

171224

**KİTOSAN VE PÓLİAKRİLAMİT-KİTOSAN
KOMPOZİTİNE U, Th, Pb, Tl, Ra, Bi ve Ac
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**RECEP AKKAYA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2005**

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİTOSAN VE POLİAKRİLAMİT-KİTOSAN
KOMPOZİTİNE U, Th, Pb, Tl, Ra, Bi ve Ac
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

RECEP AKKAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

2005

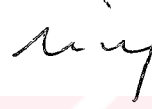
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, Jürimiz tarafından, Kimya anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Raif GÜLER



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ulvi ULUSOY



Üye : Yrd.Doç. Dr. Ünsal AÇIKEL



ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

22.07.2005



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Rauf AMİROV

**KİTOSAN VE POLİAKRİLAMİT-KİTOSAN
KOMPOZİTİNE U, Th, Pb, Tl, Ra, Bi ve Ac
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**RECEP AKKAYA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2005**

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Ulvi ULUSOY

Bölümü

Kimya Bölümü

İmza



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü Fen bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora tez yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iii
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
EKLER	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Adsorpsiyon	3
1.1.1. Adsorpsiyonu Etkileyen faktörler	4
1.1.2. Adsorpsiyon İzotermi	5
1.1.3. BET Adsorpsiyon İzotermi Sınıflandırması	5
1.1.4. Giles Adsorpsiyon İzotermi Sınıflandırması	7
1.1.5. Adsorpsiyon denklemleri	8
1.1.6. Adsorpsiyon Kinetiği	10
1.1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği	11
1.2. Kitosan Hakkında Genel Bilgi	12
1.2.1. Kitosanın Metal Uzaklaştırılmasında Kullanımı	14
1.3. Hidrojeller	16
1.4. Radyoaktivite, Doğal Radyoaktif Seriler ve Temel Bozunma Türleri	17
1.5. Gama sayım sistemi	19
1.6. Uranyum ve Toryum	20
1.7. Kurşun	22
2. DENEYSEL TEKNİK	23
2.1. Kullanılan Kimyasallar	23
2.2. PAA-Ch Kompozitinin Hazırlanması	23
2.3. Yapısal Analiz	24
2.4. Adsorplanan Türlerin Kitosan'ın Kütle Artışı ile Değişimi	24
2.5. Sulu Çözeltilerden Ch ve PAA-Ch'ye Pb^{2+} , UO_2^{2+} , Th^{4+} Adsorpsiyonu	24
2.5.1. Pb^{2+} Adsorpsiyonu	24
2.5.2. UO_2^{2+} Adsorpsiyonu	25

2.5.3. Th ⁴⁺ Adsorpsiyonu	25
2.6. Adsorpsiyon Kinetiği	26
2.7. Florit Özüünden Doğal Radyoaktif Tl ⁺ , Pb ²⁺ , Ra ²⁺ , Bi ³⁺ ve Ac ³⁺ Adsorpsiyonu	26
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
3.1 Verilerin Değerlendirilmesi	28
3.2. Yapı Analizi	29
3.3 Adsorplanan Türlerin Kütle Artışı ile Değişimi	32
3.4. Sulu Çözeltiden Ch ve PAA-Ch'ye Pb ²⁺ , UO ₂ ²⁺ ve Th ⁴⁺ Adsorpsiyonu	33
3.5. Adsorpsiyon Kinetiği	37
3.6. Florit Özüünden Doğal Radyoaktif Tl ⁺ , Pb ²⁺ , Ra ²⁺ , Bi ³⁺ ve Ac ³⁺ Adsorpsiyonu	40
4. SONUÇLAR	45
5. KAYNAKLAR	47
6.ÖZGEÇMİŞ	52
7. EKLER	53

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİTOSAN VE POLİAKRİLAMİT-KİTOSAN KOMPOZİTİNE U, Th, Pb, Tl, Ra, Bi ve Ac ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Recep AKKAYA

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ulvi ULUSOY

Bu incelemenin temel amacı, bu çalışmada adsorban olarak kullanılan ve bir hidrojel olan polyakrilamit (PAA) ile kitosandan (Ch) oluşan kompozitin (PAA-Ch) hazırlanması ve bu yapının adsorban özelliklerinin araştırılmasıdır. PAA yüksek su tutma özellikleri ve metal adsorpsiyonuna asal (inert) davranışı nedeniyle kompozitin polimer bileşeni olarak kullanılmıştır. Kompozitin diğer bileşeni olan kitosan selülozdan sonra doğada en yaygın bulunan bir biyopolimer olan kitinden elde edilen bir aminopolisakkarittir.

Ch ve PAA-Ch'nin yapısal karakterizasyonu FT-IR spektrumları alınarak yapılmıştır. Bunların adsorplama özellikleri ise Pb^{2+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} ve toryum içerikli florit mineralinden özütlenen bir çözeltiden doğal radyoaktif metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları ile karşılaştırılarak araştırılmıştır. Adsorpsiyon incelemesinde; Pb^{2+} , Th^{4+} ve UO_2^{2+} spektrofotometrik (UV-VIS), florit özüt çözeltisinden doğal radyoaktif element iyonları (Tl^+ , Pb^{2+} , Ra^{2+} , Bi^{3+} ve Ac^{3+}) ise gama spektrometrik [NaI(Tl)] dedektör ile kombine çok kanallı analizör

ve ilgili bilgisayar programı içeren sayım sistemi kullanılarak] yöntemle saptanmıştır. Adsorpsiyon parametreleri deneysel olarak bulunan adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir ve Freundlich denkliklerine uyumundan türetilmiş ve adsorpsiyon kinetiği araştırılmıştır.

Ch ve PAA-Ch'nin IR spektrumlarının karşılaştırılmasından PAA-Ch'nin PAA ve Ch arasında bir kimyasal bağlanma olmadığını ve yapının iki polimerik yapının kompoziti (karışım) olduğu bulunmuştur. Hem Ch hem de PAA-Ch için bulunan Pb^{2+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir ve Freundlich modellerine uyduğu ve izotermelerin Giles sınıflandırmasında L ve H-tip izotermelere uyduğu saptanmıştır. Bu sonuç Ch ve PAA-Ch'nin Pb^{2+} , Th^{4+} ve UO_2^{2+} iyonlarına yüksek ilgisinin olduğunu göstermiştir. Tl^+ , Pb^{2+} , Ra^{2+} , Bi^{3+} ve Ac^{3+} iyonlarına ait izotermelerin ise her iki yapı için C-tip olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon istemliliğinin bir ölçüsü olan Langmuir denge sabiti (K_L ; L ve H-tipler için) ve dağılım katsayısı (K_d ; C-tip için) değerlerinin PAA'nın yapıya girmesi ile anlamlı bir şekilde arttığı bulunmuştur. Yine aynı iyonlarla ilgili yapılan kinetik inceleme sonucun da genel olarak beklenildiği gibi adsorpsiyonların I. derece tepkime kinetiğine uyduğu görülmüştür.

PAA-Ch, Ch'nin bir polimer ile kompoziti olarak ilk kez bu incelemede kullanılmıştır. Adsorpsiyon sonuçları Ch ve PAA-Ch'nin adsorpsiyon kapasiteleri temelinde kıyaslandığında Ch'nin kompozit yapısında daha işlevsel bir adsorban olduğu görülmektedir. Saf olarak Pb^{2+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} ve özüt çözeltiden bazı iyonlar için yapılan bu incelemenin sonuçları bu kompozitin diğer metal iyonları içinde kullanılabileceğini göstermektedir. PAA-Ch'nin çevre kirliliğine neden olan boya ve pestisit gibi organik kökenli diğer atıklar için de etkin bir adsorban olabileceği öngörülmektedir.

Anahtar sözcükler: Adsorpsiyon, kompozit , kitosan, uranyum, toryum, kurşun, radyoaktif metallere, kinetik

SUMMARY

MSc Thesis

CİTOSAN AND POLYACRYLAMIDE - CİTOSAN COMPOZİTE U, Th, Pb, Tl, Ra, Bi ve Ac ADSORPTION INVESTIGATION

by

Recep AKKAYA

Cumhuriyet University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Dr. Ulvi ULUSOY

The principle concern of this study is that the preparation of the composite of polyacrylamide (PAA) and chitosan (Ch) and the investigation of adsorptive features of this composite (PAA-Ch). The reason of preference for PAA is its high affinity to water so that its swelling feature and its inert behaviour against metal ions. Ch, as the other component of the composite is as of the commonest aminopolysaccharides after cellulose is produced from chitin.

FT-IR spectra of Ch and PAA-Ch have been evaluated for analysis of the chemical structures of the adsorbants. The study for the adsorptive features of Ch and PAA-Ch and their comparison were performed for the adsorptions of Pb^{2+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} and some naturally occurring radioactive metal ions (Tl^+ , Pb^{2+} , Ra^{2+} , Bi^{3+} and Ac^{3+}) in secular equilibrium with Th in a leaching solution obtained from fluorite mineral. While spectrophotometric (UV-VIS) method was employed for

determination of Pb^{2+} , Th^{4+} and UO_2^{2+} , a gamma spectrometer [NaI(Tl) detector combined with a multi channel analyser and relevant software] was used for the naturally occurring radioactive ions. Adsorption parameters have been derived from the compatibility of the experimental isotherms to the Langmuir and Freundlich models. The adsorption has also been investigated from the kinetic point of view for Pb^{2+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} .

From the comparison of the IR spectra of Ch and PAA-Ch, it has been envisaged that there is not any chemical bond formation between PAA and Ch so that the structure is the composite (mixture) of PAA and Ch. The adsorption isotherms of both Ch and PAA-Ch for Pb^{2+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} adsorptions were compatible to the Langmuir and Freundlich models so that they were of L and H-type of Giles classification. This has been concluded that the both adsorbants had high affinity to Pb^{2+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} ions. The isotherms were of C-type of the classification for Tl^+ , Pb^{2+} , Ra^{2+} , Bi^{3+} and Ac^{3+} . It has been found that the values of Langmuir equilibrium constant (K_L for L and H-types) and coefficient of distribution (K_d for C-type) as the measure of adsorption spontaneity are significantly improved with the PAA involvement to Ch. From the investigation for the adsorption kinetics, the degree of adsorption kinetics is of first degree, as it is expected.

PAA-Ch as a composite of Ch with a polymer has been used first time in this investigation. When the adsorption results are compared on the base of adsorption capacities of Ch and PAA-Ch, it has seen that Ch in the composite is more functionalised than that its bare structure. The results of the study suggest that Ch and its composite can be used removal for the other metal ions, which are out of the scope of this work. It is also envisaged that these adsorbants are also potential materials for environmentally hazardous wastes containing organics such as dye and pesticides.

Key words: adsorption, composite, chitosan, uranium, thorium, lead, radioactive ions, kinetics

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tezin her aşamasında büyük ilgi ve anlayış göstererek beni destekleyen ve yol gösterici niteliği ile her zaman bana ışık tutan Değerli Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ulvi ULUSOY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezin deneysel aşamasında tecrübeleri ile bana yardımcı olan Arş. Gör. Selçuk ŞİMŞEK'e teşekkür ederim

Tezimin her aşamasında maddi ve manevi desteğini hep yanımda hissettiğim, hayat kaynağım, sevgili eőim Birnur AKKAYA'ya sonsuz teşekkürler.

Her konuda desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. BET adsorpsiyon izotermine ait 5 tip sınıflandırma	6
Şekil 1.2. Giles Adsorpsiyon İzotermi Sınıflandırması	7
Şekil 1.3. Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapıları	13
Şekil 1.4. Uranyum (4n+2) serisi	18
Şekil 1.5. Toryum (4n) serisi	19
Şekil 1.6. Aktinyum (4n+3) serisi	19
Şekil 1.7. NaI(Tl) için dedektör ve zırlamanın şematik gösterimi	20
Şekil 3.1. İncelemede kullanılan adsorbanların FT-IR spektrumları (A: PAA, B: Ch, C: PAA-Ch)	31
Şekil 3.2. Ch'ye Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Th^{4+} adsorpsiyonunun kütle ile değişimi	32
Şekil 3.3. Başlangıç derişimi 1.2×10^{-4} - 9×10^{-3} (25-2000 ppm) aralığında değişen Pb^{2+} 'nin Ch ve PAA-Ch'ye adsorpsiyon izotermi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	33
Şekil 3.4. Başlangıç derişimi 9×10^{-5} - 7×10^{-3} (25-2000 ppm) aralığında değişen UO_2^{2+} 'nin Ch ve PAA-Ch'ye adsorpsiyon izotermi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	34
Şekil 3.5. Başlangıç derişimi 1×10^{-4} - 9×10^{-3} (25-2000 ppm) aralığında değişen Th^{4+} 'nin Ch ve PAA-Ch'ye adsorpsiyon izotermi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	35
Şekil 3.6. Ch ve PAA-Ch'a Pb^{2+} adsorpsiyonunda denge derişiminin zamanla değişimi ve deneysel verilerin $y=a+be^{-kt}$ denkliğine uyumu	38
Şekil 3.7. Ch ve PAA-Ch'a UO_2^{2+} adsorpsiyonunda denge derişiminin zamanla değişimi ve deneysel verilerin $y=a+be^{-kt}$ denkliğine uyumu	38
Şekil 3.8. Ch ve PAA-Ch'a Th^{4+} adsorpsiyonunda denge derişiminin zamanla değişimi ve deneysel verilerin $y=a+be^{-kt}$ denkliğine uyumu	39
Şekil 3.9. Ch ve PAA-Ch'ye Tl^+ adsorpsiyonu ile ilgili izoterm ve izotermin doğrusal bir denkliğe uyumu	41
Şekil 3.10. Ch ve PAA-Ch'ye Pb^{2+} adsorpsiyonu ile ilgili izoterm ve izotermin doğrusal bir denkliğe uyumu	41

Şekil 3.11. Ch ve PAA-Ch'ye Ra^{2+} adsorpsiyonu ile ilgili izoterm ve izotermin doğrusal bir denklige uyumu	41
Şekil 3.12. Ch ve PAA-Ch'ye Bi^{3+} adsorpsiyonu ile ilgili izoterm ve izotermin doğrusal bir denklige uyumu	42
Şekil 3.13. Ch ve PAA-Ch'ye Ac^{3+} adsorpsiyonu ile ilgili izoterm ve izotermin doğrusal bir denklige uyumu	42
Şekil 3.14. Ch ve PAA-Ch'ye Toplam skala adsorpsiyonu ile ilgili izoterm ve izotermin doğrusal bir denklige uyumu	43
Şekil 3.15. PAA-Ch'ye florit özütünden radyoaktivite adsorpsiyonunu gösteren adsorpsiyon öncesi (Standart) ve sonrası (PAA-Ch) denge çözeltilerden alınmiş γ -spektrumları	43

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri	4
Çizelge 1.2. Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri	9
Çizelge 3.1. Ch, PAA-Ch, kompozitlerine Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Th^{4+} adsorpsiyonundan türetilen Langmuir ve Freundlich parametreleri	36
Çizelge 3.2. % Adsorpsiyon değerleri	37
Çizelge 3.2. Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Th^{4+} iyonlarının 283 ve 298 K'de Ch ve PAA-Ch'ye adsorpsiyonlarından hesaplanan 'K' dağılım katsayıları	37
Çizelge 3.3. Ch ve PAA-Ch Pb^{2+} , UO_2^{2+} , Th^{4+} adsorpsiyonu için hız sabitleri ve yarılanma süreleri	39
Çizelge 3.4. Doğal Radyoaktif Tl^+ , Pb^{2+} , Ra^{2+} , Bi^{3+} ve Ac^{3+} iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen Langmuir izotermilerin doğrusal bir denkleme uyumundan bulunan 'K' dağılım katsayıları	44

EKLER

EK 1: Pb ²⁺ derişimlerinin ölçümünde kullanılan ayar eğrisi ($y=1.63.10^2X+3.07.10^{-2}$, $r^2=0.998$)	53
EK 2: UO ₂ ²⁺ derişimlerinin ölçümünde kullanılan ayar eğrisi ($y=3.63.10^2X+8.0.10^{-3}$, $r^2=0.999$)	53
EK 3: Th ⁴⁺ derişimlerinin ölçümünde kullanılan ayar eğrisi ($y=4.37.10^3X+1.97.10^{-1}$, $r^2=0.999$)	54



1. GİRİŞ

Biyolojik sistemler için zehirli (toksik) olan ve çok sayıda metali içeren endüstriyel atıklar yanı sıra nükleer reaktörler, uranyum ve toryum işletmelerinin atıklarındaki uranyum, toryum ve bunların radyoaktif bozunma ürünlerinin genellikle sulu çözeltilerden giderilmesi ve/veya geri kazanımı için çok sayıda kimyasal teknik geliştirilmiştir. (Pradas ve ark. 1994, Qadeer ve ark. 1994). Bunlar, iyon değiştirici reçineler ve membran kullanımı, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal, özütleme (ekstraksiyon) ve adsorpsiyon tekniklerini içerir. Bu işlemler içerisinde adsorpsiyon tekniğinin uygulanması ekonomik olması nedeniyle tercih edilendir.

