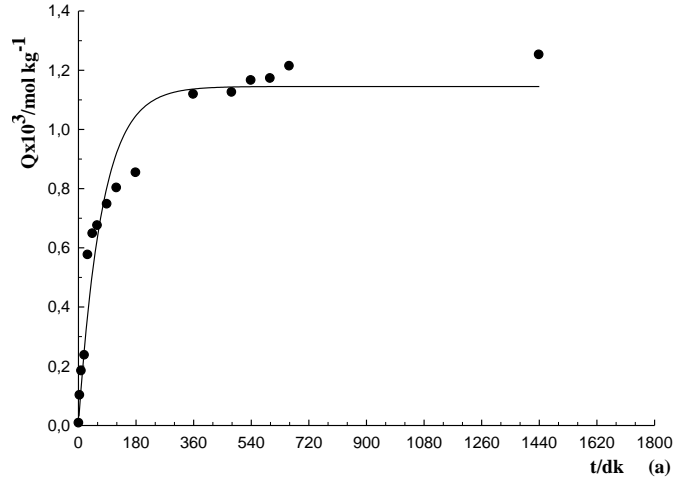


Şekil 53 PLH'nin saf hali ile BSA adsorplanmış halinin FT-IR spektrumları

3.5.3 Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi (Kinetik)

PLH'ye sabit sıcaklık (298 K) ve derişimdeki BSA (1.5×10^{-5} mol L⁻¹) adsorpsiyonunun zamanla değişimi incelenmiştir. Belirli aralıklarla alınan örneklerden, adsorplanan madde miktarları hesaplanmıştır.

Adsorpsiyonun kinetiği sözde birinci derece, sözde ikinci derece ve Weber-Morris modelleri ile değerlendirilmiştir. Bu modellerle ilgili grafikler (Şekil 54) ve türetilen parametreler Çizelge 19'da gösterilmiştir.



Şekil 54 PLH'a BSA adsorpsiyonunun (a) sözde birinci derece (Q_t-t), (b) sözde ikinci derece (t/Q_t-t) ve (c) parçacık içine difüzyon ($Q-t^{0.5}$) modellerine uyumu

Çizelge 19 PLH'ye BSA adsorpsiyonunun sözde birinci derece, sözde ikinci derece ve parçacık içine difüzyon modellerine uyumundan türetilen parametreler

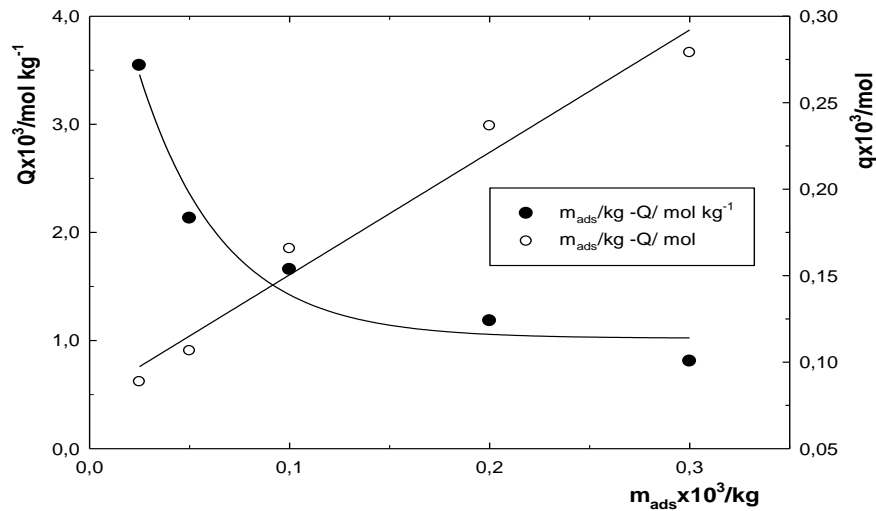
<u>Sözde Birinci Derece</u>		<u>Sözde İkinci Derece</u>		<u>Weber-Morris</u>	
$kx10^3/dk^{-1}$	13.6	$k/mol^{-1} kg dk^{-1}$	13.376	1.Yüzeye taşınım-difüzyon	
$Q_kx10^3/mol kg^{-1}$	1.15	$Q_kx10^3/mol kg^{-1}$	1.30	$k_dx10^3/molkg^{-1}dk^{0.5}$	0.14
$Q_dx10^3/mol kg^{-1}$	1.25	$Q_dx10^3/mol kg^{-1}$	1.25	R^2	0.983
$t_{1/2}/dk$	51	$t_{1/2}/dk$	58	2. Parçacık içine difüzyon	
R^2	0.952	$Hx10^6/mol^{-1} kg dk^{-1}$	22.5	$k_i x10^3/molkg^{-1}dk^{0.5}$	0.03
		R^2	0.999	R^2	0.981

BSA adsorpsiyonu için regresyon katsayıları (R^2) incelendiğinde, sözde ikinci dereceden kinetikle ilgili değer $R^2 > 0.990$ olup, adsorpsiyonun diğer modellerden daha çok bu modele uyduğu görülmüştür. Deneysel olarak hesaplanan Q_d değeri ile modelden hesaplanan Q_k değerinin çok yakın çıkması da, bu modele uyumunun bir göstergesidir.

