T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA BİLİM DALI

YÜKSEK GÖZENEKLİ POLİHIPE KOMPOZİTLERDE STRONSİYUMUN SORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Asiye Meral ERTEM

Danışman
Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ

MANİSA–2024

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, tezin yazımında akademik ve etik kurallara aykırı herhangi bir yapay zeka ve program kullanmadığımı beyan ederim.

Asiye Meral ERTEM

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Asiye Meral ERTEM

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ

Sanayi sektöründe kullanılan Sr ve nükleer santrallerin çalışması sonucunda ortaya çıkan Sr izotopları, olası sızıntılar veya kazalar durumunda insanlar ve çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir. Bu nedenle stronsiyumun; özellikle suların temizlenmesi konusu, insan ve çevre sağlığı açısından büyük bir öneme sahiptir. Stronsiyumun sulardan uzaklaştırılmasında; ekonomik, kolay uygulanabilir, hızlı ve pratik olma avantajları nedeniyle adsorpsiyon yöntemi öne çıkmaktadır. Adsorbanların yapısı ve adsorpsiyon koşulları, adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörlerdir.

Bu çalışmada; çeşitli sebeplerle Sr ile kirletilmiş sulardan, adsorpsiyon yöntemi ile stronsiyumun uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Adsorban olarak sülfolanmış poliHIPE kullanılmıştır. Adsorbanın kimyasal karakterizasyonu FTIR, SEM ve EDS analizleri ile incelenmiştir. Sulu çözeltilerdeki Sr konsantrasyonları ICP-OES ile ölçülmüştür. Adsorpsiyonda incelenen parametreler, pH değeri, konsantrasyon ve temas süresi şeklindedir. Adsorpsiyon için oda sıcaklığında saptanan optimum koşullar; temas süresi: 120 dk, pH: 8, Sr konsantrasyonu: 400 ppm olarak tespit edilmiştir. Denge değerleri; Langmuir, Freundlich ve D-R izotermlerine uygulanmıştır. Çalışmanın Langmuir modeline daha uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği Pseudo II. dereceden adsorpsiyon modeline uygunluk göstermiştir. Sulu çözeltinin pH'ı, konsantrasyon ve sıcaklık değişkenleri deneysel tasarım yaklaşımı (YYY) ile araştırılmıştır.

Modelin önemlilik değeri kapasite için; $p<0.05$, $F=66,62$ olarak bulunması modelin uygun olduğunu göstermektedir. ANOVA analizine göre R^2 ve $R^2_{ayarlı}$ değerlerinin sırasıyla 0,98 ve 0,97 olarak belirlenmesi, gözlenen değerlerle öngörülen değerler arasında yüksek bir uyumluluk olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon üzerinde; sıcaklık ve konsantrasyonun ana etkilerinin önemli, pH değerinin ise ana etki olarak önemsiz görülmüştür. Buna ilaveten ikili etkileşimlerden; pH ve konsantrasyonun, adsorpsiyon üzerinde pozitif rol oynadığı; konsantrasyon ile sıcaklık arasında ise şiddetli negatif kümülatif etkinin söz konusu olduğu tespit edilmiştir. Optimum koşullar % adsorpsiyon için; pH=6, 200 mg/L ve 25 ^oC (%100 verim) iken tutulum kapasitesi için; pH=8, 400 mg/L ve 25 ^oC (161,14 mg/g)'dir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Deneysel Tasarım, Stronsiyum, PoliHIPE.

2024, 72 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Asiye Meral ERTEM

Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Education
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ

Sr used in the industrial sector and Sr isotopes resulting from the operation of nuclear power plants can cause negative effects on people and the environment in case of possible leaks or accidents. For this reason, strontium; especially the issue of cleaning water is of great importance for human and environmental health. In removing strontium from water; the adsorption method stands out due to its advantages of being economical, easy to apply, fast and practical. The structure of adsorbents and adsorption conditions are factors that affect adsorption capacity.

In this study; it is aimed to remove strontium from water contaminated with Sr released from different sources by adsorption method. Sulfonated polyHIPE was used as adsorbent. Chemical characterization of the adsorbent was examined by FTIR, SEM and EDS analyses. The Sr concentrations in aqueous solutions were measured by ICP-OES. Parameters examined in adsorption; pH value, concentration, and shaking time. Optimum conditions determined for adsorption at room temperature; contact time: 120 min, pH: 8, Sr concentration: 400 ppm. Balance values; It has been applied to Langmuir, Freundlich and D-R isotherms. It was concluded that the study was more suitable for the Langmuir model. Adsorption kinetics Pseudo II. It showed compliance with the first-order adsorption model. pH, concentration and temperature variables of the aqueous solution were investigated using experimental design approach (RSM).

The importance value of the model for capacity; finding $p<0.05$, $F=66.62$ shows that the model is appropriate. According to ANOVA analysis, R^2 and R^2 adjusted values were determined as 0.98 and 0.97, respectively, indicating a high compatibility between the observed values and the predicted values. Onto adsorption; The main effects of temperature and concentration were found to be significant, while pH value was found to be insignificant as the main effect. In addition, from bilateral interactions; pH and concentration play a positive role on adsorption; It was determined that there was a severe negative cumulative effect between concentration and temperature. Optimum conditions; while it is pH=6, 200 mg/L and 25 ^{o}C for adsorption (100% efficiency) and ; pH=8, 400 mg/L and 25 ^{o}C for retention capacity (161,14 mg/g).

Key Words: Adsorption, Experimental Design, PoliHIPE, Strontium.

2024, 72 pages

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında kükürtle modifiye edilmiş poliHIPE adsorbanıyla sulu çözeltilerde bulunan stronsiyumun uzaklaştırılması araştırılmıştır. Giriş bölümünde nükleer enerji ve atıklarına değinilip çalışmanın amacı belirtilmiştir. Nükleer atıklar, stronsiyum minerali, adsorpsiyon türleri, karakterizasyon yöntemleri ve poliHIPE konuları genel bilgiler kısmında verilmiştir. Bu konudaki literatür çalışmaları özetlenmiştir. Materyal ve yöntemler bölümünde adsorpsiyon denemeleri ile deneysel tasarım metodu açıklanmıştır. Araştırma bulguları ve tartışma bölümünde adsorbanın karakterizasyonu, FTIR spektrumu ile SEM ve EDS analizlerinden tespit edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizması için izoterm ve kinetik çalışmalara yer verilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deney sonuçları ile deneysel tasarım yöntemiyle elde edilen sonuçlar belirtilmiştir. Sonuç ve öneriler kısmında ise çalışmadan elde edilen tüm sonuçlar maddeler halinde açıklanmış ve öneriler sunulmuştur.