İlgilenilen iyonlar için yüksek adsorpsiyon kapasitesi, seçicilik, kolay elde edilebilme, tekrar kullanılabilirlik ve çevre için güvenli olma iyi bir adsorban için aranan özelliklerdir. Mineraller ve biyopolimerler gibi düşük maliyetli bileşikler (kil, zeolit, uçucu küller, linyit, kitosan, fosfatlı kayalar vb.) adsorban olarak kullanılan doğal kökenli yapılardır. Bunları yanı sıra yapay reçineler ve polimerler de atık yönetiminde kullanılan adsorbanlardandır (Godelitsas ve ark. 1996, Egawa ve ark. 1991, Schumann ve ark.1998). Sıcaklık ve elektrolitik ortam değişimleriyle agregasyona uğrayarak geçirgenliklerinin değişimi doğal yapıların pratik adsorban olarak kullanımını sınırlayıcı nedenlerdendir.

Nanoteknoloji araştırmaları çok amaçlı materyallerin geliştirilmesi ile ilgili olup adsorpsiyon konusunu da kapsamaktadır. Bu konudaki temel düşünce adsorban olarak kullanılacak yapının mikro/nano boyutta işlevsel hale getirilmesidir. Bu işlevsellik örneğin bir doğal adsorbanla bir polimerin kompozitinin oluşturulması ile gerçekleştirilebilir (Şimşek, 2001). Elde edilen yapı hem doğal adsorbanın etkileşim yüzeyini arttıracak hem de adsorbanın bireysel özelliklerinden farklı yeni özelliklere sahip olacaktır.

Bu incelemenin temel amacı, bu çalışmada adsorban olarak kullanılan ve bir hidrojel olan polyakrilamit (PAA) ile kitosandan oluşan kompozitin hazırlanması ve bu yapının adsorban özelliklerinin araştırılmasıdır. PAA yüksek su tutma özellikleri ve metal adsorpsiyonuna asal (inert) davranışı (Domb ve ark.,1988) ve bir kil türü olan bentonitle oluşturduğu kompozitin etkin

adsorpsiyon özelliklerinin kanıtlanmış olması (Ulusoy ve ark.,2003) nedeniyle kompozitin polimer bileşeni olarak kullanılmıştır. Kompozitin diğer bileşeni olan kitosan selülozdan sonra doğada en yaygın bulunan bir biyopolimer olan kitinin alkali ortamda deasetilasyonu ile elde edilen önemli bir aminopolisakkarittir. Kitin istakoz, karides, yengeç gibi kabuklu deniz hayvanlarının kabuğundan, bazı omurgasızlardan ve funguslardan elde edilir ve yaygın olarak kullanılan bir adsorbenttir (Kawamura ve ark. 1997, Rodrigues ve ark. 1998, Guibal ve ark, 1999).

Oluşturulan kompozitin ve kompozit bileşeni kitosanın adsorplama özellikleri Pb^{2+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} ve yüksek toryum içerikli florit mineralinden özütlenen bir çözeltiden doğal radyoaktif metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları ile karşılaştırılarak araştırılmıştır. Kullanılan adsorplayıcıların yapısal özellikleri belirlenmiş, ilgi iyonlar için adsorpsiyon parametreleri deneysel olarak bulunan adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir ve Freundlich denklemlerine uyumundan türetilmiş ve adsorpsiyon kinetiği araştırılmıştır.

1.1. Adsorpsiyon

bir sulu çözültiden bir katıya adsorpsiyon, çözültideki çözünen türün katı yüzeyine tutunması olayıdır. Kısaca adsorpsiyon bir maddenin yüzeye tutunması olayıdır. Bir katı ya da sıvı adsorban fazı içindeki iyonlar, atomlar ya da moleküller arası etkileşim kuvvetleri çevrelerindeki diğer iyonlar ya da moleküller ile dengelenirken, faz sınırındakiler dengede değildir. Bu nedenle katı veya sıvı adsorban yüzeyleri temas ettikleri gaz ya da sıvı içindeki iyon, atom ya da molekülleri çekerler. Bu kuvvetlerle katı ya da sıvı yüzeyinde maddelerin tutunmasına adsorpsiyon denir. Bunun sonucu olarak, karışmayan iki faz etkileştirildiğinde ara yüzeyde türlerden birinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazda azalır. Adsorpsiyon olayında ara yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan, bu yüzeye ise adsorplayıcı adı verilir.

Adsorpsiyon gaz tepkimelerinin katalizlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Katı yüzeyinde oluşan gaz adsorpsiyonu ve bununla gerçekleştirilen tepkimeler endüstride büyük önem taşımaktadır. Çözültiden adsorpsiyon ise, şekerin beyazlatılması ve bir çok renkli maddenin boyalardan arındırılmasında kullanılmaktadır. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu da çözültiden adsorpsiyonun uygulama alanlarından biridir. Çözelti ya da gaz ortamındaki bazı maddelerin seçimli adsorpsiyonu ile birbirinden ayrılması, saflaştırılması, nitel ve nicel analizi yapılmaktadır. Değişik ara yüzeylerde olan adsorpsiyonlar ve kullanıldıkları alanlar Çizelge 1.1' de verilmiştir (Greegg,1965).

Fiziksel, Kimyasal ve Değişim (İyon değişimi gibi) olmak üzere üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

Fiziksel adsorpsiyon: Moleküller arası düşük çekim veya van der Waals' kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorplanan adsorbânın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir).

Kimyasal adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetli sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir

molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

Çizelge 1.1. Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri

Ara yüzey	Ara yüzeyde oluşan olaylar
Katı-gaz	gaz adsorpsiyonu, süblimleşme, sürtünme, katıların bozunması, katılarla gazların kimyasal tepkimesi, katılarda çekme dayanıklılığı, toz, duman, kataliz
Katı-sıvı	çözünmüşlerin adsorpsiyonu, suya karşı koruma, katı sollar, elektrolit işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, minerallerin yüzdürülmesi, kataliz
Katı-katı	katılar arası tepkimeler, adezyon, kohezyon, alaşımların direnci, sürtünme
Sıvı-gaz	buharlaşıma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük, sis
Sıvı-sıvı	Emülsiyonlar

Değişim (exchange) adsorpsiyonu: Adsorban ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik kuvvetine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

1.1.1. Adsorpsiyonu Etkileyen faktörler

Adsorpsiyona etkileyen birçok etken bulunmaktadır. Bunların en önemlileri; adsorplananın derişimi, sıcaklık, pH ve tuz türü/ derişimi olarak sıralanabilir.

Derişim etkisi: Genellikle adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplayıcı yüzeyinde tutunan moleküllerin sayısı artar. Kimyasal adsorpsiyonda, tek tabaka

kaplandıktan sonra daha adsorplanma olmayacağından belirli bir derişimin üzerinde adsorplanan madde miktarı sabit kalacaktır.

Sıcaklık etkisi: Genel olarak, adsorpsiyon sıcaklıkla azalır. Sıcaklık makromoleküllerin zincir esnekliğini etkilemekte ve desorpsiyona neden olabilmektedir. Adsorpsiyonda etkinlenmemiş bir durum söz konusu iken desorpsiyonun gerçekleşmesi için etkinleşme enerjisine gerek vardır. Sıcaklığın artması ile, gereken etkinleşme enerjisi sağlandığı ölçüde adsorplanan moleküller desorpsiyona uğrar.

pH etkisi: Çoğu polimerlerin yapılarında iyonlaşabilen asidik grupların bulunduğu bilinmektedir. Artan pH ile yapıdaki bu gruplar daha çok iyonlaşmakta ve çözeltiyle olan etkileşimleri artmaktadır.

Tuz etkisi: Polimerlerin yapılarındaki iyonlaşabilen gruplar ortamda bulunan tuz iyonları ile küçük olmaları nedeniyle daha kolay etkileşerek adsorpsiyon için gerekli aktif merkezlerin doldurulmasına ve dolayısıyla adsorpsiyonun azalmasına neden olacaktırlar (Sarıkaya, 1993).

1.1.2 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklık ve basınçta adsorplanan madde miktarının adsorplanmadan kalan adsorplananın denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eş sıcaklık eğrilerine *adsorpsiyon izotermi* denir (Sarıkaya, 1993).

Gazların adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarda Braun, Emmet ve Teller (BET) adsorpsiyon izotermi, çözülden adsorpsiyon için Giles adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır.

1.1.3. BET Adsorpsiyon İzotermi Sınıflandırması

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonu için Brauner, Emmet ve Teller (BET) tarafından geliştirilen beş tip adsorpsiyon izotermi vardır (şekil 1.1).

•**Tip 1.** Tek tabakalı adsorpsiyonu açıklayan izoterm tipidir. Kimyasal adsorpsiyonda tek tabakalı kaplanma olduğundan Langmuir tipinde bu izoterm görülmektedir. Giles adsorpsiyon izotermelerinde L veya H tip olarak sınıflandırılır.

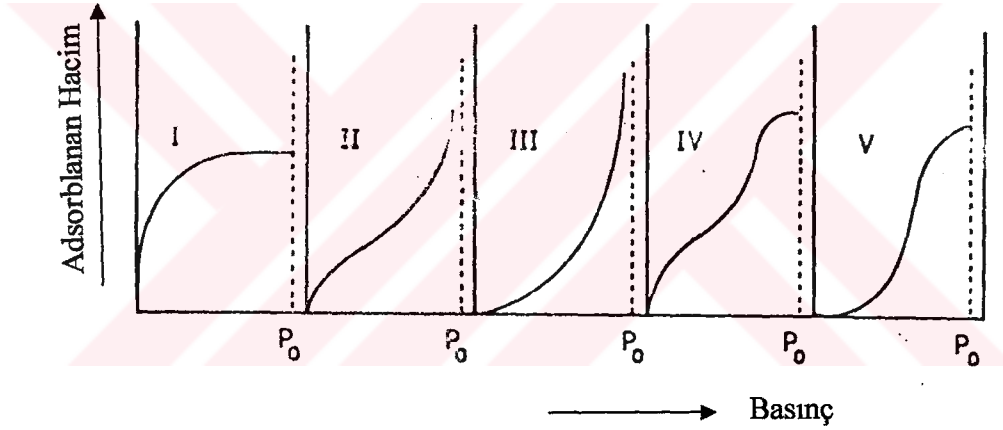
•**Tip 2.** Çok tabakalı adsorpsiyonu açıklayan izoterm tipidir. Başlangıçta Tip 1

özelliği gösteren izoterm sonrasında ters yönde bir eğim izler. Başlangıç kimyasal ve tek tabakalı adsorpsiyonu sonra ki durum ise tabakalı olarak adsorplanmayı tanımlar.

•*Tip 3.* Adsorplama gücü düşük olan katılardaki adsorpsiyonu açıklamaktadır. Giles adsorpsiyon izetermelerinde S tip olarak sınıflandırılır..

•*Tip 4.* Sık gözenekli katıların adsorpsiyon izotermeleri bu tipe uymaktadır. Giles adsorpsiyon izetermelerinde L tipin ardıl tekrarlanması şeklindedir.

•*Tip 5.* Adsorplama kapasitesi düşük ve sık gözenekli katılardaki adsorpsiyonu açıklayan izoterm tipidir. Giles adsorpsiyon izetermelerinden S tipine benzemektedir.



Şekil 1.1. BET adsorpsiyon izotermine ait 5 tip sınıflandırma (Thomas ve Thomas, 1996)

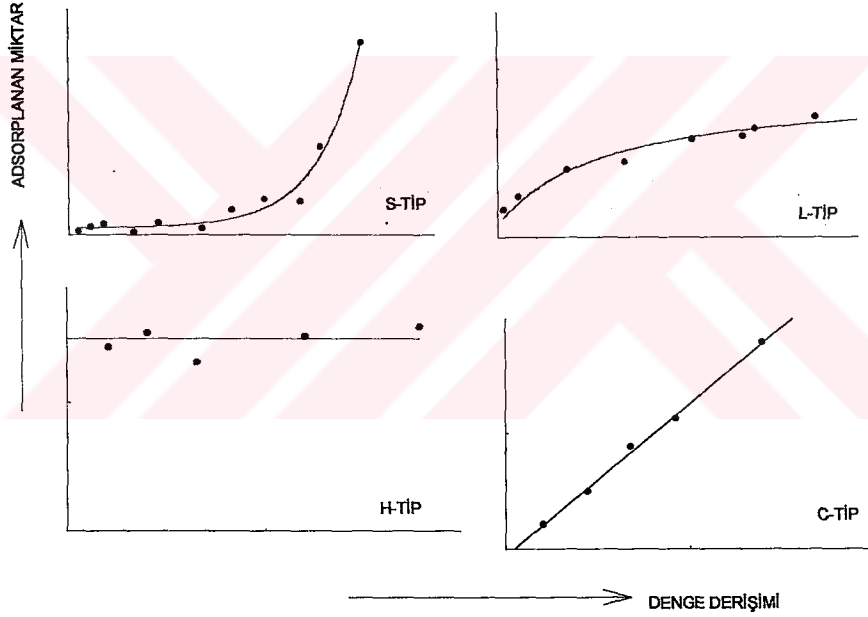
Bu izotermeler, çözeltilerinden katılara çözünen adsorpsiyonunda da kullanılmaktadır. Ancak çözücü etkisi ve çözünen türler arasındaki etkileşimler yok sayıldığından çözeltili adsorpsiyonuna ilişkin izotermelerin açıklanmasında eksiklikler görülmektedir. Bu nedenle çözeltili adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmasının açıklanmasında Giles sınıflandırması kullanılmaktadır.

1.1.4. Giles Adsorpsiyon İzotermi Sınıflandırması

Giles ve çalışma arkadaşları tarafından organik çözünenlerin adsorpsiyon izotermi incelenmiş ve çözelti adsorpsiyon izotermi için bir sınıflandırma sistemi geliştirmişlerdir.

Elde edilen bu izoterm, başlangıç eğimlerine göre dört ana sınıfa ve eğrinin üst kısımlarının şekline göre de her bir sınıf kendi içinde alt sınıflara ayrılmaktadır (Giles, 1960).

Giles adsorpsiyon izotermi ana sınıfları; S, L (Langmuir tipi), H (yüksek çekimli) ve C (sabit dağılım) olarak isimlendirilmiştir (şekil 1.2).



Şekil 1.2. Giles Adsorpsiyon İzotermi Sınıflandırması

S eğrileri: Eğride görülen ilk bükülme, artan derişimle adsorpsiyonun daha kolay olduğunu göstermektedir (şekil 1.1, Tip3). Bu tip eğri veren çözünen molekülleri,

- monofonksiyoneldir yani molekülde adsorpsiyon için uygun olan tek bir işlevsel grup bulunmaktadır,
- adsorplanan tabaka ile az moleküler etkileşime sahiptir,
- adsorplayıcıdaki merkezler için çözücü molekülleri ya da diğer adsorplanan

türler ile kuvvetli bir yarışmaya girebilmektedir.

L eğrileri (Langmuir izotermi): Eğride görülen ilk bükülme, (şekil 1.1, Tip3) adsorplayıcıda bulunan merkezlerin dolu olduğunu ve sonradan gelen çözünenlerin boş merkezler bulmasının güç olduğunu göstermektedir. Bu ise adsorplanan çözünen moleküllerinin yüzey ile kuvvetli moleküller arası etkileşime sahip olduğunu gösterir.

H eğrileri (yüksek ilgi): Bu eğri daha çok çözünen türler iyonik miseller olarak adsorplandığında ve düşük çekiciliğe sahip iyonlarla yüksek çekiciliğe sahip iyonlar yer değiştirdiğinde görülmektedir. Bu tip eğri veren sistemlerde, çözünen yüksek çekiciliğe sahiptir ve seyreltik çözeltilerde ya tamamen adsorplanır ya da çözeltide geriye kalan miktar ölçülemeyecek kadar azdır.

C eğrileri (sabit dağılım): Doğrusal eğrilerdir ve çözünen türler katı içerisine çözücünden daha kolay girdiğinde görülmektedir. Bu tip adsorpsiyon çözücüsüz adsorpsiyon olarak da anılır. Farklı derecelerde kristallige sahip bölgeler içeren ve moleküller için uygun gözenekli yapıya sahip bir adsorplayıcı varlığında adsorplayıcı için çözücüye göre daha yüksek çekiciliğe sahip bir çözünen bulunduğunda ve çözünen çok girici olduğunda bu tip görülmektedir (Giles, 1960).