Weber-Morris modeline göre hesaplanan k_d ve k_i değerlerinin oldukça küçük olması ve $k_d > k_i$ sıralamasında oluşu adsorpsiyonun yüzeye taşınım ve difüzyon sonucu hidrojen bağı oluşumu olarak değerlendirilmiştir. Adsorban içine difüzyonun katkısı ise ihmal edilemeyecek büyüklüktedir.

3.5.4 Asorpsiyonun Kütle Etkisiyle Değişimi

BSA adsorpsiyonunun sabit sıcaklıkta (298 K) ve sabit derişimde BSA ($3x10^{-5}$ mol L^{-1}) adsorban kütlesi ile değişimi incelenmiş $m_{ads} - Q$ (mol/kg)/ q (mol) ilişkisi değerlendirilmiştir (Şekil 55).

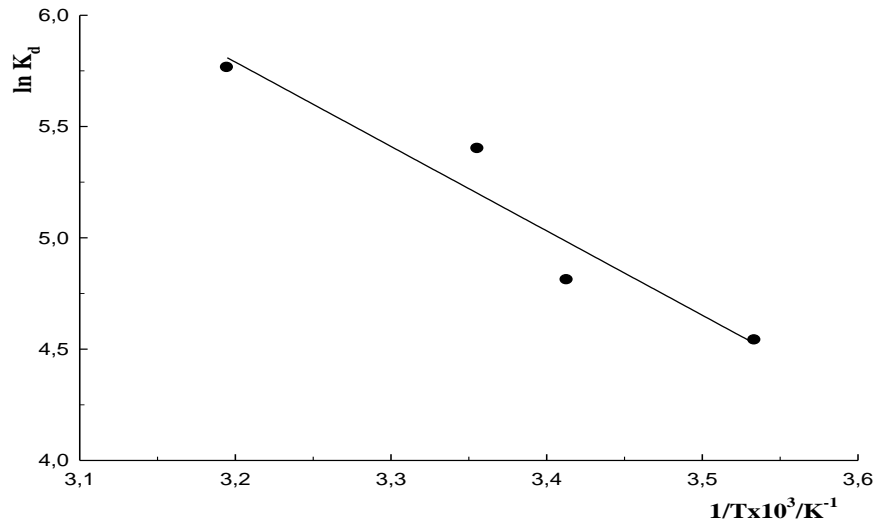


Şekil 55 PLH'de BSA adsorpsiyonunun kütle etkisi ile değişimi

Şekil incelendiğinde adsorplanan miktarın (mol) artan kütleyle doğrusal olarak arttığı [$q=7.97 \times 10^{-5} + 0.71m$; $R^2=0.970$] ancak adsorpsiyon kapasitesinin (mol/kg) artan kütleyle kwadratik-üstel olarak azaldığı [$Q=1.02 \times 10^{-3} + 4.4 \times 10^{-3}m + 2.40 \times 10^4 m^2$; $R^2=0.961$] görülmektedir. Doğrusal artışın bire bir olmayışı (eğim=0.71) ve kapasitenin bunun sonucu olarak üstel azalması adsorpsiyonun kütle artışı ile azaldığını kanıtlamaktadır.

3.5.5 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimi (Termodinamik)

PLH'nin sabit derişimde BSA ($1.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) adsorpsiyonundan elde edilen sonuçlar Şekil 56'da türetilen termodinamik nicelikler ise parametreler ise Çizelge 20'de sunulmuştur. Çizelge termodinamik bir nicelik olan ve DR izoterm modelinden türetilen E_{DR} değerini de içermektedir.



Şekil 56 PLH'de BSA adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu

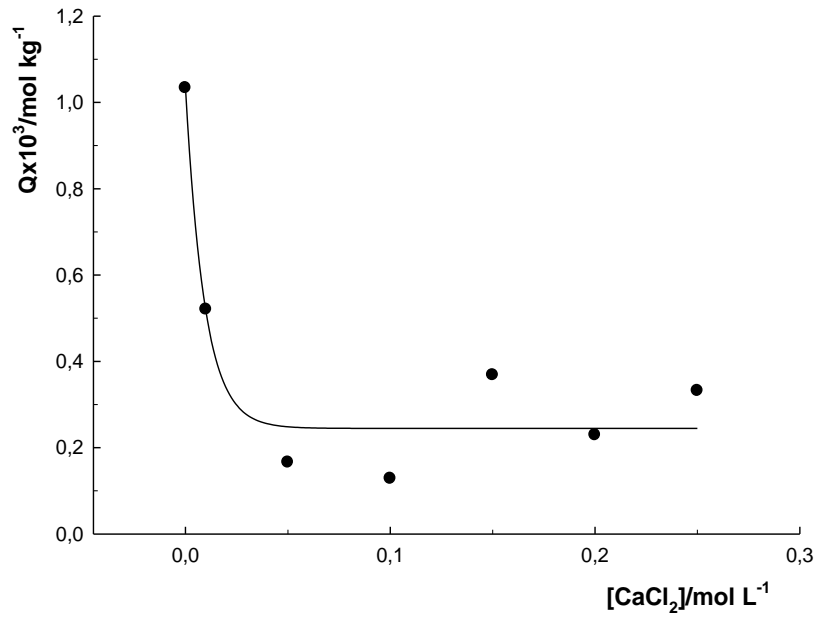
Çizelge 20 PLH'a BSA adsorpsiyonu ile ilgili Van't Hoff ve DR denkliklerinden türetilen termodinamik parametreler