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgileriyle aydınlatan, rehberlik eden ve her açıdan destek sağlayan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ'e teşekkürü borç bilirim.

Deneylerimde kullandığım poliHIPE'lerin sentezlenerek temin edilmesini sağlayan YÜ Mühendislik Fakültesi öğretim üyesi Prof. Dr. Emine Hilal MERT ve grubuna, Deneysel Tasarım Metodu çalışmalarındaki katkılarından dolayı EÜ Nükleer Bilimler Enstitüsü öğretim üyesi Prof. Dr. Süleyman İNAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince bilgi ve destek veren Araş. Gör. Dr. Feray KOÇAN BAYÇA, Berna KÖRPINAR, Seda ÇINAR ve Mertcan ÖKSÜZ'e,

Çalışmalarım boyunca manevi desteğini eksik etmeyen ve beni daima destekleyen aileme,

Tez çalışmamın yapılması için maddi desteği sağlayan Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje no:2022-149) teşekkür ederim.

Asiye Meral ERTEM

Manisa, 2024

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

L	Litre
mL	Mililitre ($1x10^{-3}$ litre)
g	Gram
mg	Miligram ($1x10^{-3}$ gram)
cm	Santimetre ($1x10^{-2}$ metre)
mm	Milimetre ($1x10^{-3}$ metre)
µm	Mikrometre ($1x10^{-6}$ metre)
nm	Nanometre ($1x10^{-9}$ metre)
ppm	Litredeki miligram miktarı (mg/L, mg/kg)
m^2	Alan
cm^3	Hacim ($1x10^{-6}$ metreküp)
M	Molarite (mol/L)
g/mol	Atom ağırlığı birimi, bir molün ağırlığı
°C	Sıcaklık birimi, Celcius
K	Sıcaklık birimi, Kelvin
Sr	Stronsiyum
HCl	Hidroklorik asit
NaOH	Sodyum hidroksit
$SrCl_2.6H_2O$	Stronsiyum klorür hekzahidrat
D-R	Dubinin Radushkevich
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (Energy-dispersive X-ray spectroskopy)
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spectroskopisi (Fourier-transform infrared spectroscopy)
ICP-OES	İndüktif Eşlenmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)
SEM	Taramalı elektron mikroskopu (Scanning electron microscope)
TENMAK	Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu
k_1	Yalancı birinci derece kinetik hız sabiti [1/dk]
k_2	Yalancı ikinci derece kinetik hız sabiti [g/mg.dak]
K_d	Dağılım katsayısı [L/g]
K_F	Freundlich sabiti [mg/g]

K_L	Langmuir sabiti [L/mg]
q	Adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_e	Denge durumundaki adsorplanan madde miktarı [mg/g]
q_m	Maksimum adsorplanan madde miktarı [mg/g]
q_t	t anındaki adsorplanan madde miktarı [mg/g]
C_e	Dengedeki çözelti konsantrsasyonu
C_0	Başlangıç konsantrasyon
R	Gaz sabiti (8,314 J/mol×K)
ΔG_o	Gibbs serbest enerjisi değişimi [kJ/mol]
ΔH_o	Entalpi değişimi [kJ/mol]
ΔS_o	Entropi değişimi [kJ/mol×K]
ε	Polanyi potansiyeli
f	Yanıt fonksiyonu
$\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$	RSM doğal değişkenleri
$\mathcal{E}$	Yanıt fonksiyonu hatası
PoliHIPE	Yüksek iç fazlı emülsiyon (High Internal Phase Emulsion) polimeri
Sulf-poliHIPE	Sülfolanmış poliHIPE
RSM	Response Surface Method
YYY	Yanıt Yüzey Yöntemi
PANF	Poliakrilonitril fiber
HPANF	Hidrolize poliakrilonitril fiber
AIDS	Acquired Immune Deficiency Syndrome (Kazanılmış Bağışıklık Yetersizliği Sendromu)
NORM	Naturally Occurring Radioactive Material (Doğal Olarak Oluşan Radyoaktif Madde)
TENORM	Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material (Teknolojik Olarak Geliştirilmiş Doğal Radyoaktif Madde)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Zincirleme fisyon tepkimesi……...… 3
Şekil 2.2. UAEA'nın radyoaktif atık sınıflandırma şeması 5
Şekil 2.3. Stronsiyum minerali..... 6
Şekil 2.4. PWR reaktöründe zamanın fonksiyonu olarak oluşan radyonüklidlerin aktivite değişimi…….. 7
Şekil 2.5. ^{235}U'in termal fisyonundan üretilen fisyon ürünleri……. 8
Şekil 2.6. ^{131}I ve ^{90}Sr'ın bozunma-dönüşüm zinciri…….. 8
Şekil 2.7. İdeal poliHIPE polimerinin SEM görüntüsü……..….. 10
Şekil 2.8. Tipik bir w/o HIPE'ın oluşumu ve poliHIPE sentezi…….. 11
Şekil 2.9. Katı faz üzerinde adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri…….. 11
Şekil 2.10. Tek ve çok katmanlı adsorpsiyonun şematik gösterimi……. 12
Şekil 2.11. FTIR (Fourier dönüşümü kızılötesi) spektroskopisinin çalışma prensibi 17
Şekil 2.12. Taramalı elektron miksroskopunun çalışma prensibi…….. 18
Şekil 2.13. ICP-OES cihazında atomlaşma ve uyarılma…….. 19
Şekil 3.1. Ağır metal iyonlarının HDI-IC-DETA ve HDI-IC-PEHA ile olası adsorpsiyon mekanizması……...… 24
Şekil 3.2. Ba^{+2} ve Sr^{+2}'un sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında adsorpsiyon mekanizmaları……...…….. 24
Şekil 3.3. Olası poli(N-VIm)- Sr^{+2}'nin temsili etkileşimi……...……. 25
Şekil 3.4. MSBP'nin Sr^{+2} ile bağlanma mekanizması……..……. 26
Şekil 4.1. Sülfolanmış poli (stiren-co-divinilbenzen)/nanokil kompozit…..……. 28
Şekil 5.1.a. Stiren DVB ile stiren DVB + nanokil FTIR spektrumları……...…… 34
Şekil 5.1.b. Sulf-poliHIPE ile sülfolanmış Sulf-poliHIPE FTIR spektrumları….. 34
Şekil 5.2. Sulf-poliHIPE Kompozitlerin SEM görüntüleri……..….. 35
Şekil 5.3. Stronsiyumlu Sulf-poliHIPE kompozitlerin SEM görüntüleri…...……. 36
Şekil 5.4. Stronsiyumlu Sulf-poliHIPE kompozitlerin iç boyutlarını gösteren SEM görüntüsü……..…… 37
Şekil 5.5. Sulf-poliHIPE kompozit EDS analizi……..…….. 37
Şekil 5.6. Stronsiyumlu Sulf-poliHIPE kompozit yüzey EDS analizi……..…. 38
Şekil 5.7. Stronsiyumlu Sulf-poliHIPE kompozit gözenek EDS analizi…..……. 39
Şekil 5.8.a. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda, pH etkisi (50 mg/L Sr^{+2} çözeltisi için)……. 41
Şekil 5.8.b. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda, pH etkisi (100 mg/L Sr^{+2} çözeltisi için)…… 41
Şekil 5.9. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda, başlangıç Sr^{+2} konsantrasyonunun etkisi……...….. 43
Şekil 5.10. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda, temas süresinin etkisi……. 44
Şekil 5.11. Sr^{+2}'nin adsorpsiyonunda Langmuir izotermi…….…….. 45
Şekil 5.12. Sr^{+2}'nin adsorpsiyonunda Freundlich izotermi…….. 46
Şekil 5.13. Sr^{+2}'nin adsorpsiyonunda D-R izotermi……. 46
Şekil 5.14. Yalancı birinci dereceden kinetik grafiği……...…… 48
Şekil 5.15. Yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği…… 48
Şekil 5.16. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda pH etkisi..….. 55
Şekil 5.17. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu etkisi…….. 56
Şekil 5.18. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi 56