1.1.5. Adsorbsiyon denklemleri

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olmaktadır. Çizelge 1.2. de adsorpsiyon izotermi eşitlikleri ile birlikte gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri (Altın ve ark., 1998'den yararlanarak düzenlenmiştir)

<u>İzoterm</u>	<u>Eşitlik</u>
Langmuir	$Q = \frac{KCX_M}{1+KC}$
Freundlich	$Q = (KC)^\beta$ veya $Q = aC^\beta$
Langmuir-Freundlich	$Q = \frac{(KC)^\beta X_M}{1+(KC)^\beta}$
Redlich-Petersen	$Q = \frac{KCX_M}{(1+(KC)^\beta)}$
Toth	$Q = \frac{KCX_M}{[1+(KC)^\beta]^{1/\beta}}$
Dubinin-Radushkevich	$\ln Q = -\beta [\ln^2(KC)] + \ln X_M$
Doğrusallaştırılmış Langmuir	$\frac{C}{Q} = \frac{C}{X_M} + \frac{1}{K_X X_M}$
Lineweaver-Burk	$\frac{1}{Q} = \frac{1}{X_M} + \frac{1}{X_M KC}$
Eadie-Hoffstee	$Q = X_M - \frac{Q}{KC}$
Doğrusallaştırılmış Freundlich	$\ln Q = \beta \ln K + \beta \ln C$ veya $\ln Q = \ln a + \ln b$
Karşılaştırmalı Langmuir	$Q_1 = (Mk_1/k_2(c_1/c_2))/(1+k_1/k_2(c_1/c_2))$ $\frac{c_1/c_2}{Q} = \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{X_M} + \frac{1}{X_M} \frac{c_1}{c_2}$

Q; adsorplayıcının gramı başına adsorplanmış madde miktar (mol/g adsorbant); C; denge derişimi (mmol/L), X_M; maksimum adsorpsiyon kapasitesi; β, heterojenlik derecesi (0 < β < 1) a; adsorpalananın adsorplayıcıya ilgisi ile ilgili bir parametre

1.1.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorblanan-adsorban temas süresi yani alkoyma süresi bulunur. Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması önemli bir adımdır (Ho ve ark.1999). Bir çözültide bulunan adsorblananın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Sawyer ve ark 1978, Keskinan ve ark, 2003).

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorblanan, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (*bulk solution transport*). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorblanan buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (*film mass transfer/boundary layer diffusion*).
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (*intraparticle diffusion*).
4. En son olarak da adsorblanan adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir (Başibüyük ve ark 2003, Chu ve ark, 2002, Keskinan ve ark, 2003). 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğu söylenebilir (Başibüyük ve ark 2003).

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır (Aksu ve ark, 2001, Benguella ve ark, 2002).

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\ln \frac{(Q_d - Q_t)}{Q_d} = -kt$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{Q_d} = \left[\frac{1}{k_{2,(yalancı)} \cdot Q_d^2} \right] + \frac{1}{Q_d} t$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{(Q_d - Q_t)} = \frac{1}{Q_d} + kt$$

$k_{1.derece}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})

$k_{2,(yalancı)derece}$: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($L \cdot mol^{-1} \cdot dk$)

$k_{2.derece}$: İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($L \cdot mol^{-1} \cdot dk$)

Q_d : Dengedeki adsorplanan madde miktarı ($mol \cdot kg^{-1}$)

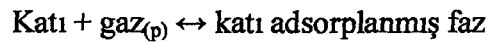
Q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı ($mol \cdot kg^{-1}$)

$\ln(Q_d - Q_t)$, t/Q_t ve $1/(Q_d - Q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe

konulmalarıyla k_1 , $k_{2,(yalancı)}$ ve k_2 değerleri hesaplanır.

1.1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasında entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi



şeklinde yazılabilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli gazın $\mu = \mu^0 + RT \ln(P/P^0)$ kimyasal potansiyeline eşit olacağından

$$\begin{aligned}\mu_a &= \mu^0 + RT \ln(p/p^0) \\ \ln(p/p^0) &= (\mu - \mu^0)/RT = \Delta G/RT \\ \Delta G &= RT \ln(p/p^0) = -RT \ln K\end{aligned}$$

Eşitliği yazılabilir. Buna göre adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında $K = 1/(p/p^0)$ ilişkisi vardır. Burada ΔG adsorpsiyon serbest entalpisini göstermektedir. Bu bağıntılar kullanılarak Gibbs-Helmholtz denklemi ile van't Hoff eşitliği bulunur. Buradaki ΔH adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısı (q_i) adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. Formül seyreltik çözeltiler için basınç yerine derişim alınarak,

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

şeklinde de düzenlenebilir.

Buhar fazından adsorpsiyondaki net adsorpsiyon ısı, izosterik adsorpsiyon ısından yoğunlaşma ısı çıkarılarak bulunur. Adsorpsiyon serbest entalpsi (ΔG) ve adsorpsiyon entalpsi (ΔH) arasındaki

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

eşitliğinden adsorpsiyon entropisi (ΔS) bulunur.

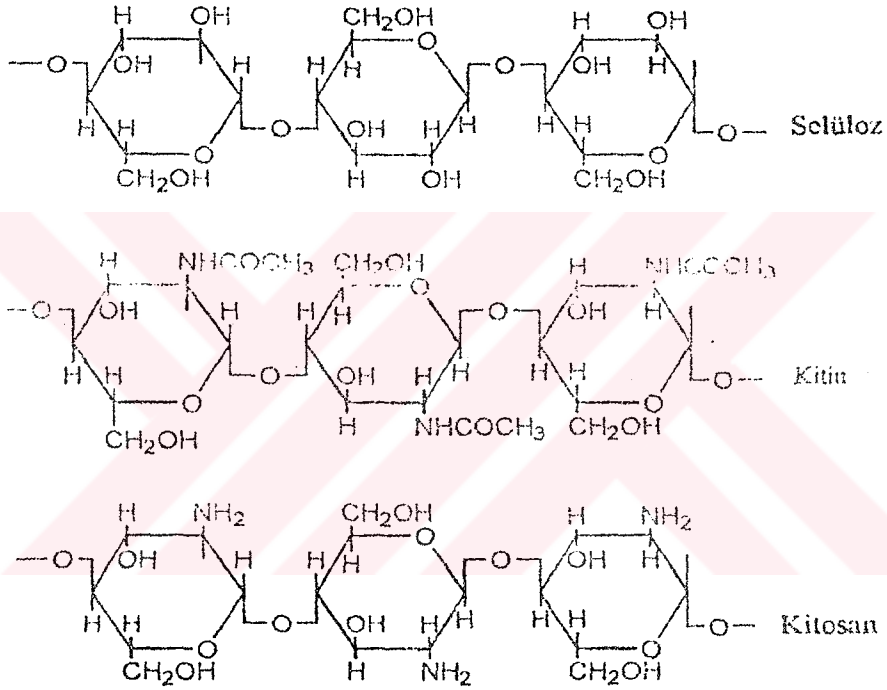
Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpsi ΔG daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon entalpsi (ΔH) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS) ise, adsorplanan moleküllerin türüne göre artı veya eksi işaretli olabilmektedir (Sarıkaya, 1993).

1.2.Kitosan Hakkında Genel Bilgi

Kitosan, selülozdan sonra doğada en yaygın bulunan biyopolimer kitinin alkali ortamda desetilasyonu ile elde edilen önemli bir aminopolisakkarittir. (Şekil 1.3 ; Guibal ve ark, 1999, Rodrigues ve ark, 1998). Kitin İstakoz, karides, yengeç gibi kabuklu deniz hayvanlarının kabuğundan, bazı omurgasızlardan ve funguslardan elde edilir ve yaygın olarak kullanılır (Kawamura ve ark 1997). Kitinin yüksek sıcaklıkta sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit içeren heterojen ortamda deasetilasyonu sonucu yapı kitosana dönüşür. Kitosan ucuz,

yüksek elde edilebilirliği olan, çevreye ve insanlara zarar vermeyen bir maddedir (Rodrigues ve ark, 1998).

Polisakkaritler bir çok hidroksil grubuna sahip doğal polimerlerdir ve büyük çoğunluğu canlı organizmalarla oldukça iyi uyuşabilirliğe sahiptir (Ohya ve ark, 1999). Hem kitin hem de kitosan kimyasal olarak selüloza benzer, yalnızca genel karbonhidrat yapısındaki 2 numaralı karbona bağlı R gruplarında farklılık vardır. Bu gruplar kitinde N-asetil, kitosanda amin, selülozda ise hidroksildir (Monterio ve ark, 1999)



Şekil 1.3. Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapıları (Rodrigues ve ark, 1998).

Kitosanın metal adsorpsiyonu için adsorban olarak kullanılmasının dışında malzeme özellikleri geliştirilerek mühendislik ve biyoteknolojik uygulamalarda da kullanılmıştır. Kontrollü ilaç salınımı (Ohya ve ark, 1992-1994), ilaç taşıyıcısı (Ouchi ve ark, 1989), enzim geri kazanımı (Yoshida ve ark, 1994), biyokatalizlerin tutturulacağı bir destek olarak kullanımı gibi bazı çalışmalar için kimyasal olarak modifiye edilmiş gözenekli çaprazbağlı kitosan kürecikleri üretilmiştir. Kitosan küreciklerinin parçacık yarıçapı, gözeneklilik, gözenek

dağılımı, ortalama gözenek yarıçapı, katı fazdaki ligand derişimi, özgül yüzey alanı v.b. özellikleri adsorban etkinliğine etki eden önemli özelliklerdir (Kawamura ve ark, 1997). Ayrıca kitosanın seçici geçirgen zar, kromatografi desteği, enzim immobilizasyon jeli gibi yeni bir sınıf fonksiyonel polimerik malzeme hazırlanmasında kullanılabilceği de yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (Seo ve ark, 1991).

1.2.1. Kitosanın Metal Uzaklaştırılmasında Kullanımı

Biyopolimerlerin birçok alanda kullanımlarının yanısıra atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için düşük maliyetli adsorban olarak kullanımları araştırılmaktadır (Volesky ve ark, 1995). Ağır metal iyonları genellikle endüstriyel atıklardan kaynaklanan çevreyi kirletici unsurlardır. Bunların ortamdan uzaklaştırılmalarında yaygın olarak kullanılan reçine polistiren temelli sülfonik asit reçinesidir. Bu reçinelerin sodyum tuzu evlerde ve endüstriyel su yumuşatma sistemlerinde demir, mangan, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların uzaklaştırılmasında kullanılır, Sülfonik asit reçinesi katyonların uzaklaştırılmasında etkili olmasına rağmen, farklı metal katyonları için seçici değildir. Bu yüzden bu reçine, metal iyonları içeren bir karışımdan seçici olarak bir metalin ayrılmasında kullanılamaz (Kondo ve ark, 1999).

Biyopolimerler düşük derişimlerdeki (ppm veya ppb seviyesinde) ağır metallerin adsorpsiyon ile uzaklaştırılmasında kullanılan adsorbanların bir grubudur. Bu adsorbanların seçiciliği ve verimliliği iyon değişim mekanizmalarına ve şelasyona bağlıdır (Crimi ve ark, 1997). Atık çözeltilerden katyonların uzaklaştırılması işleminde kitin ve kitosanın katyon adsorplama özellikleri nedeniyle özel bir önemi vardır. Kitosanın yapısında bulunan amin grupları, adsorpsiyon işleminde kitosanın kitinden daha yüksek bir potansiyele sahip olmasının yanında çözünürlüğünün de yükselmesinin başlıca sebebidir (Monterio ve ark, 1999). Kitosan biyopolimer zincirindeki her bir glukozaminde yer alan amino grubu, III. grup geçiş metallerinin iyonları için seçici bağlayıcı bir konum görevi görür (Inoue ve ark, 1988-1993). Ayrıca kitosanın üstün adsorpsiyon özellikleri şu faktörler ile de desteklenmektedir;

-Çok sayıda hidroksil grubuna sahip olması sebebiyle kitosanın yüksek hidrofilikliği vardır,

-Adsorpsiyonda kullanılmak üzere çok sayıda birincil amin gruplarına sahiptir,

-Kitosan polimer zincirinin esnek yapısı metal iyonları ile kompleksleşmede uygun yönelmelere izin verecek özelliktedir (Inoue ve ark, 1999).

Bazı çalışmalarda kitosan üzerine çeşitli ligandlar kimyasal olarak bağlanarak belirli metal iyonlarına karşı yüksek ilgi sağlanmış ve kitosanın kendine özgü adsorpsiyonunun daha da artırılmasına çalışılmıştır. Böylece kitosanın kimyasal modifikasyonu ile geçiş metal iyonu adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilebildiği bildirilmiştir (Tong ve ark, 1991, Guibal ve ark, 1995).

Becker ve ark. tarafından sulu asidik çözeltide çözünmeyen adsorbanlar oluşturmak için kitosan kürecikleri dialdehit ve tetrakarboksilik asit ile çapraz bağlanmıştır. Çapraz bağlanan kitosan kürecikleri kimyasal olarak modifiye edilmiş ve metal iyonlarının adsorplama kapasitesi ve seçiciliği artırılmıştır. Ni, Zn ve Cd iyonlarının pH 6'da sulu nitrat, klorür ve sülfat tuzları içeren çözeltilerde adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüştür. Hazırlanan 6 kitosan türevinin 4'ü sülfat çözeltisinde nitrat veya klorür çözeltilerinkinden daha fazla metal adsorpsiyon kapasitesine sahip olmuş, fakat metal iyonlarını bağlamada seçicilikleri düşmüştür (Becker ve ark, 2000).

Tan ve ark. sulu ortamdan zararlı atıkların uzaklaştırılmasında toksik metal bağlama ajanı olarak kullanılabilecek, dibenzo-16-c-5 kloroasetat taç eteri ve 3,5-di-t-butil dibenzo-14-c-4 dikloroasetat taç eteri ile çapraz bağlı iki yeni kitosan türevi sentezleyerek Pb(II), Cu(II), Cr(III) ve Ni(II) iyonları için bu kitosan türevlerinin adsorpsiyon ve seçicilik özelliklerini incelemişlerdir (Tan ve ark, 1999). Bu türevlerin Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının bir arada bulunduğu ortamdan Pb(II) ve Cu(II) iyonlarına karşı yüksek seçicilik ve iyi bir adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini bildirmişlerdir.

Başka bir çalışmada Kang ve ark. epiklorhidrin ile çapraz bağlı kitosan üzerine poliakrilonitrilin(PAN) bağlanmasıyla oluşturulan kitosan-PAN

kopolimerindeki siyano grupları ile hidroksil amin arasındaki reaksiyon ile amidoksili kitosan-PAN kopolimerin hazırlanmış ve Cu(II), Pb(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesini incelenmiştir.

Bir başka çalışmada da Crini ve ark. tarafından NaCNBH₃ varlığında kitosanın 2-formilbenzen sodyum sülfonat ve 4-formil-1,3-benzen sodyum disülfonatla reaksiyonuyla N-benzil mono ve disülfonat kitosan türevleri sentezlenmiş ve metal adsorpsiyonları incelenmiştir.

1990'lardan sonra ağır metal iyonlarının seçici ayırımını yapabilecek ve yüksek verimlilikte adsorplayacak kitosandan türetilmiş çok fazla sayıda şelatlaştırıcı reçine sentezlenmiştir (Innoue ve ark, 1997).

1.3. Hidrojeller

Büyük moleküller oluşturmaya yatkın fonksiyonel gruplar bulunduran basit moleküllerin tepkimesi ile oluşan bileşikler polimer olarak tanımlanır. Polimerler zincir yapılarına göre doğrusal polimerler, dallanmış yada az sayıda çapraz bağlanmış polimerler ve yüksek oranda çapraz bağlı polimerler olmak üzere üç grupta toplanırlar. Bu gruplar içerisinde çapraz bağlı polimerler uygun çözücülerde bekletildiğinde şişme özelliği gösterirler. Bu özelliği ile çapraz bağlı ağ yapılı polimerler Jel olarak tanımlanır.

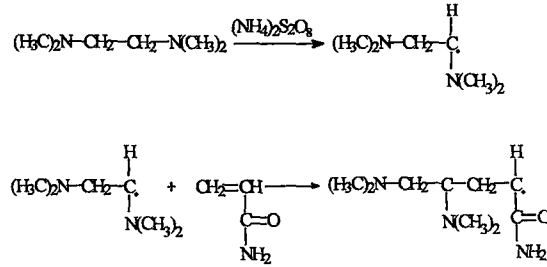
Polimerler içerisinde üç boyutlu çapraz bağlı ve su sever gruplar içeren ağ yapılı polimerler hidrojel olarak tanımlanır. Bu özellikleri ile hidrojeller hidrofil polimer olarak da adlandırılırlar. Hidrojeller yapılarına kütlelerinin en az %20'si kadar su alabilirler. Çapraz bağlı ağ yapıdaki bağlar kovalent yada iyonik bağlardır. Kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olarak nötral, iyonik hidrojeller ve içiçe girmiş ağ yapılar olmak üzere üç tip hidrojel vardır.

Hidrojel özelliği gösteren bir polimerde su sever gruplar olan hidroksil, karboksil, karboksil amin ve amid gibi grupların ana zincir yada yan dallarına bulunması gerekir. Bu gruplardan dolayı bağlanan su, jelin kütlelerini ve hacmini artırır ve jel şişmeye başlar. Bu grupların sayısı arttıkça jelin şişmesi de artar.