Van't Hoff				DR	
$\frac{\Delta H}{kJ \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta S}{J \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G}{kJ \text{ mol}^{-1}}$	R^{2*}	$\frac{E_{DR}}{kJ \text{ mol}^{-1}}$	R^2
31.53	148.99	-2.74	0.922	9.9	0.877

Elde edilen sonuçlara göre, adsorpsiyon endotermik ($\Delta H > 0$) ve artan entropi ($\Delta S > 0$) özellikte olup, beklenildiği gibi istemli ve kendiliğinden gerçekleşmektedir ($\Delta G < 0$). DR modeline göre, serbest enerji (E_{DR}) değerinin 20 kJ mol^{-1} değerinin altında olması adsorpsiyonun elektrostatik kuvvetlere bağlı olarak gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

3.5.6 BSA Adsorpsiyonuna İyonik Şiddet Etkisi

PLH'ye BSA adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi, 0.01 - 0.25 aralığında altı farklı derişimde CaCl_2 içeren $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ BSA çözeltisinden BSA adsorpsiyonu ölçülerek incelenmiştir. Bulunan sonuçlar BSA adsorpsiyonunun artan CaCl_2 derişimi ile orantılı olarak üstel azaldığını göstermiştir (Şekil 57). CaCl_2 'nin bulunmadığı ortamda adsorplanan miktar $1.03 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ iken bu miktar CaCl_2 derişimine bağlı olarak $1.03 \times 10^{-3} - 0.2 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ aralığında azalmıştır ($Q_{\text{ort}} \pm \text{SS} = 0.3 \times 10^{-3} \pm 0.0003 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, $n=7$).



Şekil 57 BSA'nın PLH yüzeyine adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimi

3.5.7 Tekrar Kullanılabilirlik (Rejenerasyon)

BSA adsorpsiyonunda, PLH'nin tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir ve BSA için 5 kullanım için adsorplanan madde miktarları hesaplanmıştır (Çizelge 21).

Çizelge 21 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ BSA çözeltisinden adsorplanan BSA'nın PLH için 0.01 mol L^{-1} H_3PO_4 (pH=3) çözeltisi ile geri kazanıldığı tekrar kullanılabilirlik özellikleri

Kullanım no	Adsorpsiyon Miktarı	
	(mol kg ⁻¹)	(%)
I.	5.73×10^{-4}	38.07
II.	1.34×10^{-4}	8.94
III.	0.47×10^{-4}	3.13
IV.	-	-
V.	-	-

Sonuçlara göre, PLH'nin adsorpladığı BSA miktarı eluentin 0.01 M H₃PO₄ olduğu bir rejenerasyon çözeltisi için ilk kullanımdan sonra azalarak 3. kullanımda bitmektedir. BSA için 2 kullanımından sonra PLH'nin tekrar kullanılabilirliği yoktur.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Poliakrilamitin (PAAm), Sülfolignin (SL) ve Hidroksiapatit (Hap) ile oluşturduğu kompozit materyalin karakterizasyonu yapılmış ve iki tür adsorbat (Th^{4+} ve BSA) için adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

Karakterizasyon için FT-IR, XRD, TGA, SEM, BET - Porozite ve SYN analizleri yapılmıştır. FT - IR analiz sonuçları kompozit materyalinin oluşumunu göstermiştir. XRD ölçüm sonuçları, kompozit yapısının faz farklı bir mikro kompozit olduğunu göstermektedir. SEM görüntüleri, PLH amorf morfolojiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, PLH'ın SEM görünümünde yer alan Hap kristalleri PLH içinde farklı bir faz olarak görülmektedir. PLH'ait EDX spektrumunda özellikle polimere ait C, N ve O pikleri ile birlikte Hap yapısından kaynaklanan P, Si ve Ca piklerinin de görülmesi Hap'ın kompozit bileşimine katıldığını göstergesidir. TGA analiz sonuçlarına göre, PLH'ın beş basamaklı bir bozunma süreci vardır; maksimum kütle kayıpları %10.3 (25–200 °C), %6.2 (200–300 °C), %45.4 (300–450 °C), %6.3 (450–600 °C) ve %23.1 (600–900 °C) olmak üzere toplam %86.5 olarak hesaplanmıştır. Bunlarla ilgili DTG maksimumları ise 80, 215, 394, 581 ve 770 °C olarak gözlenmiştir. BET-Porozite analizine göre, PLH kompozitinde polimerik yapının baskın olduğu ve Hap yüzeyinin PAAm ve SL tarafından kaplandığı sonucuna varılmıştır. SYN analizinden, PLH kompozitinin yüksüz olduğu pH değeri 7.6 olarak bulunmuştur. PLH kompozitinin şişme özellikleri ve kinetiği incelendiğinde, PLH'nin yüksek oranda su tutma kapasitede ve buna en büyük katkının PAAm'den olduğu görülmüştür; % S_{d,H_2O} değerlerinin %60'dan büyük olması, PAAm ve PLH yapılarının biyo-uyumluluğunun bir göstergesidir. Ayrıca, şişmenin difüzyon kontrollü, denge şişme değerlerine kısa sürede ulaşıldığı ve taşınım/difüzyon sürecinin zamanın kareköküyle orantılı olarak arttığı sonuçlarına varılmıştır.