Şekil 5.19. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunun pH ve Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonuna bağlı değişimini gösteren yüzey grafiği.. 57
Şekil 5.20. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunun pH ve sıcaklığa bağlı konsantrasyonunu gösteren yüzey grafiği……. 58
Şekil 5.21. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunun sıcaklık ve Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonuna bağlı değişimini gösteren yüzey grafiği… 58
Şekil 5.22. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda pH etkisi……. 60
Şekil 5.23. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu etkisi…… 61
Şekil 5.24. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} kapasitesinde sıcaklık etkisi..... 62
Şekil 5.25. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} kapasitesinin pH ve Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonuna bağlı değişimini gösteren yüzey grafiği……...…… 63
Şekil 5.26. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} kapasitesinin pH ve sıcaklığa bağlı değişimini gösteren yüzey grafiği……...……..... 63
Şekil 5.27. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} kapasitesinin sıcaklık ve Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonuna bağlı değişimini gösteren yüzey grafiği... 64

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Sr elementinin bazı radyoizotopları ve genel özellikleri..... 7
Tablo 5.1. Sulf-poliHIPE kompozitin EDS analizine göre element içerikleri. . 38
Tablo 5.2. Stronsiyumlu Sulf-poliHIPE kompozit yüzeyinin EDS analizine göre element içerikleri…….. 38
Tablo5.3. Stronsiyumlu Sulf-poliHIPE kompozit gözeneğinin EDS analizine göre element içerikleri……. 39
Tablo 5.4. Adsorbanların Sr^{+2} adsorpsiyonun pH ile değişimi…… 40
Tablo 5.5. Adsorbanın Sr^{+2} adsorpsiyonu kapasitelerinin başlangıç konsantrasyonuna bağlı değişimi……..... 42
Tablo 5.6. Adsorbanın Sr^{+2} adsorpsiyonu kapasitelerinin temas süresine bağlı değişimi…….. 44
Tablo 5.7. Sr^{+2} iyonu adsorpsiyonu için Langmuir izoterm sabitleri……..... 45
Tablo 5.8. Sr^{+2} iyonu adsorpsiyonu için Freunlich izoterm sabitleri…… 46
Tablo 5.9. Sr^{+2} iyonu adsorpsiyonu için D-R izoterm sabitleri…… 47
Tablo 5.10. Kinetik sabitleri…… 49
Tablo 5.11. Çeşitli adsorbanların izoterm ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri……..…….. 50
Tablo 5.12. Deneysel geri alım verileri……..….. 51
Tablo 5.13. Stronsiyumun Sulf-poliHIPE üzerine tutulumunda uygulanan bağımsız değişkenlerin aralıkları ve seviyeleri…….…. 52
Tablo 5.14. Sulf-poliHIPE kompoziti ile Sr^{+2} alım denemelerinde üç bağımsız değişken için merkezi kompozit tasarım modeli…….. 52
Tablo 5.15. Sr^{+2} % ads. varyans analizi sonuçlarına ilişkin çizelge……... 54
Tablo 5.16. Regresyon analizine ait katsayılar ve P değerleri……..… 54
Tablo 5.17. Sr^{+2} alım kapasitesi varyans analizi sonuçları…….…... 59
Tablo 5.18. Regresyon analizine ait katsayılar ve P değerleri……..….. 60

İÇİNDEKİLER

TAAHHÜTNAME……...I
ÖZET……..II
ABSTRACT…… III
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR……..... IV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ……V
ŞEKİLLER DİZİNİ……. VII
TABLOLAR DİZİNİ…….……IX
İÇİNDEKİLER…….……..X

1. GİRİŞ……..... 1
2. GENEL BİLGİLER……..……. 3
2.1. Nükleer Enerji ve Önemi……..……... 3
2.2. Nükleer Atık ……...…….…… 4
2.2.1. Türkiye'de Radyoaktif Atık Kaynakları…..... 4
2.2.2. Radyoaktif Atıkların Sınıflandırılması…….…..... 4
2.3. Stronsiyum…….…….. 6
2.3.1. Stronsiyumun Özellikleri…….…….. 6
2.3.2. Stronsiyumun Kullanım Alanları…….…….... 9
2.3.3 Stronsiyumun Biyolojik Etkileri…….…… . 9
2.3.4. Stronsiyum Uzaklaştırılmasında Kullanılan Teknolojiler……… 9
2.4. Yüksek İç Faz Emülsiyonu (HIPE) ve PoliHIPE……..… 10
2.5. Adsorpsiyon…….…….. 11
2.5.1. Adsorpsiyon Nedir?..... 11
2.5.2. Adsorpsiyon Türleri…….…... 12
2.5.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon…….…. 12
2.5.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon……....… 12
2.5.2.3. İyonik Adsorpsiyon……..... 13
2.5.3. Adsorpsiyon İzotermleri……..... 13
2.5.3.1. Langmuir İzotermi……... 13
2.5.3.2. Freundlich İzotermi…….…….. 14
2.5.3.3. Dubinin- Radushkevich (D-R) İzotermi…….……...… 15
2.5.4. Adsorpsiyon Kinetiği…….… 15
2.5.4.1. Yalancı Birinci Mertebe Eşitliği……...……... 16
2.5.4.2. Yalancı İkinci Mertebe Hız Eşitliği……..... 16
2.6. Karakterizasyon ve Ölçüm Yöntemleri……16
2.6.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrokopisi
(FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy)……..…….…… 16
2.6.1.1. FT-IR Örnek Hazırlama…….……. 17
2.6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu
(SEM: Scanning Electron Microscopy)……. 18
2.6.2.1. SEM Örnek Hazırlama…….. 19
2.6.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi

(ICP-OES:Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)…… 19
2.6.4. RSM (Response Surface Methodology)…… 20
3. LİTERATÜR TARAMASI…… 21
4. MATERYAL VE YÖNTEMLER…… 28
4.1. Kullanılan Malzemeler…… 28
4.1.1. Adsorban…… 28
4.1.2. Kullanılan Diğer Materyaller…… 28
4.1.3. Kullanılan Cihazlar…… 28
4.2. Deneysel Yöntem …… 29
4.2.1. Stronsiyum (II) Stok Çözeltisinin Hazırlanması…… 29
4.2.2. Stronsiyum (II) Ara Stok Çözeltisinin Hazırlanması…… 29
4.2.3. Sodyum Hidroksit (NaOH) Çözeltisinin Hazırlanması…… 29
4.2.4. Nitrik asit (HNO_3) Çözeltisinin Hazırlanması…… 29
4.2.5. Adsorpsiyon Deney İşlemleri …… 29
4.3. Adsorban Materyalin Yapısal Karakterizasyonu…… 30
4.4. Deneysel Tasarım Metodu…… 30
4.4.1. Deneysel Tasarım Basamakları…… 30
4.4.2. Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology = RSM)…… 31
4.5. Sulf-poliHIPE Adsorbanının Stronsiyum Alım Kapasitesinin Tayini…… 32
4.6. Geri Alım Denemeleri…… 32
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA…… 33
5.1. Adsorban Materyalin Yapısal Karakterizasyonu…… 33
5.1.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizleri…… 33
5.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) Analizleri…… 35
5.2. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri …… 39
5.2.1. Adsorban Kapasitesi…… 40
5.2.2. Başlangıç pH'ının Etkisi…… 40
5.2.3. Stronsiyumun Konsantrasyon Etkisi…… 42
5.2.4. Temas Süresinin Etkisi…… 43
5.2.5. İzoterm Çalışmaları…… 44
5.2.6. Kinetik Çalışmalar…… 47
5.2.7. Geri Alım Denemeleri…… 51
5.3. Deneysel Tasarım Yöntemi ile Stronsiyum Alım Denemeleri…… 52
5.3.1. % Adsorpsiyon Analiz Sonuçları…… 53
5.3.1.1. pH Etkisi…… 55
5.3.1.2. Stronsiyum Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi…… 55
5.3.1.3. Sıcaklığın Etkisi…… 56
5.3.1.4. İkili Etkileşimler…… 57
5.3.2. Kapasite Analiz Sonuçları…… 59
5.3.2.1. pH Etkisi…… 60
5.3.2.2. Stronsiyum Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi…… 61
5.3.2.3. Sıcaklığın Etkisi…… 61

5.3.2.4. İkili Etkileşimler…….. 62
6. SONUÇ VE ÖNERİLER..... 65
KAYNAKLAR……. 67

1.GİRİŞ

Enerji, hayatımız için büyük öneme sahip olan bir kaynaktır. Ancak, enerji kaynakları hem ülkemizde hem de dünya genelinde giderek azalmaktadır. Bu durumun yanı sıra, enerji üretimi sürecinde çevreye verilen zarar da insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Bu olumsuz etkileri azaltmak amacıyla, fosil yakıtların (kömür, doğalgaz, fueloil vb.) dışında alternatif kaynaklara yönelim artmıştır. Bunlar arasında nükleer enerji önemli bir yer tutmaktadır [1].

Nükleer enerji, 1896 yılında Fransız fizikçi Henri Becquerel tarafından tesadüfen keşfedilmiştir. Atom çekirdeğinden elde edilen bu enerji, nükleer reaktörler aracılığıyla açığa çıkarılmaktadır. Nükleer enerji sadece enerji üretiminde değil, aynı zamanda sanayi, tarım, sağlık hizmetleri, silahlar, arkeolojik çalışmalar (buluntuların yaş tespiti) ve adli tıp gibi alanlarda da kullanılmaktadır. Nükleer enerjinin üretim maliyeti yüksektir ve bazı riskler içermektedir. Bu risklerin en önemlisi, çevreye yayılan radyoaktif atıklardır. Nükleer tesisler, enerji üretirken radyasyon içeren nükleer atıklar ortaya çıkarmaktadır. Bu atıkların doğada yok olması yüzbinlerce yıl sürebildiği düşünüldüğünde, çevreye ve insan sağlığına uzun vadede ciddi zararlar verebileceği açıktır. Radyasyon, hava, su ve toprağa karışarak canlılara beslenme ve solunum yoluyla geçer. Yüksek dozda radyasyona maruz kalan bir insanın sağlığı ciddi şekilde etkilenebilir. Bu etkiler arasında kan ve kan yapım organlarında hasar (anemi, lösemi gibi hastalıklar), kısırlık, katarakt, ciltte yanık benzeri yaralar, kanser ve kötü tümörler, yaşam süresinin kısalması, ölüm riski ve kalıtımsal hastalıklar bulunabilir. Ancak, bu etkiler genellikle aniden yüksek dozda radyasyona maruz kalındığında ortaya çıkar. Ayrıca, düşük dozda alınan radyasyonun etkileri yıllar içinde birikerek ortaya çıkabilir [1].

Nükleer yakıt üretimi için kullanılan toryum ve uranyum madenleri, geçmişte temiz içme suyu kaynaklarının çoğunu kirletmiştir. Kirlenmiş suyun sürekli kullanımı sağlık sorunlarına yol açabilir ve dünya genelinde temiz su kaynaklarına erişimi olmayan insanlar için endişe kaynağı oluşturmaktadır [2].