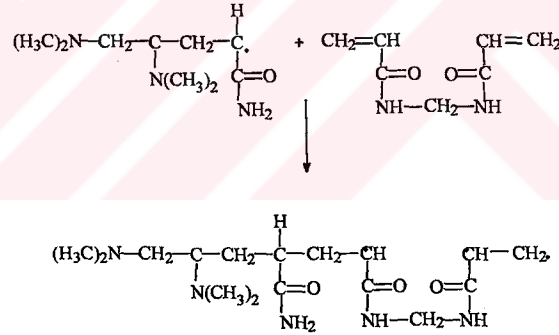
Şişmiş bir jelde polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan bağlı su, polimerin su sevmez grupları çevresinde toplanan ve sıkı bağlı olmayan ara yüzey

suyu ve polimerin gözeneklerini dolduran serbest ya da kütle suyu olmak üzere üç tür su bulunmaktadır(Çaldıran, 1997).

Bu özellikleri ile artan kullanım alanı bulan polimerlerin içerisinde en yaygın olanlarından biri de poliakrilamid hidrojelidir. Çapraz bağlı bir polimer olan poliakrilamidin oluşum mekanizması daha önce yapılan çalışmalarda açıklanmıştır. Akrlamid'in N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcı ile olası tepkimenin başlama basamağı aşağıda gösterilmiştir.



Büyüme basamağında akrilamid radikali çok sayıda çarpışmalarla monomerlere katılır ve zincir aşağıdaki gibi büyür (Çaldıran, 1997).

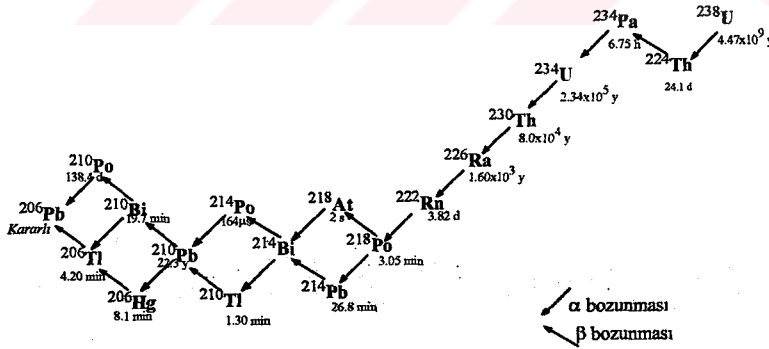


1.4. Radyoaktivite, Doğal Radyoaktif Seriler ve Temel Bozunma Türleri

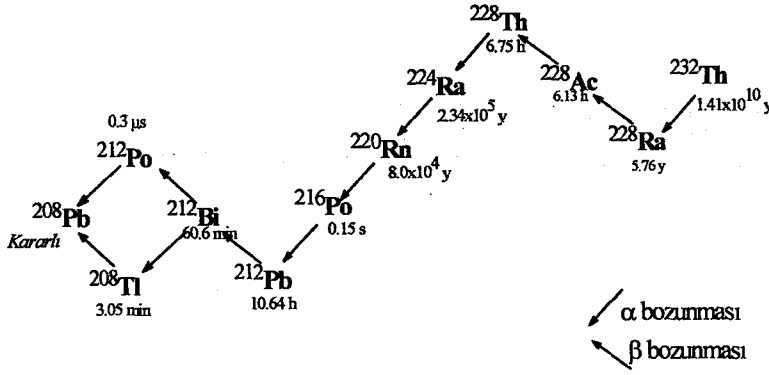
Radyoaktivitenin bir elementin atomu ile ilgili, elementin içinde bulunduğu kimyasal veya fiziksel halinden bağımsız bir özellik olduğu ilk kez 1898 yılında Pierre ve Marie Sklodowska Curie tarafından rapor edilmiştir. 1903 yılında Rutherford ve Soddy bu tanımları daha netleştirerek, radyoaktivitenin bir kimyasal atomun bir başka atoma kendiliğinden dönüşüm süreci olduğunu ve bu sürecin atom içinde atom altı dönüşümlerle ilgili olup radyoaktif ışınların bu dönüşüm süreçlerine eşlik ettiğini açıkladılar. Radyoaktivitenin sonsuz olmadığı ve süresinin bozunma olasılıkları açısından değerlendirildiğinde bir formülle

açıklanabileceği 1905 yılında E.von Scweidler tarafından gösterilmiştir. Genel olarak radyoaktif bozunma yasası olarak bilinen bu denklem, $N=N_0e^{-\lambda t}$ olarak gösterilir. Burada N_0 ve N sırası ile başlangıç ($t=0$) ve ölçüm yapılan andaki (t) radyoaktif çekirdeklerin sayısını, λ ise radyoaktif bozunma sabitini tanımlayıp; radyoaktif çekirdeklerin herhangi bir 't' anındaki miktarından yarısı miktarına düşmesine kadarki geçen süre yarılanma süresi olarak tanımlanır. $t_{1/2}$ ile λ arasında $\lambda=\ln 2/t_{1/2}$ bağıntısı vardır.

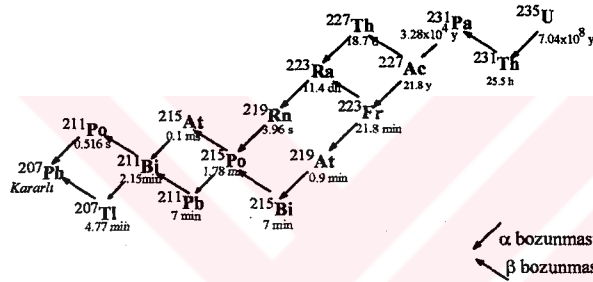
Radyoaktivitenin keşfi doğal radyoaktif elementlerin araştırılması ile ilgilidir. 19. yüzyıl sonları ve 20. yüzyıl başlarında U ve Th'un bilinen elementler arasında oluşu ve bu elementlerin saf halleri ve doğal ortamlarındaki (mineraller) ölçülen radyoaktifliklerinin farklılığı hem U ve Th'un bozunma ürünü çekirdeklerinin de radyoaktif olduğunu hem de izotopların keşfini beraberinde getirmiştir. Buna yönelik araştırmalar doğada 3 radyoaktif serinin varlığını göstermiştir. Bunlar; ^{238}U ile başlayıp kararlı ^{206}Pb ile sonlanan ve $4n+2$ serisi olarak da adlandırılan Uranyum Serisi (Şekil 1.4), ^{234}Th ile başlayıp kararlı ^{208}Pb ile onlanan ve $4n$ serisi olarak da adlandırılan Toryum Serisi (Şekil 1.5) ve ^{235}U ile başlayıp kararlı ^{207}Pb ile sonlanan ve $4n+3$ serisi olarak da adlandırılan Aktinyum serileridir (Şekil 1.6).



Şekil 1.4. Uranyum (4n+2) serisi



Şekil 1.5. Toryum (4n) serisi



Şekil 1.6. Aktinyum (4n+3) serisi

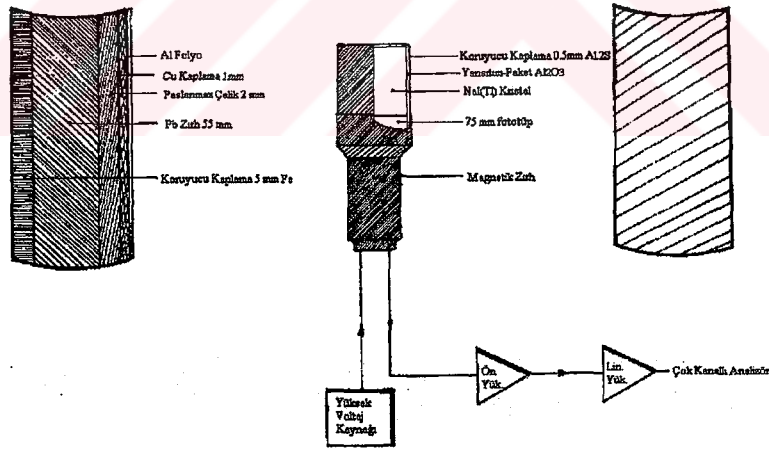
1.5. Gama sayım sistemi

γ -ışınmasının madde ile etkileşiminin nicel büyüklüklere dönüştürülmesine dayalı sistemler γ -sayım sistemleri olarak bilinir. Bu sistemlerde madde ile etkileşimin verimli bir şekilde ölçülebilir niceliklere dönüştürülmesi bir dedektörde gerçekleşir. Bu dönüşüm bir sintilasyon olayı olup sintilatör madde ise dedektör olarak kullanılır. En bilinen γ -dedektörleri yarı iletkenlerden yapılır; NaI(Tl), Ge(Li) ve HPGe en bilinen örneklerdir. Dedektörler ilgi aktif kaynağın aktivitesini daha verimli ölçmek amacı ile doğal kaynaklı ışınmaların etkisinin minimuma indirilmesi için genelde Pb'den yapılan bir zırhlama sistemi içinde kullanılır.

γ -ışınması ile dedektör etkileşimi bu araştırmada kullanılan NaI(Tl) dedektör için şu şekilde açıklanabilir. Gama ışınmasının NaI(Tl) kristalinde oluşturduğu yukarıda açıklanan madde ile etkileşim tipleri ile ilgili olarak koparılan elektronlar

yüksek voltajla destekli foto çoğaltıcı tüpten geçirilerek düşük elektrik akımına dönüştürülür. Bu akım önce bir ön yükselteç sonra da lineer bir yükselteçten geçirilerek çok kanallı analizöre aktarılır. Sonuç akımların karşı geldiği enerji ve şiddetleri (ilgi radyoaktivitenin büyüklüğüne bağlı) analog-dijital dönüştürücü yardımı ile bir spektruma dönüştürülür. Bu çalışmada kullanılan ve aşağıda özellikleri verilen NaI(Tl) dedektörü de içeren sayım sistemi (HARSHAW 12S tip, Almanya) ve zırhlama Şekil 1.7’de gösterilmiştir.

Dedektör tipi	NaI(Tl)
Kristal boyutu	7.6cm x 7.6cm (3"x3")
λ_{max} (nm):	410
Bozunma sabiti (μs)	0.23
Kırılma indisi	1.85
Yoğunluk ($kg.m^{-3}$)	3.670
Sintilasyon dönüşüm verimi	%100
Çözümleme gücü (661,5 KeV’de)	%7



Şekil 1.7. NaI(Tl) için dedektör ve zırhlamanın şematik gösterimi (Ulusoy, 1987)

1.6. Uranyum ve Toryum

Uranyum, 1789 yılında, Alman kimyager Martin Klaproth tarafından, peşblend mineralinden elde edilmiş ve Uranüs gezegeninin adı verilmiştir. Toryum ise 1828 yılında Norveç’in Breving yakınlarındaki Lövön adasında

bulunan siyah mineralden, İsveçli kimyager Jons Jakob Berzelliuss tarafından izole edilmiş ve bu elemente İskandinav savaş tanrısı Thor'un adı verilmiştir. Bunların radyoaktiviteleri Henry Becquerel tarafından keşfedilmiş, bir çok özellikleri M. Curie ve G. Schmit tarafından araştırılmıştır.

Bilindiği gibi; uranyum (U) ve toryum (Th) son elektronları 5f orbitallerinde bulunan iç geçiş serisi metallere ve aktinit serisi olarak adlandırılan elementlerin üyesidirler. Benzer elektron konfigürasyonlarından dolayı Th (Z=90) ve U (Z=92) benzer kimyasal özelliklere sahiptirler. Her iki element de doğada +4 yükseltgenme basamağında bulunur ve yarıçapları birbirine yakındır ($U^{4+}=1.05 \text{ \AA}$, $Th^{4+}=1.10 \text{ \AA}$) Bu nedenle; iki element yaygın şekilde birbirinin yerine geçebilir ve bu onların jeokimyasal uyumluluğunu sağlar. Bununla birlikte yükseltgenme koşulları altında U +6 değerlikli uranil iyonu (UO_2^{2+}) oluşturur ve uranil iyonu suda çözünür bileşikler oluşturur. Bundan dolayı U, yükseltgenme koşulları altında hareketli bir elementtir ve sadece +4 değerlikli olan ve genellikle suda çözünmeyen toryumdan ayrılır (Baybaş, 2003).

Doğal serilerde nükleer gama-spektrometrik saptama yöntemleri radyoaktif dengeye dayanır. Uranyum ve toryumu saptamak için mutlaka U ve Th'un gamalarını gözlemek ve ölçmek gerekmez. Bilinen radyoaktif bozunma yasası gereğince saf ana ve onun birincil-ikincil-üçüncül... vb. bozunma ürünleri, yarılanma sürelerinin bağlı büyüklüğüne bağlı olarak belli bir süre sonra dengeye gelecektir ($\lambda_{ana} \ll \lambda_{yavru}$ ise). Bu özellikten yararlanılarak yavru ürünlerin aktiviteleri ölçülüp ana çekirdeğin aktifliği, dolayısıyla miktarı hesaplanır (Friedlander ve diğ., 1981).

^{232}Th serisinde kısa yarılanma ömrüne sahip olan bozunma ürünleri çok daha kısa sürede dengeye ulaşır. Bu seride en uzun ömürlü ^{228}Ra 'un ^{232}Th ile dengeye gelmesi için 40 yıl gereklidir. ^{228}Th ile ^{228}Ra arasındaki denge ise 5 yılda sağlanır. Bu nedenle kapalı bir sistemde ^{232}Th serisindeki sürekli dengenin sağlanması için 45 yıllık süre yeterlidir.

1.7. Kurşun

Kurşun yumuşak, kurşuni renkli, ağır bir metaldir. 327°C de erir, 450°C de buharlaşır. Oldukça yoğundur ve kolayca esneyerek tel haline getirilebilir. Toz ve dumanı söz konusu olduğu zaman partikül boyutu küçüldükçe oksitlenmesi kolaylaşır, zehirlilik derecesi artar. Saf metal kurşun ile temas tehlikeli değildir. Buna karşın kurşun buharı ve kurşun oksit tozlarının solunması tehlikelidir. Seyreltik hidroklorik asit ve sülfürik asitten etkilenmez. Konsantre ve sıcak sülfürik asit ile kurşun sülfat oluşturur (Tünay ve ark, 1996).

Kurşun soğukta bile eriyerek kurşun nitrat ve nitroz buharları oluşturur. Organik asitler (asetik asit, sitrik asit, v.b.) kurşunu yavaş bir şekilde etkileyerek ilgili tuzlarının oluşmasına neden olurlar. 500 °C'nin üstündeki ısılarda buhar ve zararlı metalik tozlar çıkarır.

Kurşun doğada toksit metallerin başlıcalarındandır. Biyolojik sistemler için oldukça tehlikeli ve zararlıdır. Ayrıca radyoaktif bozunma ürünlerinin son bozunma ürünü olduğu için nükleer anlamdaki tehlikesi de bulunmaktadır.

Yerkabuğundaki konsantrasyonu az (eser elementler arasında) olmasına rağmen, kurşun insanoğlu tarafından eski zamanlardan beri çok iyi bilinen elementlerden (metallerden) birisidir. Metal eski Mısırlılar ve Babilliler tarafından da bilinmekteydi. Başlıca filizi galendir (PbS) ve metal genellikle bu filizinden elde edilir.

2. DENEYSEL TEKNİK

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada adsorplayıcı olarak Fluka (Almanya) ürünü Kitosan (Ch), Poliakrilamid-Kitosan (PAA-Ch) kompozitinin hazırlanmasında akrilamid monomeri (Merck, Almanya), çapraz bağlayıcı N,N'-metilenbisakrilamid (Sigma, ABD), amonyum persülfat (Merck, Almanya), N,N,N',N' tetrametil etilen diamin (Sigma, ABD) kullanılmıştır.

Pb, Th ve U elementlerinin adsorpsiyonu incelemesi için $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, $Th(NO_3)_4 \cdot 4(H_2O)$ ve uranyum asetat $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Merck, Almanya) seçilmiştir. Tris(hidroksimethyl)-amino metan, 4-(2-pyridylazo) resorcinol, sodyum salisilat- $C_6H_4(OH)COONa$ (Merck, Almanya) ve Arsenazo III (disodium salt) (Acros, Almanya) ise ilgi elementlerin spektrofotometrik saptanmasında kullanılmıştır. Kullanılan tüm bu kimyasallar, asit ve bazların seçiminde analitik saflığa özen gösterilmiştir.

Radyoaktif türlerin adsorpsiyonu ve kullanılan adsorbanların iyon seçiciliğinin araştırmasında Malatya Kuluncak'ın kuzey batısında bulunan florit oluşumlarından alınan örneğin özüt çözeltide buluna radyoaktif türler izleyici kullanılmıştır.

Bu incelemede yer alan tüm deneyler için aynı bir ölçümle ilgili daima 2 (duplicate) çözeltide çalışılmıştır. İki ölçüm farkı %5 deneysel hatadan büyük hata veren deneyler tekrarlanmıştır.

2.2. PAA-Ch Kompozitinin Hazırlanması

Toplam 3 g PAA-Ch sentezlemek için 1 g Ch'nin 20 mL su içerisindeki süspansiyonunda 2 g PAA (PAA/Ch kütle oranı 2/1) doğrudan polimerleştirme yöntemi izlenmiştir. İlgili miktar Ch 20 mL suda magnetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmış ve üzerine 2 g akrilamid ve 0.2 g N,N'-metilenbisakrilamidin (çapraz bağlayıcı) 10'ar mL sudaki çözeltileri eklenmiştir. Oluşan süspansiyon/çözelti karışımına içerisinde 20 mg amonyum persulfat içeren 1mL başlatıcı çözelti ve 100 µL hızlandırıcı (N,N,N',N'-tetrametiletildiamin) eklenerek polimerleşme başlatılmıştır. Oluşan Ch-hidrojel polimer kompozitine 1

L suya alınmış ve iletkenliği saf su iletkenliğine ulaşana kadar ardıl yıkamalar uygulanmıştır. Kompozit laboratuvar ortam ve sıcaklığında kurutulmuştur.