Adsorpsiyona pH etkisi incelendiğinde, Th^{4+} adsorpsiyonunun pH=4'e kadar artan pH ile arttığı ve sonrasında değişmediği görülmüştür. PLH-BSA etkileşimi için ise pH: 1-3 aralığında adsorplanan miktarın artan pH ile arttığı, en yüksek adsorplanan miktarın pH 3'de olduğu ve pH: 3-7 aralığında adsorplanan miktarın tekrar azaldığı ve bazik ortamda adsorpsiyonun yok denecek kadar az olduğu görülmüştür. Adsorpsiyonun derişimle değişiminin incelenmesiyle elde edilen izotermelerin, Giles

sınıflandırmasındaki L ve H tipte olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, PLH adsorbanının Th^{4+} ve BSA'ya olan yüksek adsorpsiyon ilgisi olarak yorumlanmıştır.

Adsorpsiyonun zamanla değişimi incelendiğinde, sözde ikinci derece modelle açıklanabileceği sonucu çıkarılmış ve ikinci derece hız denkleminde uyumu ile Weber-Morris modelinden iki doğrusallı bileşen elde edilmesi; adsorpsiyonun derişime bağlı, kimyasal olduğunu ve hız belirleyen basamağın iyon değişimi / kompleks oluşumu olduğunu göstermiştir.

Adsorpsiyonun sıcaklıkla değişiminden elde edilen sonuçlara göre, her iki adsorbat için PLH'a adsorpsiyonun endotermik bir şekilde gerçekleştiği ($\Delta H > 0$), adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ilerlediği ($\Delta G < 0$) ve entropi artışlı ($\Delta S > 0$) olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, serbest entalpi değerleri (ΔG)' ne göre Th^{4+} 'nın adsorpsiyonunun BSA'ya göre daha istemli bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. DR modelinden türetilen serbest enerji (EDR) değerlerinin 8 kJ mol^{-1} değerinden büyük bulunması ile de adsorpsiyonun serbest enerji açısından da PLH için kimyasal bir tepkime ile ilerlediğini göstermiştir.

Th^{4+} ve BSA adsorpsiyonunun adsorban kütesine bağlı değişimi incelenmiştir. Adsorpsiyonun kütle artışı ile azaldığı görülmüştür, bu durum adsorban parçacıklarının birbirleri için kütle transferinde engelleyici davranışı ile açıklanmıştır.

Adsorpsiyona CaCl_2 derişimine bağlı olarak iyonik şiddet etkisi incelendiğinde, iyonik şiddet artışının Th^{4+} ve BSA adsorpsiyonunu azalttığı bulunmuştur. Th^{4+} iyonunun adsorpsiyonundaki bu azalış, artan Ca^{2+} derişimi ile Ca^{2+} 'nın Th^{4+} ile girdiği adsorpsiyon rekabetinin sonucu olarak değerlendirilmiştir. PLH kompozitinin tekrar kullanılabilirliği ile ilgili çalışmalardan; PLH- Th^{4+} ve PLH-BSA yapılarının rejenere edilerek tekrar kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak bu kullanılabilirlik, BSA adsorpsiyonunda PLH'nin 2. kullanımdan sonra kısıtlanmaktadır.

PLH adsorbanına diğer metal iyonlarından (Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Pb^{2+}) birinin bulunduğu ortamdan Th^{4+} seçiciliği test edildiğinde, PLH'ın Th^{4+} için olan yüksek adsorpsiyon kapasitesini koruduğu görülmüştür.

PLH'ye Th-232 ile Sürekli Dengedeki Radyoaktif İzotopların Adsorpsiyonu değerlendirilmiştir ve PLH'nin adsorpsiyon ilgisi sıralamasının; $\text{Tl-208} > \text{Th-232} > \text{Pb-212} > \text{Ac-228}$ şeklinde olduğu görülmüştür ve PLH'nin katyonlara olan ilgisinin ($\text{Tl}^+ > \text{Th}^{4+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ac}^{3+}$) sıralamasında olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

Akkaya, R., (2005). Kitosan ve poliakrilamit-kitosan kompozitine U, Th, Pb, Tl, Ra, Bi ve Ac adsorpsiyonunun incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi (C.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü)*.

Altın, O., Doğu, T., Özbelge, H., (1998). Use of General Purpose Adsorption Isotherms for Heavy Metal Clay Mineral Interactions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 140, (198), 130–40.

Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S. Rijith, S., (2008). Amine modified polyacrylamide bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 326, 147–156.

Astala, R., M. J. Stott., (2005). First Principles Investigation of Mineral Component of Bone : CO₃ Substitutions in Hydroxyapatite, *Chem. Mater.* 17, 4125–33.