Nükleer reaktörlerde 400 ila 600 arasında kimyasal üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu kimyasalların katı formları geri dönüşüme tabi tutulurken, gaz ve sıvı formları ise atmosfere ve doğaya karışmaktadır. Özellikle nükleer enerji santrallerinin bulunduğu bölgelerde, 1945 yılından bu yana çocukların dişlerinde ve kemiklerinde asla bulunmaması gereken Stronsiyum-90, kaslarında Sezyum-137 ve tiroid bezlerinde İyodin-131 gibi maddelere rastlanmaya başlanmıştır. Bu durum, 50 yaş altı kadınlarda meme kanseri vakalarının artmasına, ayrıca Stronsiyum-90 nedeniyle bağışıklık sistemini doğrudan etkileyen AIDS vakalarında da bir artışın gözlemlenmesine yol açmıştır [1].

Türkiye'nin hızla büyüyen nüfusu ve gelişen ekonomisi, enerji ihtiyacını artırmaktadır. Bu durum, ülkemizin yeni enerji kaynakları arayışına yönlendirmektedir. Nükleer enerji de bu kaynaklardan biridir. Türkiye'de nükleer santral kurulumu için ilk adım, Atom Enerjisi Komisyonu'nun 1956 yılında kurulmasıyla atılmıştır. 2007 yılında, Nükleer Güç Santrallarının Kurulması ve İşletilmesi ile Enerji Satışına İlişkin Kanun çıkarılmış ve ilgili yasalarda değişiklikler ve yeni düzenlemeler yapılmıştır. 2010 yılında ise Akkuyu nükleer santrali yapımıyla ilgili Rusya ile anlaşma sağlanmıştır [3]. Türkiye'nin, biri inşaat aşamasında diğeri proje aşamasında olmak üzere iki adet nükleer enerji santrali projesi bulunmaktadır.

Ayrıca Türkiye-Çin ortaklığıyla üçüncü bir santral olan İğneada Nükleer Santrali'nin Kırklareli'nde kurulması planlanmaktadır [4].

Radyoaktif atıklar, radyoaktif malzemelerin kullanımı veya temasıyla oluşan atıklardır. Bu atıklar, özellikle nükleer enerji üretimi sonucunda ortaya çıkar. Bunun yanı sıra, tıbbi amaçlı radyoizotop kullanımı, tarımsal ve endüstriyel alanlarda da nükleer enerji kullanımıyla birlikte bu atıklar üretilebilir. Bu radyoaktif atıklardan biri olan Radyoaktif Sr-90 izotopu, uranyum ve plütonyumun nükleer reaktör ve silahlardaki fisyon reaksiyonları sonucunda oluşur. Sr-90, 1950-1960 yılları arasında yapılan nükleer silah testleri ve 1986 yılında meydana gelen Çernobil nükleer kazası sonucunda oluşmuş ve dünya geneline yayılmıştır [5].

Stronsiyumun atık sulardan temizlenmesi için farklı yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında çöktürme, iyon değişimi, ekstraksiyon kromatografisi, ters osmoz ve adsorpsiyon yer almaktadır. Ancak adsorpsiyon yöntemi, sağladığı avantajlar nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir. Adsorpsiyon yöntemi, stronsiyumun atık sulardan ayrıştırılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, özel bir adsorbent kullanılarak stronsiyum iyonları sudan adsorbe edilir ve temiz su elde edilir. Adsorpsiyon, yüksek verimlilik, kolay uygulanabilirlik ve düşük işletme maliyetleri gibi avantajlarıyla öne çıkar. Diğer yöntemlere göre adsorpsiyon, daha etkili ve ekonomik bir seçenek olabilir. Bu nedenle stronsiyumun atık sulardan uzaklaştırılması için adsorpsiyon yöntemi yaygın olarak tercih edilmektedir [6].

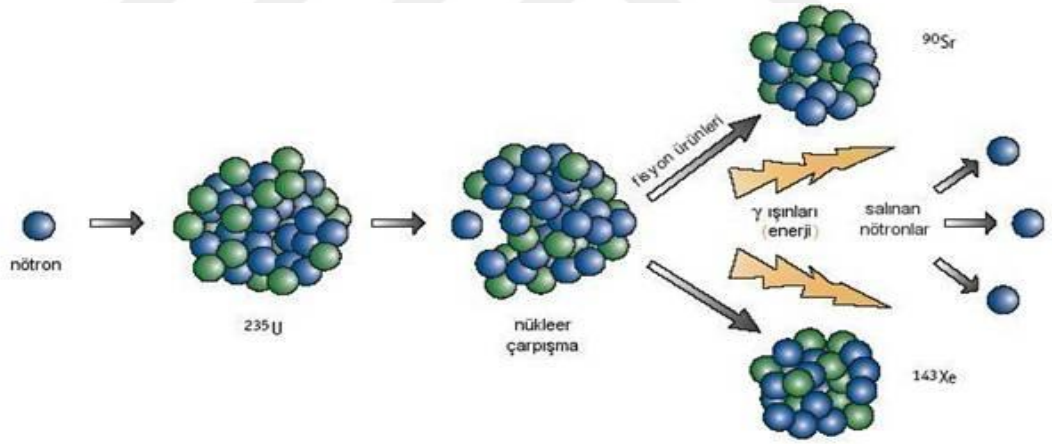
Bu yüksek lisans tezinde, sülfolanmış poliHIPE adsorbanının kullanımıyla sulu çözeltilerde bulunan stronsiyum iyonlarının uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, öncelikle adsorpsiyonu etkileyen bazı parametre denemeleri gerçekleştirilmiş, sonrasında ayrıca yüzey yanıt yöntemi ile stronsiyumun sıvı çözeltiden uzaklaştırılmasında etkili olan değişkenlerin belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerle varyans ve regresyon analizleri, istatistiksel değerlendirmeler yapılmıştır.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Nükleer Enerji ve Önemi

Bir atom, çekirdek adı verilen protonlar ve nötronlar içeren bir yapıyla ve etrafında elektronlarla çevrelenmiştir. Protonlar pozitif yüklü, elektronlar ise negatif yüklüdür. Nötronlar ise elektriksel bir yüke sahip değildir. Atomun çekirdeğini bir arada tutan bağlar, büyük bir enerji içermektedir. Nükleer enerji, bu bağların kırılmasıyla serbest bırakılabilir. Nükleer fisyon yoluyla bağlar kırıldığında ortaya çıkan enerji, elektrik üretiminde kullanılabilir [7].