Bu sentez yöntemi toplam 20 PAA-Ch üretecek şekilde tekrarlanmış, oluşturulan örneklerin tümü karıştırılmış ve karışıma tek bir öğütme işlemi uygulanarak ~1 mm tanecik boyutlu homojen örnek elde edilmiştir.

2.3. Yapısal Analiz

PAA-Ch kompozit ve saf Ch'nin IR spektrumları alınmış ve örneklerin yapısal analizi yapılmıştır. 5 mg örnekler 95 mg KBr ile homojen bir şekilde karıştırılmış ve örnekler 10 ton cm^{-2} basınçla preslenerek örnek peletleri elde edilmiştir. Örneklerin IR spektrumları FT-IR spektrofotometre (Mattson 1000, BB) kullanılarak alınmıştır. Örnek spektrumları 400-4000 cm^{-1} aralığında, KBr zemin değeri düzeltilmesi ve %2 çözümüyle ayarında alınmıştır.

Yapıların su tutma özellikleri şişme testi ile gerçekleştirilmiştir. Kuru kütlesi 50 mg olan Ch ve PAA-Ch, ucu cam pamuk ile kapatılmış 1 mL hacimli pipetlere konuldu. Pipetler 24 saat süre su ile su ile etkileştirilmiş ve adsorbanların su almış (şişmiş) kütleleri saptanmıştır.

2.4. Adsorplanan Türlerin Kitosan'ın Kütle Artışı ile Değişimi

Her bir iyon türü için adsorpsiyonun kütle ile değişimini araştırmak amacıyla Ch'nin 25, 50, 75 ve 100 mg'lık örnekleri üzerine 10 mL 1000 ppm derişimdeki Pb^{2+} , UO_2^{2+} , Th^{4+} çözeltileri eklenmiştir. Adsorpsiyon sonucu elde edilen denge çözeltilerinde ilgili iyonlar aşağıda açıklanan ilgili yöntemlerle saptanmıştır.

2.5. Sulu Çözeltilerden Ch ve PAA-Ch'ye Pb^{2+} , UO_2^{2+} , Th^{4+} Adsorpsiyonu

2.5.1. Pb^{2+} Adsorpsiyonu

Pb^{2+} çözeltileri $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'ın uygun miktarlarının suda çözüldürülmesi ile hazırlandı. 0.1 g'lık Ch ve PAA-Ch örneklerine 1.2×10^{-4} - 9×10^{-3} (25-2000 ppm) derişim aralığında Pb^{2+} içeren çözeltilerden 10 mL eklenmiştir. Çözelti pH'leri okunmuş ve daima 3-4 aralığında bulunmuştur. Karışımlar su

banyosunda 25 °C'de 24 saat süre bekletilmiş ve 3500 devir dk⁻¹'da santrifüjlenerek denge çözeltileri alınmıştır.

Denge çözeltilerinde Pb²⁺ miktarlarının saptanmasında Laussman ve ark. tarafından uygulanmış yöntem kullanılmıştır. Bunun için 0.7 mol L⁻¹ derişim sağlayacak Tris miktarı suda çözündürülmüş ve üzerine uygun miktar HCl eklenerek çözelti (Tris/HCl) pH'si 8-9 olarak ayarlanmıştır. Pb²⁺ ile kompleks oluşturuıcı olarak hazırlanan çözelti için 3.5x10⁻³ mol L⁻¹ PAR ve 6x10⁻⁵ mol L⁻¹ Y³⁺ derişimlerini sağlayacak PAR ve YCl₃.6H₂O'ün uygun miktarları Tris/HCl içerisinde çözündürülmüştür.

İçerisinde 3 mL kompleksleştirici içeren küvetlere 50 µL'lik adsorpsiyon denge çözeltilerinden eklenmiş ve oluşan kompleksin 510 nm'deki karakteristik absorpsiyon değerleri spektrofotometrik yöntemle (UV-VIS spektrofotometre, SHIMADZU, 160 A model, Japonya) ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerleri oluşturulan ayar eğrisi (Ek-1) yardımıyla derişim değerlerin dönüştürülmüştür.

2.5.2. UO₂²⁺ Adsorpsiyonu

UO₂²⁺ çözeltileri UO₂(CH₃COO)₂.2H₂O'ın uygun miktarlarının suda çözündürülmesi ile hazırlandı. 0.1 g'lık Ch ve PAA-Ch örneklerine 9x10⁻⁵-7x10⁻³ (25-2000 ppm) derişim aralığında UO₂²⁺ içeren çözeltilerden 10 mL eklenmiştir. Çözelti pH'leri okunmuş ve daima 2-3 aralığında bulunmuştur. Karışımlar su banyosunda 25 °C'de 24 saat süre bekletilmiş ve 3500 devir dk⁻¹'da santrifüjlenerek denge çözeltileri alınmıştır.

Adsorpsiyon denge çözeltilerinden 2.7 mL'lik kısımları küvetlere aktarılmış ve üzerilerine 300 µL %10'luk sodyum salisilat çözeltisi eklenmiştir. Oluşan renkli komplekslerin 415 nm'deki soğurum değerleri spektrofotometrik yöntemle ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerleri oluşturulan ayar eğrisi (Ek-2) yardımıyla derişim değerlerin dönüştürülmüştür.

2.5.3. Th⁴⁺ Adsorpsiyonu

Th⁴⁺ çözeltileri Th(NO₃)₄.4(H₂O)'ın uygun miktarlarının suda çözündürülmesi ile hazırlandı. 0.1 g'lık Ch ve PAA-Ch örneklerine 1x10⁻⁴-9x10⁻³

(25-2000 ppm) derişim aralığında Th^{4+} içeren ęözelti­lerden 10 mL eklenmiştir. Çözelti pH'leri okunmuş ve daima 3-4 aralığında bulunmuştur. Karışımlar su banyosunda 25 °C'de 24 saat süre bekletilmiş ve 3500 devir dk^{-1} 'da santrifüjlenerek denge ęözelti­leri alınmıştır.

Denge ęözelti­lerinde Th^{4+} miktarlarının saptanmasında Khan ve ark. tarafından önerilen yöntem kullanılmıştır. Bunun için kütlece %0.04'lük Arsenazo-III içeren 2 mol L^{-1} HClO_4 ęözelti­ hazırlanmıştır.

İçerisinde 3 mL kompleksleştirici içeren küvetlere 50 μL 'lik adsorpsiyon denge ęözelti­lerinden eklenmiş ve oluşan kompleksin 650 nm'deki karakteristik adsorpsiyon değerleri spektrofotometrik yöntemle ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerleri oluşturulan ayar eğrisi (Ek-3) yardımıyla derişim değerlerin dönüştürülmüştür.

2.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Th^{4+} iyonlarının adsorpsiyon kinetiğini incelemek için adsorpsiyonun zamanla değişimi izlenmiştir. 0.1g Ch ve PAA-Ch örneklere üzerine 750 ppm derişimdeki her bir iyondan 10 mL eklenmiş ve eklemeyi izleyen 1, 2, 5, 10, 30, 60, 120 ve 240 dakikalarda denge ęözeltisinden örneklemler yapılmış ve bu örneklere ilgi iyonların miktarları saptanmıştır. İyon analizleri için yukarıda sunulan yöntemler kullanılmıştır.

Örneklemin analiz yöntemi nedeni ile yüksek hacim gerektirdiği UO_2^{2+} incelemesi için ęok sayıda adsorpsiyon örneklere iğe ęalıřıldı.

2.7. Florit Özütünden Doğal Radyoaktif Tl^+ , Pb^{2+} , Ra^{2+} , Bi^{3+} ve Ac^{3+} Adsorpsiyonu

Bu ęalıřmada yüksek miktarda doğal radyoaktif U, Th ve bunlarla sürekli dengede seri üyesi elementler içeren florit kayacından alınan özüt kullanılmıştır.

Özütün hazırlanmasında, 100 g kayağ örneği 50 mL sıcak kral suyu ile 2 saat etkileştirilmiş ve özüt ęözelti­ alınmıştır. Bu ęözelti­ buharlaştırmış ve kalan hacim toplam 20 mL'ye seyreltilmiştir. Bu ęözeltiden alınan 10 mL'lik hacim üzerine ęözelti­ pH'ı 3 olana dek 1M NaOH eklenmiş sonuç hacim 100 mL'ye

tamamlanmıştır. Bu yolla hazırlanan çözeltinin kütle içeriği 0.75 mg mL^{-1} olarak bulunmuştur.

İçerisinde 0.5–4 mL özüt ve her bir çözeltinin kütle içeriği aynı olacak şekilde üzerlerine gerekli miktarlarda CaCl_2 çözeltisi eklenmiş toplam 10 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler 0.1g Ch ve PAA-Ch örnekleri üzerine eklenmiş ve yukarıda adsorpsiyon araştırması için verilen işlemler yapılmıştır. Denge çözeltilerinin 5 mL alınarak ^{232}Th serisinde bulunan ^{208}Tl için 583 keV, ^{212}Pb için 238.6 keV, ^{212}Bi için 727 keV ve ^{238}U serisinden ^{226}Ra için 186 keV enerjilerdeki karakteristik γ aktiviteleri (Adams ve ark., 1970) ve yaklaşık 1-2000 keV aralığında alınan toplam aktiviteler sayılmıştır. Denge çözeltilerinin aktiviteleri hazırlanan standart çözelti aktivitesi ilgi radyoaktif elementler için saptanan pik sayımları kıyaslanarak ilgi elementler ve toplam radyoaktiviteden adsorplanan miktarlar sayım $\text{s}^{-1}\text{kg}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1 Verilerin Değerlendirilmesi

Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Th^{4+} ile florit özütünde ilgilenilen elementlerin adsorplanan Q miktarları (mol kg^{-1} veya sayım $s^{-1} kg^{-1}$),

$$Q = \left[\frac{C_0 - C_d}{g} \right] x V \quad \text{Eşitlik 3.1}$$

denkliği ile hesaplanmıştır. Burada C_0 ve C_d adsorplananın başlangıç ve denge derişimlerini (mol L^{-1} veya sayım $s^{-1} kg^{-1}$), g; adsorplayıcının kütlesini (kg), V ise çözelti hacmini (L) tanımlamaktadır.

Oluşturulan Q- C_d izotermelerinin aşağıda verilen Langmuir ve Freundlich denklıklarına (Eşitlik 3.3 ve 3.4) uyumu SigmaPlot grafik ve istatistik programı kullanılarak hesaplanmış, bulunan uyumluluk (regresyon) katsayılarına (r) aşağıdaki t-regresyon testi uygulanmış (Miller, 1988) ve anlamlılık için $p < 0.01$ eşiği seçilmiştir.

$$t = \frac{|r| \sqrt{(n-2)}}{\sqrt{(1-r^2)}} \quad \text{Eşitlik 3.2}$$

$$Q = \frac{K_L X_M C_d}{1 + K_L C_d} \quad \text{Eşitlik 3.3}$$

Burada Q, adsorplanan miktarı (mol kg^{-1}), K_L adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyonun istemliliği ile ilgili olan denge sabitini ($L mol^{-1}$), X_M , tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini (mol kg^{-1}), C_d ise denge derişimini (mol L^{-1}) tanımlamaktadır.

$$Q = a C_d^\beta \quad \text{Eşitlik 3.4}$$

Eşitlik 3.4 Q ve C_d adsorplanan miktar ve denge derişimini tanımlarken, 'a' ve ' β ' Freundlich sabitleri olarak tanımlanır.

Florit özütünden radyoaktif türlerin adsorpsiyonu incelemesinde bulunan izotermelerin tümü Giles adsorpsiyon izotermeleri sınıflandırmasında C tip olması nedeni ile izotermelerin doğrusal (lineer) denklığe uyumu (regresyon) test edilmiş

ve bulunan doğru denkleminin eğiminden dağılım katsayıları (K_d , L kg⁻¹) hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi araştırmalarından yararlanarak termodinamik parametreler türetilmiştir. Bunun için Eşitlik 3.3'ün Adsorpsiyon izotermine uyumundan bulunan ' K_L ' değerinden ΔG molar adsorpsiyon serbest entalpisi (J mol⁻¹)

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad \text{Eşitlik 3.5}$$

denkliği kullanılarak hesaplanmıştır. Burada R ideal gaz sabitini (8.314 J mol⁻¹K⁻¹), T mutlak sıcaklığı (deneysel koşullar için 298 K) ve K_L Langmuir sabitini tanımlamaktadır.

Pb²⁺, UO₂²⁺ ve Th⁴⁺ adsorpsiyonunun kütle ile değişiminin araştırılmasında da değişimin doğrusal özellik göstermesi nedeni ile doğrusal (linear) denklige uyumu (regresyon) test edilmiştir.

Pb²⁺, UO₂²⁺ ve Th⁴⁺ iyonlarının adsorpsiyon kinetiği incelemesinde ölçülen denge derişimleri (C_d) ile zaman (t, dk) arasındaki ilişki, verilerin 1. derece hız denkleminde (Eşitlik 3.10) uyumu ile değerlendirilmiştir.

$$C_d = Ae^{-kt} + c \quad \text{Eşitlik 3.6}$$

Burada 'A' Arhenius sabitini 'c' ise integral sabitini tanımlamaktadır, k hız sabiti olup yarılanma süresi ($t_{1/2}$) ile $k = \ln 2 / t_{1/2}$ ilişkisi vardır.

3.2. Yapı Analizi

Bu incelemede kullanılan yapıların analizi PAA-Ch kompoziti ve bu kompozitin bileşenleri olan PAA ve Ch FT-IR spektrumlarının (Şekil 3.1) kıyaslanmasıyla yapılmıştır.

PAA ve Ch yapılarına ait IR sektrumları (Şekil 3.1-A ve B) kıyaslandığında hem PAA'nın hem de Ch'de bulunan fonksiyonel gruplardan - O-H titreşimleri 3300-3600 cm⁻¹ aralığındaki yayvan band ve yaklaşık 2850 cm⁻¹ 'deki keskin pik ile -N-H titreşimleri ise yaklaşık 3200 cm⁻¹ ve 1300 cm⁻¹'deki piklerle ve amid gruplarına ait C=O titreşime ait 1700 ve 1400 cm⁻¹ pikleri tanımlanabilir (van der Maas, 1972). Ch yapısına ait spektrumunda (Şekil 3.1-B)

PAA spektrumundan farklı olarak görülen 1200 ve 1100 cm^{-1} pikleri Ch'deki eter yapılarını tanımlamaktadır. Şekil 3.1-C spektrumu ise PAA-Ch'nin olup yukarıda tanımlanan fonksiyonel gruplarla ilgili titreşim bandlarını şiddetleri artmış bir şekilde tanımlamaktadır. Tanımlanan titreşimlerden şiddet artışı dışında bir değişim gözlenmemesi beklenildiği gibi PAA ile Ch arasında kimyasal bağ oluşmadığını ancak uç gruplar arasında etkileşim olduğunu göstermektedir.

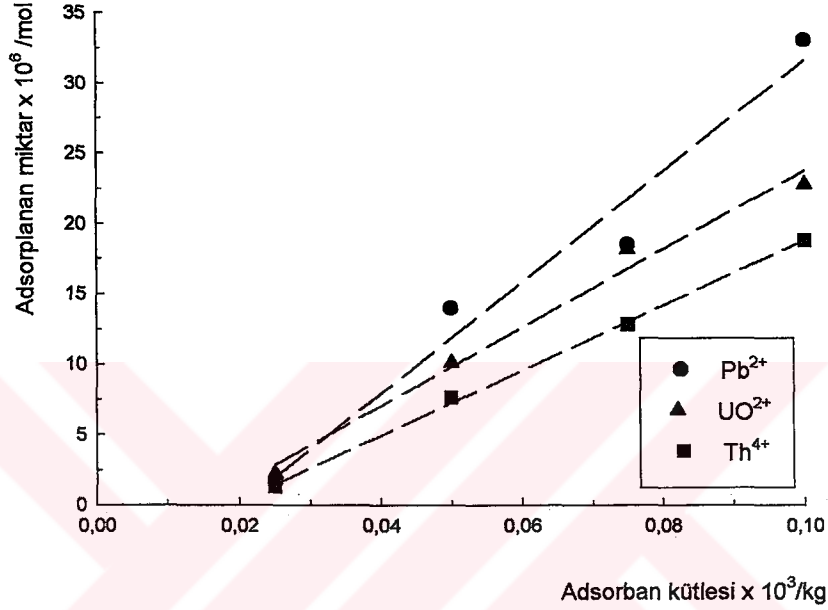
Ch, PAA ve PAA-Ch'nin su tutma özelliklerinin saptanması ile ilgili incelemeden % şişme değerleri Ch için %550, PAA için %750 ve PAA-Ch için ise %1500 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre Ch'nin PAA yapısına girmesi ile su tutma özelliğinin arttığı saptanmıştır. Bunun nedeni kompoziti oluşturan her iki yapıdan gelen yüksek su ilgisine sahip amid, hidroksi ve keton gibi yapıların yoğun bir şekilde artmasıdır. Sonuç olarak oluşan yapı kendi bileşimini oluşturan her bir polimerik yapıdan daha fazla su tutma özelliği kazanmıştır.