Atun, G., Hisarlı, G., Tuncay, M., (1998). Adsorption of safranin on hydrophilic and hydrophobic glass surfaces, *Coll. Surf.*, 143, 27-33.

Bai, J., Li, Y., Dub, J., Wang, S., Zheng, J., Yang, O., Chenc, X., (2007). One-pot synthesis of polyacrylamide-gold nanocomposite, *Materials Chemistry and Physics*, 106, 412–415.

Basha, S., Murthy, Z.V.P., (2007). Kinetic and equilibrium models for biosorption of Cr(VI) on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*. *Process Biochemistry*, 42, 1521–1529.

Bassil, M., Davenas J., Tahchi M., (2008). Electrochemical Properties and Actuation Mechanisms of Polyacrylamide Hydrogel for Artificial Muscle Application, *Sensors and Actuators B: Chemical* 134 (2), 496–501.

Baybaş, D., (2009). Poliakrilamit-aluminosilikat kompozitlerin karakterizasyonu ve toryum için adsorpsiyon özelliklerinin araştırılması, *Doktora Tezi (C.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü)*.

Baybaş, D., Ulusoy, U., (2012). Polyacrylamide Hydroxyapatite Composite: Preparation, Characterization and Adsorptive Features for Uranium and Thorium, *Journal of Solid State Chemistry* 194, 1–8.

Bhattacharyya, K. G., Gupta, S.S., (2007). Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, 411–424.

Böke, H., Akkurt, S., İpekoğlu, B., (2004). Tarihi yapılarda kullanılan Horasan harcı ve sıvalarının özellikleri, *Yapı*, 269, 90-95.

- Bundela, H., Bajpai, A. K.,** (2008). Designing of hydroxyapatite-gelatin based porous matrix as bone substitute: *Correlation with biocompatibility aspects, express Polym. Lett.*, 2, 201–213.
- Bykov, I.,** (2008). Characterization of natural and technical lignins using FTIR spectroscopy, *Master Thesis (Lulea Universty of Technology)*.
- Camargo, P. H., Satyanarayana, K. G., Wypych, F.,** (2009). Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities, *Materials Research*, 12, 1-39.
- Cestari, A.R., Eunice, V.F., Mottos, C.R.S.,** (2006). Thermodynamics of the Cu(II) adsorption on thin vanillin modified chitosan mebranes, *J. Chem. Termodynamic*, 38, 1092-1099.
- Cerovic, L. S., Milonjic, S.K., Todorovic, M.B., Trtanj, M.I., Pogozhev, Y.S., Blagoveschenskii, Y., Levashov, E.A.,** (2007). Point of zero charge of different carbides, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 297, 1–6.
- Crini, G.,** (2004). Recent Developments in Polysaccharide-Based Materials Used as Adsorbents in Wastewater Treatment, *Progress in Polymer Science*, 30 (1), 38–70.
- Crist, D. R., Crist, R. H., Martin, J. R.,** (2003). A New Process for Toxic Metal Uptake by a Kraft Lignin, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78 (2-3), 199–202.
- Çaldıran, Y.,** (1997). Hidroksamik Asit hidrojellerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve Uranyum adsorpsiyonunda kullanımı, *Yüksek Lisans Tezi (C.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü)*.
- Demirbaş, A.,** (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review, *J. Hazard. Mater.*, 157, 220-229.
- Do, D.D.,** (1998). Adsorption analysis: equilibria and kinetics, *Imperial College Pres., Singapore*, 1-7, 13-16.
- Doğan, M., Alkan, M.,** (2003). Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 32–41.
- Franklin, D. S.,** (2014). Investigation On Citric Acid Based pH Sensitive Biopolymeric Hydrogels And Composites a Solventless Green Approach, *PhD Thesis (Manonmaniam Sundaranar University)*.

Feng, Q., Li, J., Cheng, H., Chen, F., Xie, Y., (2014). Synthesis and Characterization of Porous Hydrogel Based on Lignin and Polyacrylamide, *BioResources*, 9 (3), 4369-4381.

Foo, K. Y., Hameed, B. H., (2010). Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems, *Chemical Engineering Journal*, 156 (1), 2–10.

Fortenberry, D.I., Pojman, J.A., (2000). Solvent-Free Synthesis of Polyacrylamide by Frontal Polymerization, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38, 1129–1135.

Garcia-Valls, R., Hatton, T., (2003). Metal Ion Complexation with Lignin Derivatives, *Chemical Engineering Journal*, 94 (2), 99–105.

Giles, C.H., D'Silva, A.P., Easton, I.A., (1973). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (3), 766-778.

Gupta, V. K., Carrott, P. J. M., Carrott, R., (2009). Low Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 39 (10), 783–842.

Gupta, C., Sverdlove, M. J., Washburn, N. R., (2015). Molecular architecture requirements for polymergrafted lignin superplasticizers, *Soft Matter*, 11, 2691-2699.

<http://www.virginia.edu/bohr/mse209/chapter17.html>, (2015).

Hage, R., Brosse, N. et al., (2009). Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from miscanthus, 94, 1632-1638.

Ho, Y. S., McKay, G., (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451–465.

Humelnicu, D., Dinu, M. V., Dragan, E. S., (2011). Adsorption Characteristics of UO_2^{2+} and Th^{4+} Ions from Simulated Radioactive Solutions onto Chitosan/clinoptilolite Sorbents, *Journal of Hazardous Materials* 185 (1), 447–55.

Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G., (2007). Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, *Design of Operations and Environmental Applications*, 31-33, 43-50.

Kadla, J. F., Kubo, S., (2004). Lignin-Based Polymer Blends: Analysis of Intermolecular Interactions in Lignin Synthetic Polymer Blends, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35 (3), 395–400.

- Kamoun, E. A., Chen, X., Eldin, M. S., Kenawy, R. S.,** (2015). Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Hydrogels For Wound Dressing Applications: A Review of Remarkably Blended Polymers, *Arabian Journal of Chemistry*, 8, 1–14.
- Kayaman, N., Hamurcu, E. E. G., Uyanik, N., Baysal, M.B.,** (1999). Interpenetrating hydrogel networks based on polyacrylamide and poly(itaconic acid): synthesis and characterization, *Macromol. Chem. Phys*, 200, 231–238.
- Khan, M. H., Ali, A., Khan, N.N.,** (2001). Spectrophotometric determination of thorium with disodium salt of Arsenazo-III in perchloric acid, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 250, 353–357.
- Khudoshin, A.G., Lunin, V.V., Bogdan, V.,** (2011). Conversion of veratrole and sodium lignosulfonate in the sub- and supercritical water, *Russian J. of Physical Chemistry*, 5, 1069-1075.
- Kim, J.S., Keane, M.A.,** (2002). The removal of iron and cobalt from aqueous solutions by ion exchange with Na-Y zeolite: batch, semi-batch and continuous operation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 633-640.
- Krishna, B.S., Murthy, D.S.R., Jai Prakash, B.S.,** (2000). Thermodynamics of chromium (VI) anionic species sorption onto surfactant modified montmorillonite clay, *J. Coll. and Interface Sci.*, 229, 230-236.
- Lebo, S. E., Gargulak, J. D., Timothy, J. M.,** (2001). Lignin, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, Inc.
- Liao, C.J., et al.,** (1999). Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere, *Biomaterials*, 20, 1807-1813.
- Luckham, P., Rossi, S.,** (1999). The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions, *Advances in Colloid and Interface Science* 82 (1-3), 43–92.
- Magdeldin, S. et al.,** (2014). Basics and Recent Advances of Two Dimensional-Polyacrylamide Gel Electrophoresis, *Clinical Proteomics* 11 (1), 16.
- Margolis, N. E. et al.,** (2014). *Polyacrylamide Gel Breast Augmentation: Report of Two Cases and Review of the Literature*, *Clinical Imaging*, 8–12.
- Miller, C.J., Miller, J.N.,** (1988). *Statistics for Analytical Chemistry 2.*, Ellis Horwood Limited, England.
- Mishra, S., Bajpai, R., Katare, R., Bajpai, A. K.,** (2006). Preparation, characterization and microhardness study of semi interpenetrating polymer networks of

polyvinyl alcohol and crosslinked polyacrylamide, *J Mater Sci: Mater Med.*, 17, 1305–1313.

Moharram, M. A., Rabie, S. M., El-Gendy, H. M., (2002). Infrared Spectra of Gamma-Irradiated Poly(acrylic acid)–Polyacrylamide Complex, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 1619–1623.

Mu, T., Du, J., Li, Z., Liu, Z., Han, B., Wang, J., Sun, D., Wang, B., (2004). Preparation of polyacrylamide/CdS nanocomposites by a combination of reverse microemulsion and CO₂ antisolvent techniques, *Colloid Polym Sci.*, 282, 1179–1183.

Mukherjee, S., Mukherjee, M., (2006). Nitrogen-mediated interaction in polyacrylamide silver nanocomposites, *J. Phys.: Condens. Matter*, 18, 11233–11242.

Mullet, M., Fievet, P., Szymczyk, A., Foissy, A., Reggiani, J-C., Pagetti, J., (1999). A simple and accurate determination of the point of zero charge of ceramic membranes, *Desalination*, 121, 41-48.

Murugan, R., Ramakrishna, S., (2005). Development of Nanocomposites for Bone Grafting, *Composites Science and Technology*, 65 (15-16), 2385–2406.

Orlando, U. S., Okuda, T., Baes, A. U., Nishijima, W., Okada, M., (2003). Chemical Properties of Anion Exchangers Prepared from Waste Natural Materials, *Reactive and Functional Polymers*, 55, 311–18.

Paul, D. R., Robeson, L. M., (2008). *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*, *Polymer*, 49, 3187–3204.

Pedram, M. Y., Lagos, A., Retuert, P. J., (2002). Study of the effect of reaction variables on grafting of polyacrylamide onto chitosan, *Polymer Bulletin*, 48, 93-98.

Perez, R. A., Del, V. S., Altankov, G., Ginebra, M. P., (2011). Porous hydroxyapatite and gelatin/hydroxyapatite microspheres obtained by calcium phosphate cement emulsion, *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, 97, 156–166.

Pucciariello, R., Vincenzo, V., Bonini, C., D'Auria, M., Vetere, T., (2004). Physical Properties of Straw Lignin Based Polymer Blends, *Polymer*, 45 (12), 4159–69.