Nükleer fisyon sürecinde atomlar birbirinden ayrılır ve bu durumda enerji açığa çıkar. Nükleer santraller, çoğunlukla uranyum atomlarından elde edilen yakıtı kullanarak nükleer fisyon işlemiyle enerji üretir. Bir nötron, uranyum atomuna çarptığında onu böler ve yüksek miktarda enerjiyi, ısı ve radyasyon şeklinde açığa çıkarır. Bu süreçte bir uranyum atomunun bölünmesiyle daha fazla nötron da ortaya çıkar. Bu nötronlar diğer uranyum atomlarıyla etkileşime girerek zincirleme bir reaksiyonu tetikler (Şekil 2.1). Bu süreç, nükleer zincirleme reaksiyonu olarak adlandırılır. Nükleer santrallerde bu reaksiyon kontrol altında tutularak istenen miktarda ısı üretilir. Ayrıca, hafif atom çekirdeklerinin birleşme tepkimeleri de büyük miktarda enerjinin açığa çıkmasına neden olabilir [7].



Şekil 2.1. Zincirleme fisyon tepkimesi [8].

Güneş ve diğer yıldızlarda enerji kaynağı olarak nükleer füzyon süreci işler. Bugün, enerji üretimi için füzyon reaksiyonları üzerinde araştırmalar yoğunlaşmış durumdadır. Ancak füzyon reaksiyonlarının kontrol edilebilmesindeki zorluklar nedeniyle ticari uygulanabilirliği konusunda hala belirsizlikler bulunmaktadır. Fisyon ve füzyon reaksiyonlarından elde edilen enerjiye genel olarak "çekirdek enerjisi" veya "nükleer enerji" denir. Nükleer enerji, 19. yüzyılın sonlarında uranyumun keşfiyle başlayan süreçte bilim insanları, politikacılar ve sanayicilerin ilgisini çekmiştir. Bu teknoloji öncelikle askeri alanda gelişmiş ve kullanılmış, daha sonra ticari amaçlar için altyapı sağlandığında kullanılmaya başlanmıştır. Fisyon reaksiyonları sonucunda

ortaya çıkan yüksek ısı enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülebilen sistemler ve nükleer güç santralleri geliştirilmiştir. Özellikle 1970'li yıllarda petrol kriziyle karşılaşan ve fosil yakıtlara bağımlı olmayan ülkeler, enerji arz güvenliklerini sağlamak ve fosil yakıtlara olan bağımlılıklarını azaltmak amacıyla nükleer enerji santrallerine yönelmiştir [7].

2.2. Nükleer Atık

Serbestleştirme sınırlarının üzerinde aktivite konsantrasyonuna sahip olan ve bir daha kullanılmayacak şekilde kabul edilen nükleer ve radyoaktif maddeler ile radyoaktif madde ile bulaşmış ya da radyoaktif hale gelmiş yapılar, sistemler, bileşenler ve malzemeler "Nükleer Atık" olarak adlandırılır [8].

2.2.1. Türkiye'de Radyoaktif Atık Kaynakları

Ülkemizdeki radyoaktif atık kaynakları, aşağıdaki gibi sıralanabilir.

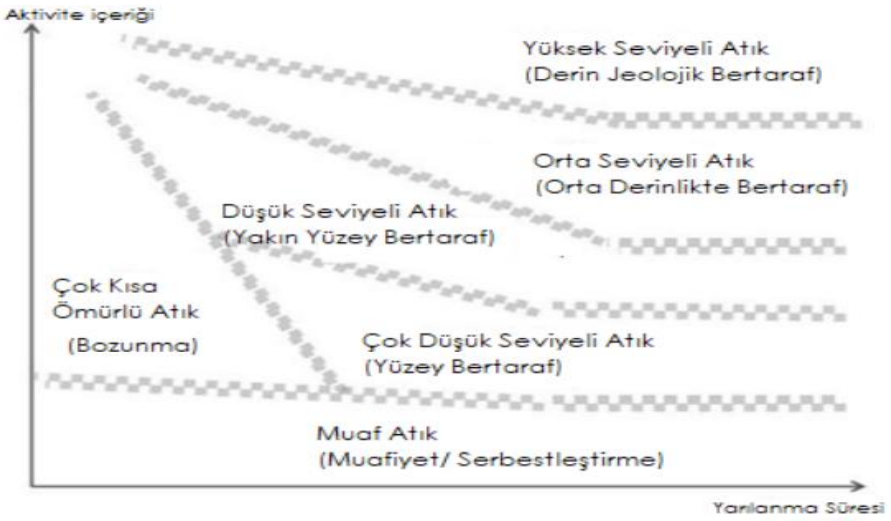
- Araştırma reaktörü,
- Üniversitelerin radyokimya laboratuvarları,
- Nükleer araştırma laboratuvarları,
- Nükleer tıp (Radyoterapi, Brakiterapi kaynakları ve kan ışınlama kaynakları),
- Endüstriyel Kaynaklar (yoğunluk, seviye, kalınlık, ağırlık venem ölçme cihazları),
- Radyoizotop ve radyofarmasi laboratuvarları,
- Gamagrafi kaynakları ve zırhları,
- Kontamine olmuş paslanmaz çelik, cüruf ve hurda metal,
- NORM-TENORM,
- Tüketici ürünleri (Paratonerler, duman detektörleri vb.),
- Kalibrasyon setleri [9].

2.2.2.Radyoaktif Atıkların Sınıflandırılması

Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) tarafından öngörülen sınıflandırmaya göre radyoaktif atıklar;

- Muaf atıklar (Exempt Waste),
- Çok kısa ömürlü atıklar (Very Short Lived Waste),
- Çok düşük seviyeli atıklar (Very Low Level Waste),
- Düşük seviyeli atıklar (Low Level Waste),
- Orta seviyeli atıklar (Intermadiate Level Waste),
- Yüksek seviyeli atıklar (High Level Waste),

olmak üzere altı kategoride toplanır (Şekil 2.2) [10].



Şekil 2.2. UAEA'nın radyoaktif atık sınıflandırma şeması [10].

Muaf Atık (EW): Muaf atık, radyasyondan korunma için özel hükümler gerektirmeyen, içerdikleri radyonüklit konsantrasyonu çok düşük olan atıklardır. Bu atıklar genellikle geleneksel depolama alanlarında bertaraf edilir veya geri dönüştürülür.