Şekil 3.1. Araştırmada kullanılan adsorbenlerin FT-IR spektrumları (A: PAA, B: Ch, C: PAA-Ch)

3. 3 Adsorplanan Türlerin Kütle Artışı ile Değişimi

Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Th^{4+} iyonları adsorpsiyonun Ch kütlesi ile değişimi ve değişimin doğrusallığa uyumu Şekil 3.2’de sunulmuştur.

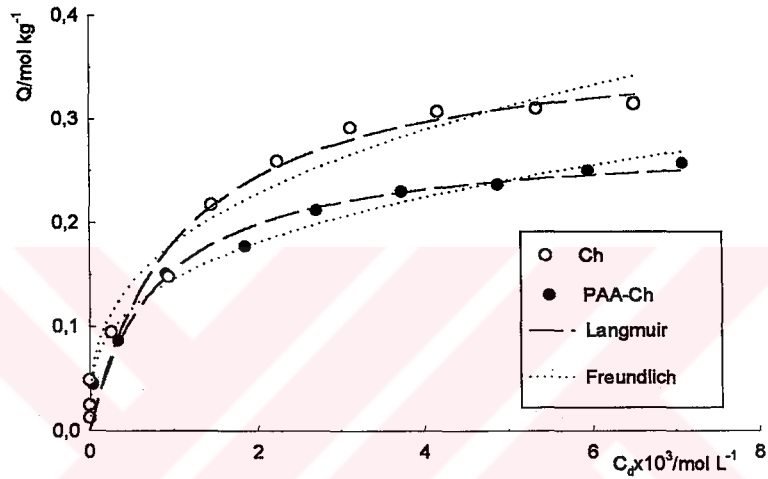


Şekil 3.2. Ch'ye Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Th^{4+} adsorpsiyonunun kütle ile değişimi (Pb^{2+} için $y = -7.9 \times 10^{-6} + 0.4X$, $r^2 = 0.966$; UO_2^{2+} için $y = -4.1 \times 10^{-6} + 0.3X$, $r^2 = 0.987$; Th^{4+} için $y = -4.3 \times 10^{-6} + 0.2X$, $r^2 = 0.999$)

Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Th^{4+} iyonları için adsorpsiyon miktarının Ch kütlesi ile değişimi çok büyük bir farklılık göstermemekle birlikte $Pb^{2+} > UO_2^{2+} > Th^{4+}$ sıralamasında bulunmuştur. Bu araştırmanın tümünde adsorbanların (Ch ve PAA-Ch) 100 mg'lık sabit kütleleri ile çalışılmıştır. PAA-Ch'nin Ch içeriği kütlece 1/3 olup, kullanılan 100 mg'lık PAA-Ch yaklaşık 35 mg Ch içermektedir. İlgilenilen iyonlar için aktif adsorban Ch olarak düşünüldüğünde adsorbanların kapasite oranları (PAA-Ch/Ch) her bir ilgi iyon için adsorpsiyon-kütle ilişkisine bağlı olarak da ortalama 1/3 olacaktır.

3.4. Sulu Çözeltiden Ch ve PAA-Ch'ye Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Th^{4+} Adsorpsiyonu

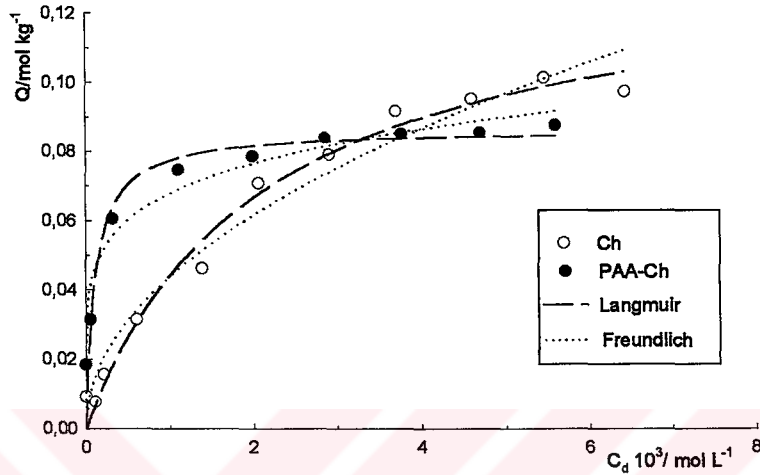
Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Th^{4+} iyonlarının sulu çözeltilerinden Ch ve PAA-Ch'ye adsorpsiyonu ile ilgili izotermier Pb^{2+} için Şekil-3.3, UO_2^{2+} için Şekil 3.4 ve Th^{4+} için Şekil-3.5'de sunulmuştur. Bu izotermierin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumundan elde edilen parametreler Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.



Şekil 3.3. Başlangıç derişimi 1.2×10^{-4} - 9×10^{-3} (25-2000 ppm) aralığında değişen Pb^{2+} 'nin Ch ve PAA-Ch'ye adsorpsiyon izotermierini ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu

Ch ve PAA-Ch yapılarına Pb^{2+} adsorpsiyon izotermierinin Giles adsorpsiyon izotermierinden L-tipi adsorpsiyon izotermine uygun olduğu bulunmuştur. Bu türlerde adsorpsiyon tek tabakalı olup ilgi iyonun adsorbana olan ilgisinin yüksek olduğunu ve adsorpsiyonun kimyasal nitelikli olduğunu tanımlamaktadır. Adsorpsiyon başlangıçta artan derişimle birlikte keskin bir şekilde hızla artar, bu artış belli bir derişim aralığında daha düşük bir eğimle sürerek bir platoya ulaşır. Bu plato ile ulaşılan adsorpsiyon değeri tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi olarak tanımlanır. H-tip olarak adlandırılan ve L-tip özel bir durumu olan izotermierde ise keskin bir artışı doğrudan platoya ulaşma izler.

Her iki izotermde Langmuir ve Freundlich modellerine uyumlu bulunmuştur ($p < 0.01$).



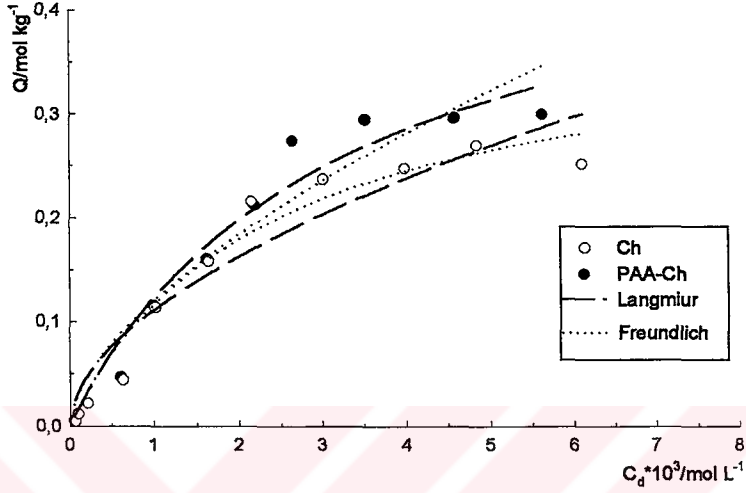
Şekil 3.4. Başlangıç derişimi 9×10^{-5} - 7×10^{-3} (25-2000 ppm) aralığında değişen UO_2^{2+} nın Ch ve PAA-Ch'ye adsorpsiyon izotermi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu

Ch ve PAA-Ch yapılarına UO_2^{2+} adsorpsiyon izotermi L ve H tipinde bulunmuştur. Adsorbanın iyonla yüksek ilgisi olup adsorpsiyonlar kimyasaldır. Adsorpsiyon tipinin PAA-Ch için H-tipe dönüşmesi adsorbanın iyonla olan ilgisinin yapıya PAA girişı ile arttığını göstermektedir.

Ch ve PAA-Ch'ye Th^{4+} adsorpsiyon izotermi (Şekil 3.5) her ikisi de L-tipte olup, Ch'nin kompozite dönüştürülmesi adsorpsiyon kapasitesini bir miktar artırırken adsorpsiyonun niteliğini belirgin bir şekilde etkilememiştir.

Çizelge 3.1'de verilen X_M değerleri yukarıda adsorpsiyon-kütle ilişkisinde değerlendirildiğinde PAA-Ch'nin her üç iyon içinde beklenenden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. PAA-Ch için bulunan tüm değerler Ch için bulunan değerlerin 1/3'ünden daha büyüktür. PAA'nın adsorplanan türler için inert özellik taşıması (Şimşek ve ark, 2002; Çaldıran 1997) ve Ch'nin etkin adsorban olduğu düşünüldeğinde, PAA-Ch'nin beklenenden

büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip olması Ch parçacıklarının PAA ile kaplanması ile etkin adsorpsiyon yüzeylerinin arttığı yorumu ile açıklanabilir.



Şekil 3.5. Başlangıç derişimi 1×10^{-4} - 9×10^{-3} (25-2000 ppm) aralığında değişen Th^{4+} 'nın Ch ve PAA-Ch'ye adsorpsiyon izotermi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu

Langmuir vevve Freundlich modellerinden türetilen parametreler ve adsorpsiyon serbest entalpi değerleri Çizelge 3.1'de sunulmuştur

' K_L ' ilgili en büyük değişim UO_2^{2+} 'de olmak üzere (yaklaşık 20 kat artış) Pb^{2+} 'nin adsorpsiyonunda da görölmektedir. Bu durum yapıya katılan PAA'nın Ch üzerindeki aktif merkezlerin sayısını kapatarak veya iyon ulaşımını engelleyerek azaltırken adsorpsiyonu katalizlediği anlamında yorumlanabilir. Aktif yüzeylerin azalması Th^{4+} adsorpsiyonunun istemliliğini belirgin bir şekilde etkilememiştir (Şekil 3.5).

Çizelge 3.1. Ch, PAA-Ch, kompozitlerine Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Th^{4+} adsorpsiyonundan türetilen Langmuir ve Freundlich parametreleri

<u>Adsorban</u>	<u>Langmuir</u>			<u>Freundlich</u>			
	<u>X_M</u> /mol kg ⁻¹	<u>K_L</u> /L mol ⁻¹	<u>$*r^2$</u>	<u>ΔG</u> /kJmol ⁻¹	<u>a</u>	<u>β</u>	<u>$*r^2$</u>
a. Pb^{2+} için							
Ch	0.38	914	0.969	-16.9	1.94	0.35	0.956
PAA-Ch	0.28	1236	0.975	-17.6	1.27	0.31	0.982
b. UO_2^{2+} için							
Ch	0.14	472	0.984	-15.3	1.32	0.49	0.964
PAA-Ch	0.09	8569	0.941	-22.4	0.23	0.18	0.926
c. Th^{4+} için							
Ch	0.39	422	0.966	-15.0	5.01	0.55	0.920
PAA-Ch	0.51	312	0.968	-14.2	8.39	0.62	0.935

*Şekil 3.3-5’de sunulan deneysel sonuçların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu ile ilgili regresyon değerleri olup, $p < 0.01$ eşliğinde istatistiksel anlamlıdır.

Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarının Ch’ye adsorpsiyonu ile ilgili X_M değerleri PAA-Ch için bulunan değerlerden daha büyük iken Th^{4+} iyonu için tersi bulunmuştur. Bu durumun yalnızca +4 yükseltgenme basamağına sahip Th^{4+} da görülmesi bu iyonun diğerlerinden daha büyük bir yüke ve diğer iyonlara göre en küçük iyonik yarıçapa sahip olması (iyonik çaplar Pb^{2+} için 120, UO_2^{2+} yaklaşık 370 ve Th^{4+} için 94 pm’dir), bu nedenle de PAA-Ch’deki PAA polimer örgüsünden dah kolay geçerek adsorbanın aktif uçları ile şelat oluşturma eğiliminin daha yüksek oluşu ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun istemliliği ile ilgili bir ölçü olan K_L değerlerinde ise X_M değişiminde görülenin tersi bir eğilim vardır; düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorban daha büyük istemliliğe sahiptir. Nitekim, Freundlich parametreleri de bu yorumu doğrular nitelik göstermektedir. Buna göre büyük ‘a’ değeri büyük ‘ X_M ’, büyük ‘ β ’ değeri ise küçük ‘ K_L ’ değerlerine karşı gelmektedir. Bu sonuç ‘a’ parametresinin adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili ‘ β ’ parametresinin ise adsorpsiyon şiddetinin bir ölçüsü olduğunu doğrulamaktadır (Şimşek ve ark., 2003).

İlgilenilen tüm iyonların adsorpsiyonu için Langmuir parametrelerinden K_L kullanılarak hesaplanan serbest entalpi değerleri beklenildiği gibi adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ($\Delta G < 0$) tanımlamakta ve mutlak büyüklüklerinin tipik bir şekilde kimyasal adsorpsiyonda beklenen değerler (10-40 kJ mol⁻¹) aralığını göstermektedir. ΔG değerleri iyon türleri için kıyaslandığında UO_2^{2+} iyonunun PAA-Ch'ye adsorpsiyonunun en istemli olduğu görülmekte iken istemliliğin diğer iyonlar için yaklaşık aynı olduğu görülmektedir.

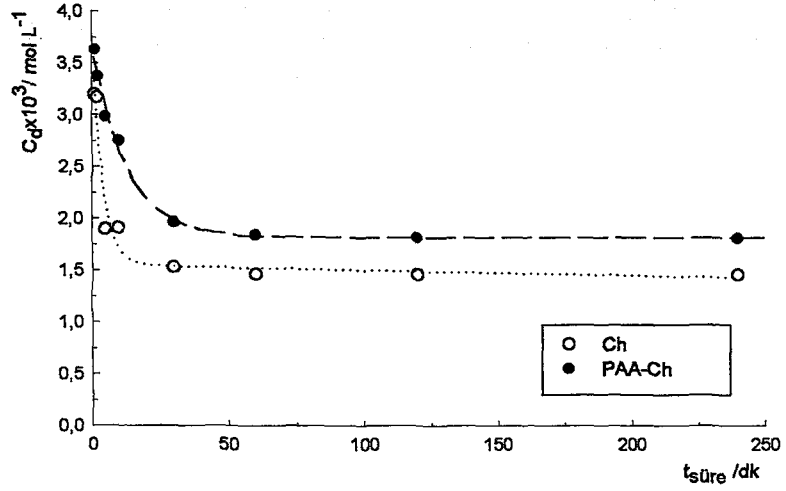
Çizelge 3.2'de adsorpsiyon değerleri, her adsorban ve her element için % olarak sunulmuştur.

Çizelge 3.2. % Adsorpsiyon değerleri

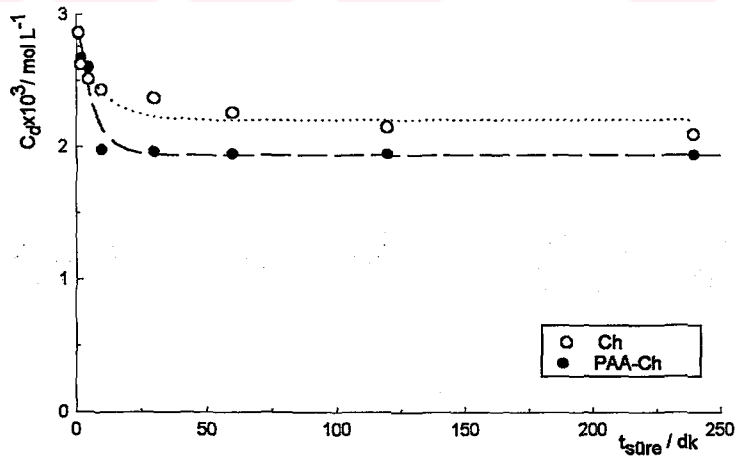
element	Ch		PAA-Ch	
	500 ppm	1000 ppm	500 ppm	1000 ppm
Pb^{2+}	81.48 (%)	63.83 (%)	62.47 (%)	43.89 (%)
UO_2^{2+}	45.6 (%)	12.33 (%)	40.28 (%)	22.66 (%)
Th^{4+}	52.8 (%)	50.05 (%)	53.67 (%)	49.14 (%)

3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

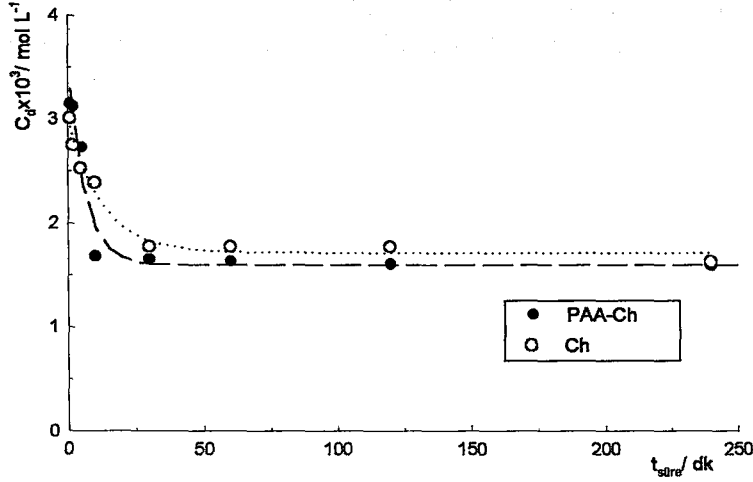
Ch ve PAA-Ch'ye Pb^{2+} , UO_2^{2+} , Th^{4+} iyonlarının adsorpsiyon kinetiği incelemesinden elde edilen verilerden türetilen C_d-t eğrileri Şekil-3.6-8 ve bu eğrilerin Eşitlik 3.6'ya uyumlarından türetilen hız sabiti ve yarılanma süreleri Çizelge 3.3'de sunulmuştur.