Ratner B., Hoffman A., Schoen F. et. al., (2004). *Biomaterials Scienc.* An Introduction to Materials in Medicine, Second Edition, Academic Press, 851.

Ray, S. S., Okamoto, M., (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539–1641.

Riemann, W., Walton, H., (1970). Ion Exchange in analytical chemistry, international series of monographs in analytical chemistry, *Pergamon Press*, Oxford, 38.

Salgın, S.E., (2004). Protein-membran etkileşimleri ve proteinlerin membran sistemlerle ayrılması, *Doktora Tezi (Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü)*.

Samiey, B., Cheng, C., Wu, J., (2014). Organic Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions, *Materials*, 7 (2), 673–726.

Schexnailder, P., Schmidt, G., (2008). Nanocomposite Polymer Hydrogels, *Colloid and Polymer Science*, 287 (1), 1–11.

Shi D., (2006). Introduction to biomaterials, *World Scientific Publishing*, 253.

Selçuk, S., (2010). İletken zeolit/polipirol kompozitinin hazırlanması, karakterizasyonu ve nem ile sıcaklığa karşı sensör özelliğinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi (Ankara Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü)*.

Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pieretti, R. A. Rouquerol, J., Siemieniewska, T., (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Appl. Chem.*, 57, 4, 603-619.

Smiciklas, I.D., Milonjic, S.K., Pfenndt, P., Raicevic, S., (2000). The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite, *Separation and Purification Technology*, 18, 185–194.

Smiciklas, I., Dimovich, S., Plecas, I., Mitric, M., (2006). Removal of Co^{2+} from aqueous by hydroxyapatite, *Water Research*, 40, 2267-2274.

Smiciklas, I., Onjia, A., Raicevic, S., Janackovic, D., Mitric, M., (2008). Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 876–884.

Soygun, K., Şimşek, S., Yılmaz, E., Bolayır, G., (2013). Investigation of Mechanical and Structural Properties of Blend Lignin-PMMA, *Advances in Materials Science and Engineering*, 1–6.

Şen, F. ve ark., (2010). Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 1, 111-118.

Şenol, Z.M., (2013). Kitosan-Kırmızı Çamur/Apatit Kompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve Fitik Asit, Uranyum, Toryum Ve Kurşun İçin Adsorban Özelliklerinin Araştırılması, *Doktora Tezi (C.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü)*.

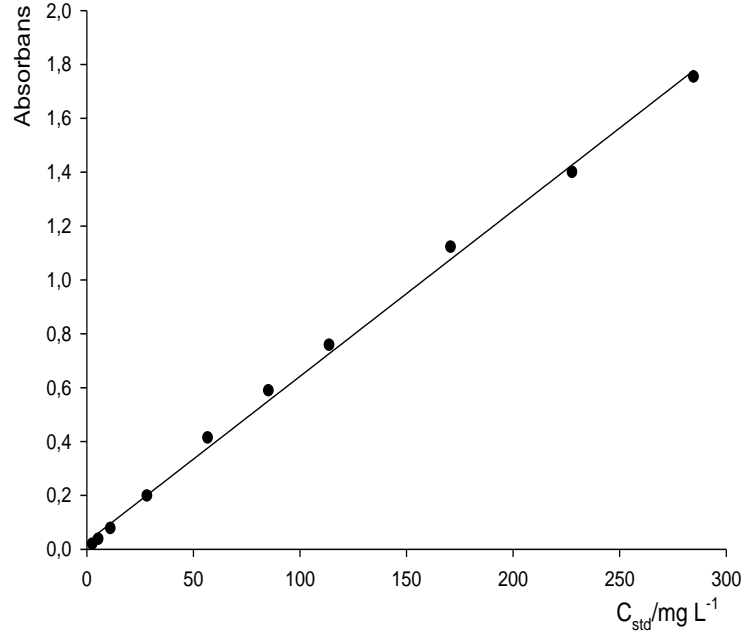
- Şimşek, S.,** (2007). Poliakrilonitril-bentonit/zeolit ve poliakrilamid-lignin ompozitlerinin hazırlanması, modifikasyonu, karakterizasyonu ve bunlara UO_2^{2+} ve Pb^{2+} adsorpsiyonu, *Doktora Tezi (C.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü)*.
- Şimşek, S., Ulusoy, U.,** (2013). Adsorptive Properties of Sulfolignin Polyacrylamide Graft Copolymer for Lead and Uranium: Effect of Hydroxylamine Hydrochloride Treatment, *Reactive and Functional Polymers*, 73 (1), 73–82.
- Tan, X., Wang, X., Fang, M., Chen, C.,** (2007). Sorption and desorption of Th (IV) on nanoparticles of anatase studied by batch and spectroscopy methods, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 296, 109-116.
- Tan, W., Y. Zhang, Y. Szeto, and L. Liao.** (2008). A Novel Method to Prepare Chitosan/montmorillonite Nanocomposites in the Presence of Hydroxy-Aluminum Oligomeric Cations, *Composites Science and Technology*, 68 (14), 2917–21.
- Tran, N. H. and Webster, T. J.,** (2012). Mechanisms of enhanced osteoblast gene expression in the presence of hydroxyapatite coated iron oxide magnetic nanoparticles, *Nanotechnology*, 23, 455104.
- Ulusoy, U., Akkaya, R.,** (2009). Adsorptive Features of Polyacrylamide Apatite Composite for Pb^{2+} , UO_2^{2+} and Th^{4+} , *Journal of hazardous materials*, 163 (1), 98–108.
- Ulusoy, U., Şimşek, S.,** (2005). Lead Removal by Polyacrylamide Bentonite and Zeolite Composites: Effect of Phytic Acid Immobilization, *Journal of hazardous materials*, 127 (1-3), 163–71.
- Ulusoy, U., Şimşek, S., Özlem, C.,** (2003). Investigations for Modification of Polyacrylamide Bentonite by Phytic Acid and Its Usability in Fe^{3+} , Zn^{2+} and UO_2^{2+} Adsorption, *Journal of Solid State Chemistry*, 9, 165–75.
- Weber, W. J., Morris, J. C.,** (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89, 31-60.
- Xiao, C., Lu, Y., Jing, Z., Zhang, L.,** (2002). Study on Physical Properties of Blend Films from Gelatin and Polyacrylamide Solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 949–955.
- Xu, J., Limin Z., Yuyan J., Zhirong L., Adesoji A.,** (2014). Adsorption of Thorium (IV) Ions from Aqueous Solution by Magnetic Chitosan Resins Modified with Triethylene-Tetramine, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303 (1), 347–56.
- Yang, R.T.,** (2003). Adsorbents: Fundamentals and Applications, *John Wiley & Sons, Inc., Canada*.