Çok Kısa Ömürlü Atık (VSLW): Çok kısa ömürlü atıklar, yarı ömürleri çok kısa olan radyonüklitleri içeren ve muafiyet seviyesinin üzerinde aktiviteye sahip olan atıklardır. Bu tür atıklar, aktivasyon seviyeleri muafiyet sınırına ulaştığında bekletilir ve daha sonra muaf atık olarak sınıflandırılırlar. Örnek olarak, tıp ve endüstride kullanılan ^{192}Ir ve ^{99m}Tc gibi radyonüklitler verilebilir.

Çok Düşük Seviyeli Atık (VLLW): Çok düşük seviyeli atıklar, nükleer faaliyetleri sona ermiş tesislerin sökülmesi veya mineral ve cevherlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklardır. Bu atıklar muafiyet sınırlarının üzerinde aktiviteye sahip olduklarından radyasyon korunması ve güvenlik önlemleri gerektirir. Muaf atıkların aksine, radyasyondan korunma ve güvenlik açısından belirli hükümler uygulanır.

Düşük Seviyeli Atık (LLW): Düşük seviyeli atıklar, muafiyet sınırının üzerinde aktiviteye sahip olan ancak sayıları sınırlı olan uzun yarı ömürlü radyonüklitleri içeren atıklardır. Bu atıklar, özel izolasyon sistemleri kullanılarak depolanır ve yüzeye yakın alanlarda birkaç yüz yıl süreyle muhafaza edilebilir.

Orta Düzey Atık (ILW): Orta düzey atıklar, uzun yarı ömürlü radyonüklitleri içeren atıklardır. Bu atıklar, genellikle ara derinliklerde özel izolasyon koşulları altında saklanır. Bu şekilde, kısa ve orta vadede erozyon etkisinden korunurlar ve insan faaliyetlerinden kaynaklanabilecek olumsuz etkileri bertaraf etmek için önlemler alınır.

Yüksek Seviyeli Atık (HLW): Yüksek seviyeli atıklar, kısa ve uzun yarı ömürlü radyonüklitlerin yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu atıklardır. Bu atıklar genellikle nükleer santrallerde meydana gelen fisyon olayı sonucunda ortaya çıkan bölünme ürünlerini içerir. Aktivasyon seviyeleri genellikle 104-106 TBq/m3 aralığında belirlenmiştir. Bu yüksek seviyeli atıklar, nihai depolama öncesinde içerdikleri radyonüklitlerin aktivite seviyesi 104 TBq/m3 seviyesine düşene kadar soğutma

havuzlarında soğutulur. Ardından, özel bariyer sistemleri kullanılarak yerin oldukça derinliklerine gömülerek depolanırlar. Bu atıkların yarılanma süreleri nedeniyle önemli miktarda ısı üretmeleri söz konusu olabilir. Bu nedenle, jeolojik depolama tesislerinin tasarımında ısı yayılımı faktörü dikkate alınması gereken önemli bir konudur [10].

2.3.Stronsiyum

2.3.1. Stronsiyumun Özellikleri

Stronsiyum, toprak alkali metaller grubunda bulunan bir elementtir ve sembolü "Sr" olarak gösterilir. Atom numarası 38, atom ağırlığı yaklaşık olarak 87,62 g/mol ve yoğunluğu ise 2,64 g/cm^3'tür. Erime noktası 777°C iken kaynama noktası 1382°C olarak bilinir. Adını İskoçya'da bulunan Strontian kasabasından alan stronsiyum, ilk kez 1790 yılında Adair Crawford tarafından stronsianit ($SrCO_3$) minerali tanımlanarak keşfedilmiştir. Daha sonra, 1808 yılında Humphry Davy tarafından elektroliz yöntemi kullanılarak stronsiyum izole edilmiştir. Stronsiyum genellikle selestit ($SrSO_4$) ve stronsiyanit ($SrCO_3$) mineralleri olarak bulunur. Endüstriyel olarak ise stronsiyum, stronsiyum-potasyum klorür karışımının elektrolizi veya stronsiyum oksidin alüminyumla indirgenmesi yoluyla elde edilir. Taze kesilmiş stronsiyum, genellikle gümüş renginde bir görünüme sahiptir (Şekil 2.3), ancak hızlı bir şekilde oksitlenerek sarımsı bir renge dönüşebilir. Stronsiyum, kalsiyumdan daha yumuşak bir elementtir ve suyla daha güçlü bir şekilde ayrışır [11].

Stronsiyum, havaya ve suya karşı yüksek reaktivitesi nedeniyle doğada genellikle metalik halde bulunmaz. Bunun yerine, stronsiyum selestit (stronsiyum sülfat) ve stronsiyanit (stronsiyum karbonat) mineralleri şeklinde bulunur. Bu minerallerden selestit, sedimanter yataklarda daha sık olarak görülür [12].



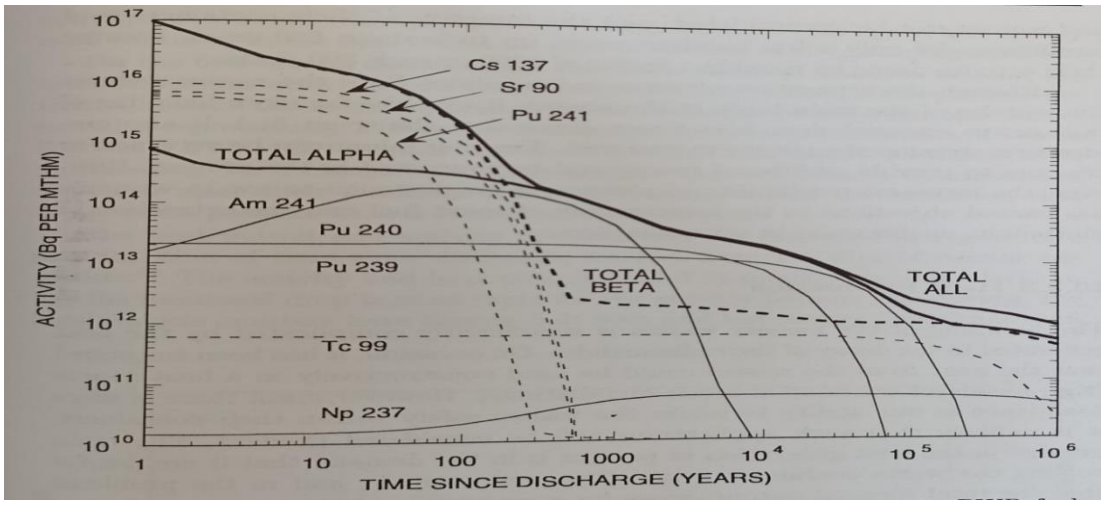
Şekil 2.3. Stronsiyum minerali [13].