Şekil 3.6. Ch ve PAA-Ch'a Pb²⁺ adsorpsiyonunda denge derişiminin zamanla değişimi ve deneysel verilerin $y=a+be^{-kt}$ denkliğine uyumu (Ch için $r^2=0.948$, PAA-Ch için $r^2=0.994$)



Şekil 3.7. Ch ve PAA-Ch'a UO₂²⁺ adsorpsiyonunda denge derişiminin zamanla değişimi ve deneysel verilerin $y=a+be^{-kt}$ denkliğine uyumu (Ch için $r^2=0.971$, PAA-Ch için $r^2=0.938$)



Şekil 3.8. Ch ve PAA-Ch'a Th^{4+} adsorpsiyonunda denge derişiminin zamanla değişimi ve deneysel verilerin $y=a+be^{-kt}$ denkleğine uyumu (Ch için $r^2= 0.979$, PAA-Ch için $r^2=0.948$)

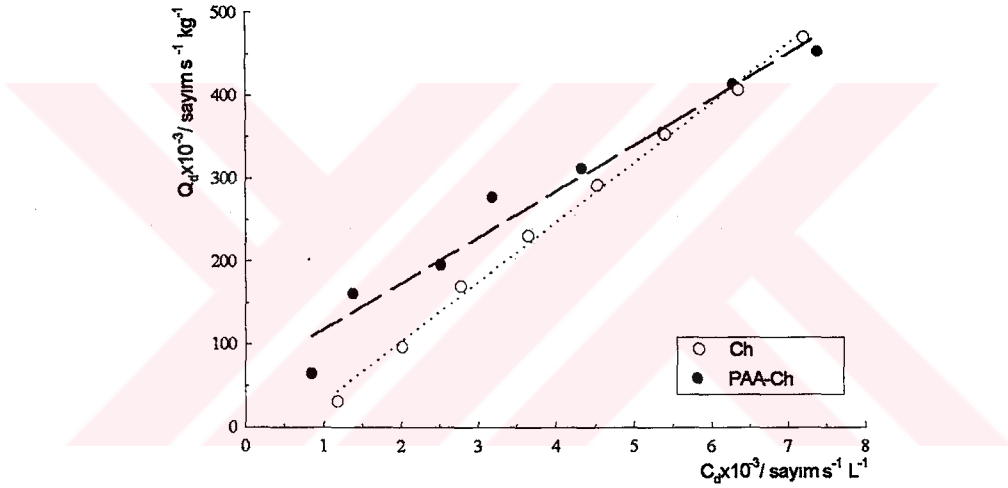
Çizelge 3.3. Ch ve PAA-Ch Pb^{2+} , UO_2^{2+} , Th^{4+} adsorpsiyonu için hız sabitleri ve yarılanma süreleri

Adsorban	Pb^{2+}		UO_2^{2+}		Th^{4+}	
	k/ dk^{-1}	$t_{1/2}/ dk$	k/ dk^{-1}	$t_{1/2}/ dk$	k/ dk^{-1}	$t_{1/2}/ dk$
Ch	0.25	2.8	0.10	6.7	0.08	8.6
PAA-Ch	0.08	8.7	0.16	4.2	0.16	4.2

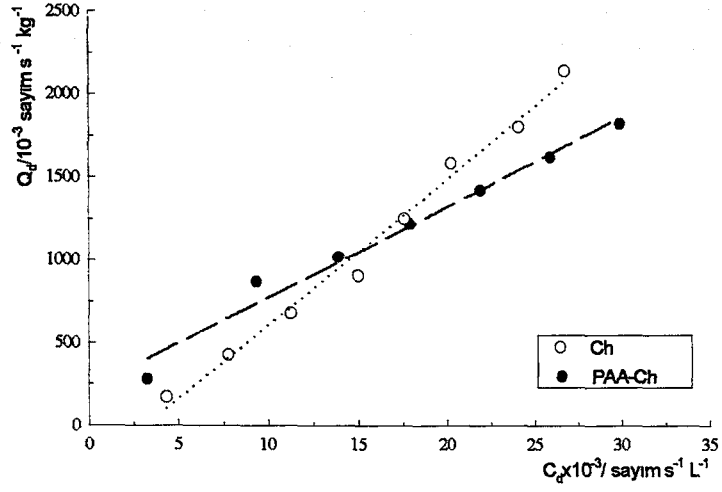
Araştırması yapılan tüm iyonların adsorpsiyon kinetiğinin $y=a+be^{-kt}$ denkleğine anlamlı bir istatistikle uyumu ($p<0.01$) adsorpsiyon tepkimesinin beklenildiği gibi birinci dereceden bir tepkime olduğunu kanıtlamaktadır. Çizelge 3.3'te sunulan tüm 'k' değerleri ilgi iyonların adsorpsiyonlarının oldukça yüksek bir hızla gerçekteştiğini ve tepkimenin 10 yarılanma ömrü sonucu tamamlandığı varsayıldığında en uzun süreli olanının yaklaşık 2 saatte tamamlandığını göstermektedir.

3.6. Florit Özütünden Doğal Radyoaktif Tl^+ , Pb^{2+} , Ra^{2+} , Bi^{3+} ve Ac^{3+} Adsorpsiyonu

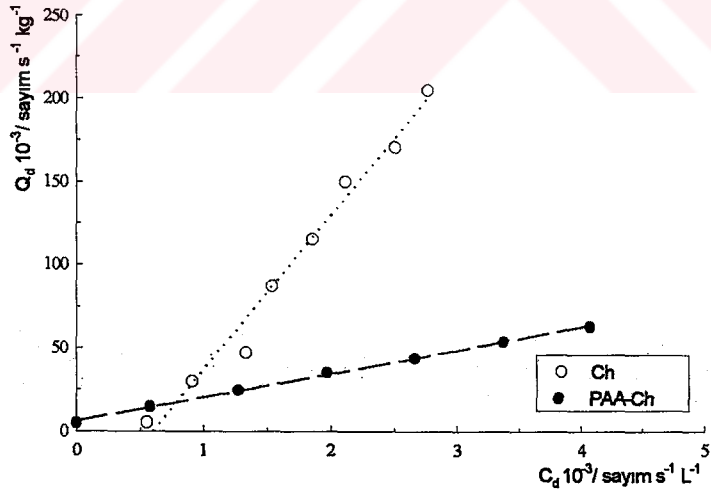
Florit özütünden doğal radyoaktif Tl^+ , Pb^{2+} , Ra^{2+} , Bi^{3+} ve Ac^{3+} iyonlarının ve 1-2000 keV aralığındaki toplam radyoaktivitenin Ch ve PAA-Ch'ye adsorpsiyonu incelemesinden oluşturulan adsorpsiyon izotermi Şekil-3.9-14'de, bu izotermi doğrusal denklemlere uyumundan türetilen 'K' dağılım katsayısı ise Çizelge-3.4'de verilmiştir. Şekil 3.15'de ise adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözeltilerden alınmış γ -spektrumları örnek olarak kıyaslanmıştır.



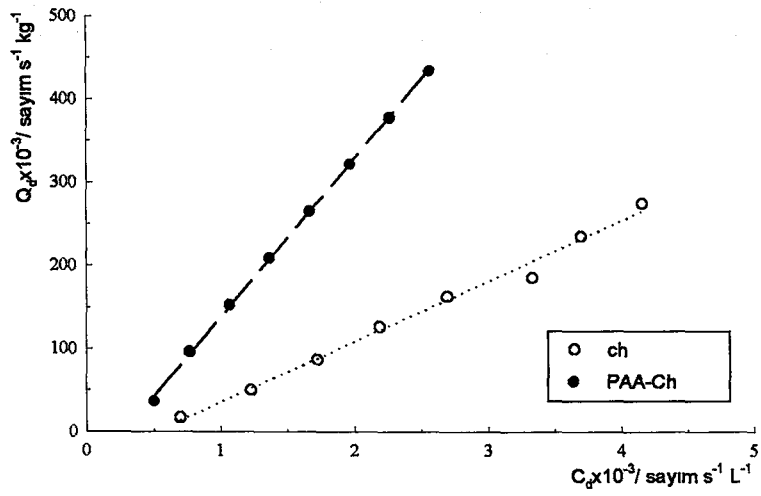
Şekil 3.9. Ch ve PAA-Ch'ye Tl^+ adsorpsiyonu ile ilgili izoterm ve izotermi doğrusal bir denkleme uyumu



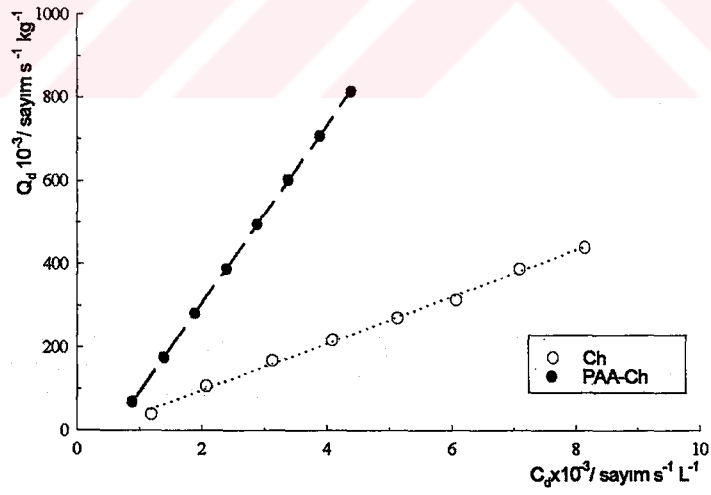
Şekil 3.10. Ch ve PAA-Ch'ye Pb²⁺ adsorpsiyonu ile ilgili izoterm ve izotermin doğrusal bir denklige uyumu



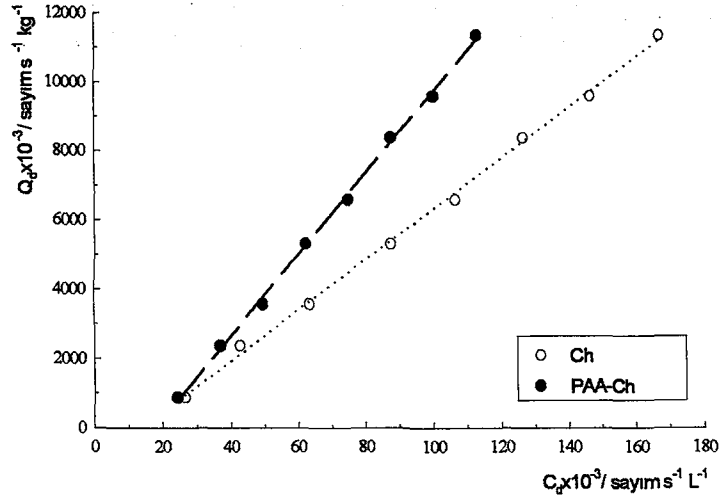
Şekil 3.11. Ch ve PAA-Ch'ye Ra²⁺ adsorpsiyonu ile ilgili izoterm ve izotermin doğrusal bir denklige uyumu



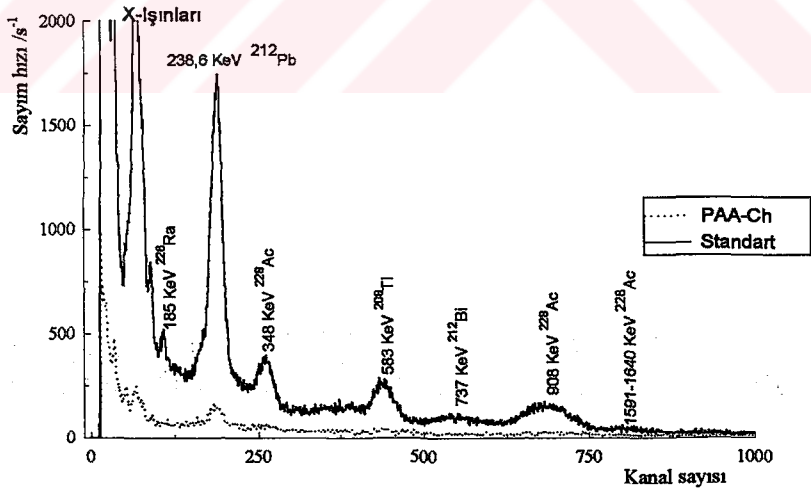
Şekil 3.12. Ch ve PAA-Ch'ye Bi³⁺ adsorpsiyonu ile ilgili izoterm ve izotermin doğrusal bir denklige uyumu



Şekil 3.13. Ch ve PAA-Ch'ye Ac³⁺ adsorpsiyonu ile ilgili izoterm ve izotermin doğrusal bir denklige uyumu



Şekil 3.14. Ch ve PAA-Ch'ye Toplam skala adsorpsiyonu ile ilgili izoterm ve izotermin doğrusal bir denklige uyumu



Şekil 3.15. PAA-Ch'ye florit özütünden radyoaktivite adsorpsiyonunu gösteren adsorpsiyon öncesi (Standart) ve sonrası (PAA-Ch) denge çözeltilerden alınmış γ -spektrumları

Çizelge 3.4. Doğal Radyoaktif Tl^+ , Pb^{2+} , Ra^{2+} , Bi^{3+} ve Ac^{3+} iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen Langmiür izotermilerin doğrusal bir denkleme uyumundan bulunan 'K' dağılım katsayıları

İyon	Ch		PAA-Ch	
	$K_d L kg^{-1}$	$*r^2$	$K_d L kg^{-1}$	$*r^2$
Tl^+	72	0.996	55	0.963
Pb^{2+}	88	0.988	54	0.977
Ra^{2+}	93	0.981	14	0.998
Bi^{3+}	73	0.990	191	0.999
Ac^{3+}	56	0.996	214	0.999
Tam skala sayım	73	0.998	117	0.998

*Şekil 3.9-14'de gösterilen deneysel sonuçların doğrusal bir denkleme uyumu ile ilgili regresyon değerleri olup, $p < 0.01$ eşliğinde istatistiksel anlamlıdır.

Florit özütünden radyoaktif iyon türlerinin adsorpsiyon izotermlerinden bulunan 'K' dağılım katsayıları adsorbanlar açısından karşılaştırıldığında, ilgili izotermelerden de görüldüğü gibi (Şekil 3.9-10) 'K' niceliklerinin Tl^+ ve Pb^{2+} için belirgin bir şekilde değişmediği görülür. Bu durum adsorbanın Ch'den PAA-Ch'e değişimi ile Ra^{2+} için azalma (Şekil 3.11), Bi^{3+} ve Ac^{3+} iyonları için ise artış olarak (Şekil 3.12-13) çarpıcı bir şekilde değişmektedir. Bu durum bir biri ile ilişkili iki etkenle açıklanabilir.

Birincisi, Ra^{2+} 'un iyonik yarıçapı diğer iyonlara göre en büyüktür (iyonik yarıçaplar Tl^+ için 150, Pb^{2+} için 120, Ra^{2+} için 170, Bi^{3+} için 117 ve Ac^{3+} için 112 pm'dir) bu nedenle PAA-Ch yapısındaki PAA polimer örgüsünü aşması en düşük olasılıkla gerçekleşir ve adsorpsiyon Ch'ye olana göre daha azalır. İkincisi ise Bi^{3+} ve Ac^{3+} hem iyonik yarıçapları hem küçük hem de iyonik yükleri büyüktür bu nedenle de hem giriciliği hem de adsorbanın aktif uçları ile şelat oluşturma eğilimi yüksektir.

1-2000 keV aralığındaki toplam aktiviteden adsorplanan miktarlar Ch ve PAA-Ch için kıyaslandığında PAA-Ch'nin daha iyi bir adsorban olduğu görülmektedir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen bulgular bir önceki bölümde ayrıntılı olarak tartışılmış ve sonuçları aşağıda kısaca özetlenmiştir.