Yang, H., et al., (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86, 1781-1788

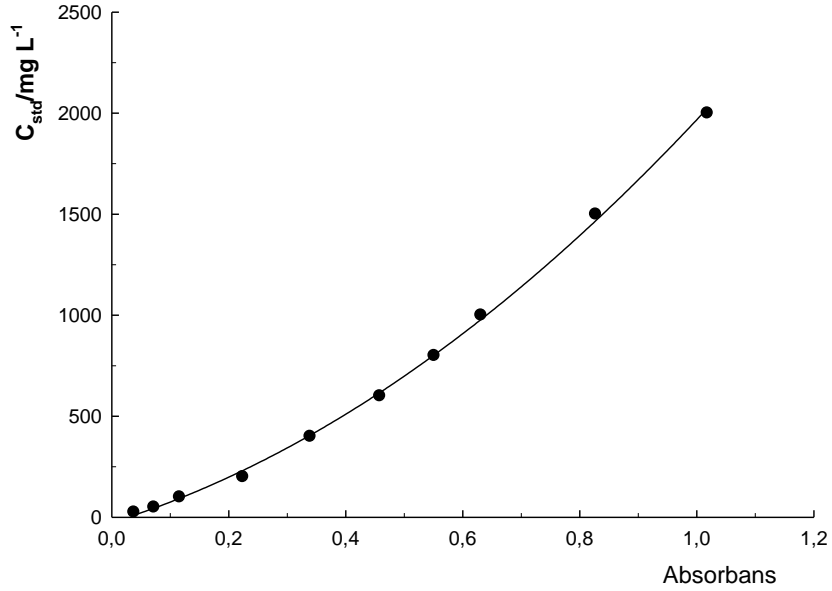
Zafar, S., Khalid, N., Daud, M., Mirza, M. L., (2015). Kinetic Studies of the Adsorption of Thorium Ions onto Rice Husk from Aqueous Media: *Linear and Nonlinear Approach*, 1 (1), 14–19.

Zhang, H., et al., (2014). Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of Adsorption of Th (IV) from Aqueous Solution onto Kaolin, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303 (1), 87–97.

EKLER



Ek 1 Th⁴⁺ iyonunun spektrofotometrik tayini için çalışma grafiği ve doğrusallığa uyumu
R²=0.999



Ek 2 BSA'nın spektrofotometrik tayini için çalışma grafiği ve kuadratik uyumu
R²=0.999



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Fuat ASLAN
Doğum Yeri ve Tarihi	Malatya, 20.08.1982
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Bölümü 58140 Sivas
E-posta Adresi	fuataslan211@yahoo.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Akçadağ Anadolu Öğretmen Lisesi, 2000
Lisans	Ege Üniversitesi, 2005
Tezsiz Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi, 2011
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi, 2012 - Cumhuriyet Üniversitesi, 2015

İş Tecrübesi

İzmir Fen Lisesi	Kimya Öğretmeni, 2005 - 2006
Zafer Dershaneleri	Kimya Öğretmeni, 2006 - 2012
Cumhuriyet Üniversitesi	Bilgisayar İşletmeni, 2013 - ...

Yayınlar

Ulusal	1. Fuat Aslan, Emine Ulutaş, YGS-LYS Kimya Konu Anlatımlı Test Kitabı, Tek Yıldız Yayınları, 2010
	2. Fuat Aslan, YGS Kimya Konu Özetli Soru Bankası, Zafer Yayınları, 2011
	3. Fuat Aslan, YGS-LYS Hazırlık Dergileri, Zafer Yayınları, 2006-2012
	4. Fuat Aslan, SBS Hazırlık Dergileri, Zafer Yayınları, 2006-2012