- ✓ PAA-Ch kompoziti Ch'nin sudaki süspansiyonu içinde PAA'nın doğrudan polimerleştirilmesi ile hazırlanmıştır.
- ✓ PAA ve Ch'nin IR spektrumları PAA-Ch spektrumu ile kıyaslanmasından, tanımlanan fonksiyonel gruplarla ilgili titreşim şiddetlerindeki artış dışında bir değişim gözlenmemesi beklenildiği gibi PAA ile Ch arasında kimyasal bağ oluşmadığını ancak uç gruplar arasında etkileşim olduğunu göstermiştir.
- ✓ Ch, PAA ve PAA-Ch'nin su tutma özelliklerinin saptanması ile ilgili incelemeden % şişme değerleri Ch için %550, PAA için %750 ve PAA-Ch için ise %1500 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak oluşan yapı kendi bileşimini oluşturan her bir polimerik yapıdan daha fazla su tutma özelliği kazanmıştır.
- ✓ Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Th^{4+} iyonları için adsorpsiyon miktarının Ch kütlesi ile değişimi çok büyük bir farklılık göstermemekle birlikte $Pb^{2+} > UO_2^{2+} > Th^{4+}$ sıralamasında bulunmuştur.
- ✓ Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Th^{4+} iyonlarının sulu çözeltilerinden Ch ve PAA-Ch'ye adsorpsiyonu ile ilgili izotermelerin Giles adsorpsiyon izotermelerinden L-tipi adsorpsiyon izotermine uygun olduğu bulunmuştur. Bu türlerde adsorpsiyon tek tabakalı olup ilgi iyonun adsorbana olan ilgisinin yüksek olduğunu ve adsorpsiyonun kimyasal nitelikli olduğu saptanmıştır. Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarının Ch'ye adsorpsiyonu ile ilgili X_M değerleri PAA-Ch için bulunan değerlerden daha büyük iken Th^{4+} iyonu için tersi bulunmuştur. Adsorpsiyon istemliliğinin ölçüsü olan ' K_L 'nin Ch ve PAA-Ch için kıyaslanmasından adsorpsiyonun PAA-Ch'a daha istemli olduğu ve değişim en büyük UO_2^{2+} 'de olmak üzere Pb^{2+} 'nin adsorpsiyonunda da görülmüştür.

- ✓ İlgilenilen tüm iyonların adsorpsiyonu için Langmuir parametrelerinden K_L kullanılarak hesaplanan serbest entalpi değerleri beklenildiği gibi adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ($\Delta G < 0$) göstermiştir.
- ✓ İncelemesi yapılan tüm iyonların adsorpsiyon kinetiğinin $y = a + be^{-kt}$ denkliğine anlamlı bir istatistikle uyumu ($p < 0.01$) adsorpsiyon tepkimesinin beklenildiği gibi birinci dereceden bir tepkime olduğunu kanıtlamıştır.
- ✓ Florit özütünden radyoaktif iyon türlerinin adsorpsiyon izotermelerinden bulunan 'K' dağılım katsayıları adsorbanlar açısından karşılaştırıldığında, 'K' niceliklerinin Tl^+ ve Pb^{2+} için belirgin bir şekilde değişmediğini, bu durumun adsorbanın Ch'den PAA-Ch'e değişimi ile Ra^{2+} için azalma, Bi^{3+} ve Ac^{3+} iyonları için ise artış olarak çarpıcı bir şekilde değiştiğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Aksu, Z., Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, *Biochemical Eng. J.*, 7:79-84, 2001.
- Altın, O., Özbelge, Ö.H., Doğu, T. Use of General Purpose Adsorption Isotherms for Heavy Metal-Clay Mineral Interactions: *Journal of Colloid and Interface Science*, 198,130-140, 1998.
- Başbüyük, M. ve Forster, C. F, An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) And Live Activated Sludge System, *Process Biochem.*, 38:1311-1316, 2003.
- Baybaş, D., Polimerik Bir Adsorbanla Sulu Ortamlardan Uranyum ve Toryum Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, C. Ü. Fen Bil. Ens., 2003.
- Becker, T., Schlaak, M., ve Strasdet, H., Adsorption of nickel (II), zinc (II) and cadmium (II) by new chitosan derivatives, *Reactive & Functional Polymers*, 44, 289-298, 2000
- Benguella, B. ve Benaissa, H., Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies, *Water Res.*, 36:2463-74, 2002.
- Chu, H. C. Ve Chen, K. M., Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for The Adsorption of Basic Dyes on Biomass, *Process Bio.*, 37 : 1129-1134, 2002.
- Crını, G., Torrı, G., Martel, B., Weltrowsk1, M., Morcellet, M., ve Cosentino, C., Synthesis, NMR study and Preliminary sorption properties of two n-benzyl sulfonated chitosan derivatives, *journal of Carbohydrate Chemistry*, 16, 681-689, 1997.
- Çaldıran, Y., Hidroksamik Asit Hidrojellerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uranyum Adsorpsiyonunda Kullanımı , Yüksek Lisans Tezi, C. Ü. Fen Bil. Ens., 1997.
- Domb, A.J. ,Cravalho, E.G.,Langer,R.,. The Synthesis of Poly (hydroxamic acid) from Poly(acrylamide):*Journal of polymer Science* , 26, 2623-2630, 1988.

- Egawa, H., Kabay, N., Nakayama, M., Shuto, T., Preparation of Hollow-Fiber Adsorbants Amidoxime Groups and Their Adsorption Ability for Uranium: *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, 45(2), 87-94, 1991.
- Friedlander, G., Kennedy, J.W., Macias, E.S., Miller, J.M., Nuclear and Radiochemistry: John Wiley&Sons, 1981.
- Gergg, S.J., The Surface Chemistry of Soilds : London, 1965 .
- Giles, C.H., Macewan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., Studies in Adsorption. Part XI; A System of Classification of Solution Adsorption Isoterm and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanism and in Measurement of Spesific Surface Areas of Solids: *J. Chem. Soc.*, 74, 3973-3993, 1960.
- Godelitsas, A., Misaelides, P., Flippidis, A., Charistos, D., Anousis, I., Uranium Sorption from Aqueous Solutions Sodium-Form of Heu-Type Zeolite Crystals: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 208, 393-402, 1996.
- Guibal, E., Jansson-ChARRIER, M., Saucedo, I., ve Leclourec, P., Enhancement of metal-ion sorption performances of chitosan-effect of the structure on the diffusion properties, *Langmiur*, 591-598, 1995.
- Guibal, E., Dambies, L., Milot, C. ve Roussy, J., Influence of polymer structural parameters and experimental conditions on metal anion sorption by chitosan, *polymer internal*, 48, 671-680, 1999.
- Khan, H, A, Ali., N. Niaz, Khan., Spectrophotometric determination of thorium with disodium salt of Arsenazo-III in perchloric acid, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 250, 353-357, 2001.
- Ho, Y. S., McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34:451-465, 1999.
- Innoue, K., Ohto, K., Yoshizuka, K., Yamaguchi, T., ve Tanaka, T., Adsorption of lead(II) ion on complexane types of chemically modified chitosan, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 70, 2443-2447, 1997.

- Innoue, K., Yoshizuka, K., ve Baba, Y., Adsorption of metal ions on chitosan and cross-linked copper(II)-complexed chitosan, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 66, 2915-2921, 1993.
- Inoue, K., Baba, Y., Yoshizuka, K., Noguchi, H., ve Yoshizaki, M., selectivity series in the adsorption of metal-ions on a resin prepared by crosslinking copper(II)-complexed chitosan, *Chemistry Letters*, 8, 1287-1284, 1988.
- Innoue, K., Yoshizuka, K., ve Ohta, K., Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan, *Analytica Chimica Acta*, 338, 209-218, 1999.
- Kawamura, Y., Yoshida, H., Asai, S., Kurahashi, I. ve Tanibe, H., Effect of chitosan concentration and precipitation bath concentration on the material properties of porous crosslinked chitosan beads, *Separation Science and Technology*, 32, 1959-1974, 1997.
- Keskinan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M., Forster, C. F., Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), *Process Biochem.*, 39(2):179-183, 2003.
- Kondo, K., Nakagawa, S., Matsumoto, M., Yamashita, Y., ve Furukawa, I., Selective adsorption of metal ions on novel chitosan supported sulfonic acid resin, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 30 846-851, 1997.
- Miller, C.J., Miller, J.N, *Statistics For Analytical Chemistry:2.*, *Ellis Horwood Limited*, England, 1988.
- Monterio, O.A.C. ve Airoldi, C., Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 212, 212-219, 1999.
- Qadeer, R., Hanif, J., Kinetics of Uranium (VI) Ions adsorption on Activated Charcoal from Aqueous Solutions: *Radiochimica Acta*, 65, 259-263, 1994.
- Ohya, Y., Takei, T. ve Ouchi, T., Thermosensitive release behavior of 5-fluorouracil from chitosan-gel microspheres coated with lipid multilayers, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 7, 242-256, 1992.

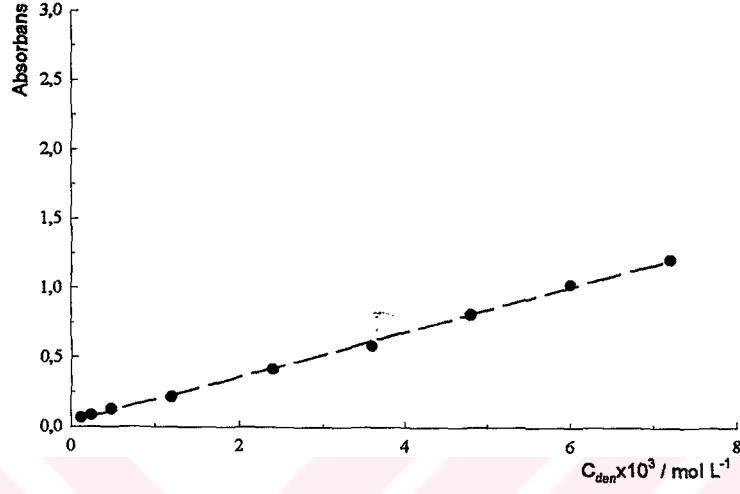
- Ohya, Y., Maruhassı, S., Shizuno, K., Mano, S., Murata, J.I., ve Ouchi, T., Graft polymerization of styrene on chitosan and the characteristic of the copolymers, *J. Pure Appl. Chem.* A 36, 339-353, 1999.
- Ohya, Y., Kombasyashi, H., Shiratani, M. ve Ouchi, T., Release behavior of 5-fluorouracil from chitosan-gel nanospheres immobilizing 5-fluorouracil coated with polysaccharides and their cell-specific cytotoxicity, *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, A31, 629-642, 1994.
- Ouchi, T., Banba, T., Fujimoto, M., ve Hamamoto, S., Synthesis and antitumor-activity of chitosan carrying 5-fluorouracils, *Makromolekulare Chemie-Macromoleculer Chemistry And Physics*, 190, 1817-1825, 1989.
- Pradas, G.E., Villafrance, M., Canton, F., Socias, M., Frenandez, M., Adsorption of Cadmium and Zinc from Aqueous Solution on Natural and Activated Bentonite: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 59, 289-295, 1994.
- Rodrigues, C. A., Laranjeira, M.C.M., De Favere, V.T., ve Stadler E., Interaction of Cu(II) on N-(2-pyridylmethyl) and N-(4-pyridylmethyl) chitosan, *Polymer*, 39, 5121-5126, 1998.
- Sarıkaya, Y., *Fizikokimyanın İlkeleri*, Gazi Kitabevi, 11. baskı, Ankara, 1993.
- Sawyer, C. N. Ve McCarty P. L. *Chemistry For Environmental Engineering*, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519, 1978.
- Schumann, D., Andrassy, M., Novgorodov, A.F., Sorption Behavior of W, Hf, Lu, U and Th on Ion Exchangers from HCl/H₂O₂ Solutions Model Experiments for Chemical Studies of Seaborgium (Sg): *Radiochimica Acta*, 80,1-5, 1998.
- Seo, T., Ohtake, H., Kanbara, T., Yonetake, K. ve Ijuma, T., preparation and permeability properties of chitosan membranes having hydrophobic groups, *Macromolekulare Chemie-Macromoleculer Chemistry and Physics*, 192, 2447-24467, 1991.

- Şimşek, S., Bentonit, poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit Yapılarına Bazı Radyoaktif Metaller İle Demir Ve Çinko Adsorpsiyonu, M.Sc. Thesis. 2001.
- Şimşek, S., Bentonit, Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit Yapılarına Bazı Radyoaktif Metaller ile Demir ve Çinko Adsorpsiyonu, M.Sc.Thesis, 2002.
- Şimşek, S., Ulusoy, U., ve Ceyhan, Ö., Adsorption of UO_2^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+} , and Ac^{3+} onto polyacrylamide-bentonite composite, 256, 315-321, 2003.
- Thomas, J. M., ve Thomas, W.J., Principles and Practice Heterogeneous catalysis, New York, 1996.
- Tong, P., Baba, Y., Adachi, Y., ve Kawazu, K., Adsorption of metal-ions on a new chelating ion-exchange resin chemically derived from chitosan, Chemistry Letters, 9, 1529-1532, 1991.
- Tünay, O. Ve Kabdaşlı, I. Fiziksel Kimya, 1. baskı, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 168, 1996.
- Ulusoy, U., Şimşek, S., ve Ceyhan, Ö., Investigations for Modification of Polyacrylamide-Bentonite by Phytic Acid and Its Usability in Fe^{3+} , Zn^{2+} and UO_2^{2+} Adsorption, 9, 165-175, 2003.
- Ulusoy, U., Sivas Yıldızeli-kiremitli Köyü ve Kızıldağ Radyoaktif Zuhurlarının Gama-Spektrometrik İncelenmesi: M.Sc..Thesis, 1987.
- Van der Maas, j.h., Basic Infrared Spectroscopy, 2.Heyden & Son Ltd., London, 1972.
- Volesky, B., ve Holan, Z.R., Biosorption of heavy metals, Biotechnology Progress, 11, 235-250, 1995.
- Yoshida, H., Yoshikawa, M., ve Kataoka, T., Parallel transport of bsa by surface and pore diffusion in strongly basic chitosan, Aiche Journal, 40, 2034-2044, 1994.

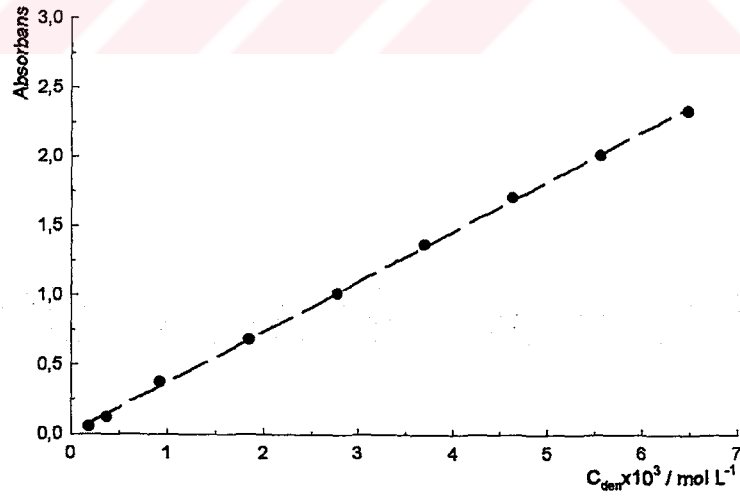
6.ÖZGEÇMİŞ

07.08.1976 Bergama doğdum. İlk, orta ve Lise eğitimimi Bergama'da tamamladım. 1997 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne kaydoldum ve 2001 yılında lisans eğitimimi tamamladım. 2003 yılından beri Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Fizikokimya Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım. 2003 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Fizikokimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladım.

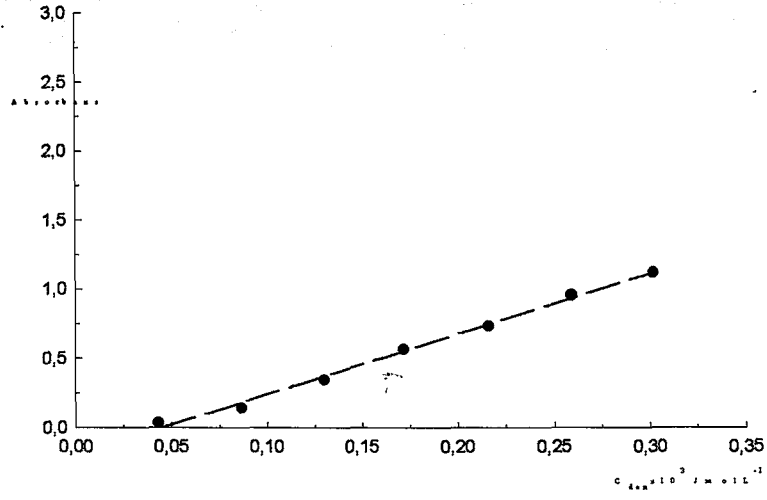
EKLER :



EK 1: Pb²⁺ derişimlerinin ölçümünde kullanılan ayar eğrisi ($y=7.81.10^{-4}x+3.07.10^{-2}$, $r^2=0.998$)



EK 2: UO₂²⁺ derişimlerinin ölçümünde kullanılan ayar eğrisi ($y=1.35.10^{-3}x-1.08.10^{-3}$, $r^2=0.999$)



EK 3: Th⁴⁺ derişimlerinin ölçümünde kullanılan ayar eğrisi ($y=1.86.10^{-2}-1.97.10^{-1}$, $r^2=0.997$)