Doğal stronsiyum, ^{84}Sr, ^{86}Sr, ^{87}Sr ve ^{88}Sr olmak üzere dört kararlı izotopun karışımından oluşur [14]. Bunun yanı sıra, en yaygın bilinen ve aynı zamanda en önemli izotopu, nükleer enerji reaktörlerinde nükleer yakıtın yanması sırasında oluşan fisyon ürünlerinden biri olan kararsız ^{90}Sr'dır ve bu izotopun yarılanma ömrü 29 yıldır [15]. Stronsiyumun bazı radyoizopları ve bu radyoizotoplarla ilgili bilgiler Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Sr elementinin bazı radyoizotopları ve genel özellikleri [16].

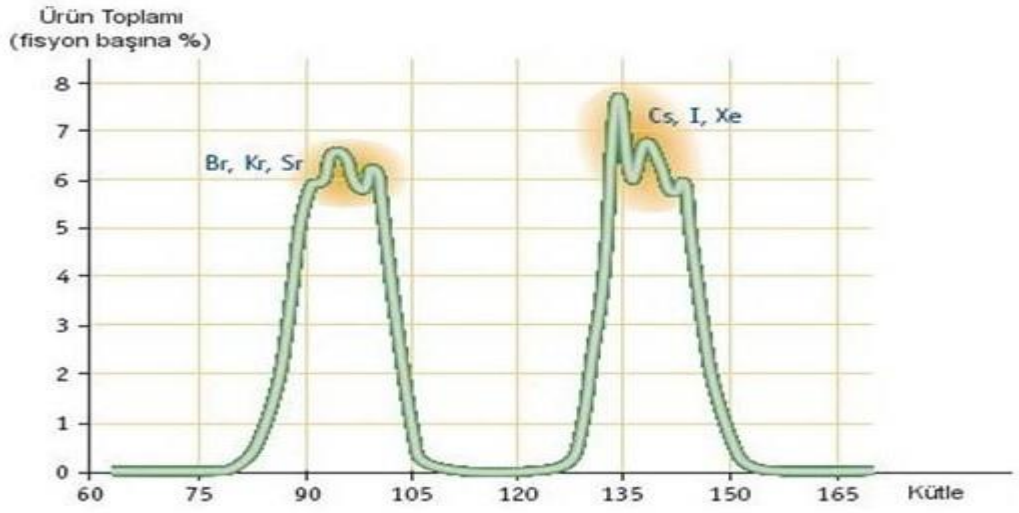
Radyoizotop	**Yarı-ömür**	**Beta Enerjisi (MeV)**
Sr-75	85,2 ms	-14,799 ± 0,372
Sr-76	7,89 s	-15,998 ± 0,302
Sr-77	9,0 s	-11,365 ± 0,203
Sr-78	156,1 s	-11,001 ± 0,298
Sr-79	2,25 dk	-7,6767291 ± 0,0804515
Sr-80	106,3 dk	-9,163305 ± 0,0071389
Sr-81	22,3 dk	-5,8152156 ± 0,0062451
Sr-82	25,35 gün	-7,945965 ± 0,0081324
Sr-83	32,41 sa	-4,5919435 ± 0,0198444
Sr-85	64,846 gün	-3,2611584 ± 0,0191729
Sr-89	50,563 gün	$1,5021757 \pm 3,51 \times 10^{-4}$
Sr-90	28,91 yıl	0,5459674 ± 0,001406
Sr-91	9,65 sa	2,6993714 ± 0,0052468
Sr-92	2,611 sa	1,9491237 ± 0,0093841
Sr-93	7,43 dk	4,1413118 ± 0,0116972

Nükleer reaktörün çalışmasından sonra yıllara bağlı aktivite değişimleri, α ve β yayınlayıcı radyoizotoplar Şekil 2.4'te görülmektedir. Burada ^{90}Sr ve ^{137}Cs eğrileri bunların kısa yarı ömürlü kız çekirdeklerinin (^{90}Y ve ^{137}Ba) ürünlerinin aktivitelerini de içermektedir.



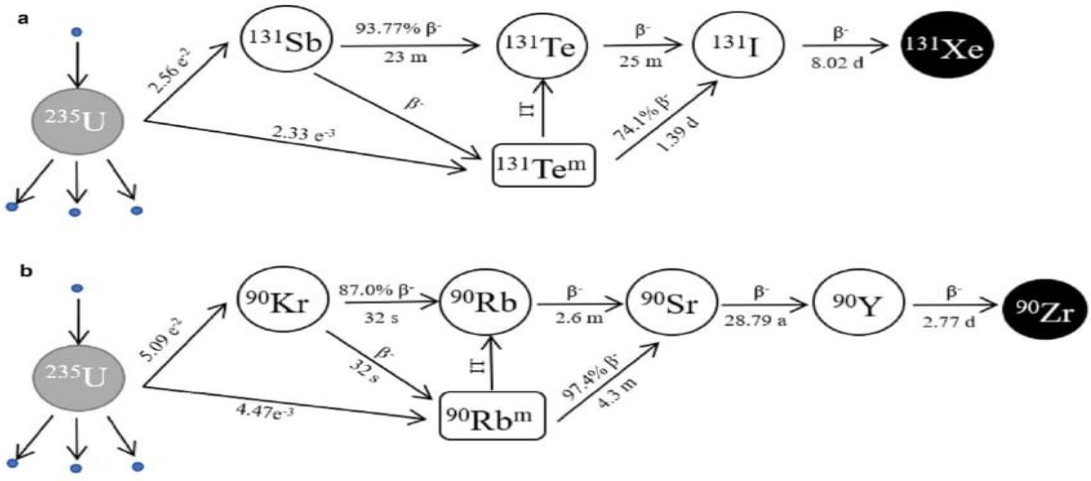
Şekil 2.4. PWR reaktöründe zamanın fonksiyonu olarak oluşan radyonüklidlerin aktivite değişimi [17].

Fisyon olayı sonucunda oluşan fisyon ürünlerinin kütle dağılımı, Şekil 2.5'teki grafikte gösterildiği gibidir. Bu tür olay, yaklaşık olarak 140 ve 95 kütle numaralarına sahip fisyon ürünlerini ortaya çıkarır. Bu fisyon türü, simetrik olmayan fisyon türüdür ve simetrik fisyona göre 600 kat daha yaygın bir şekilde meydana gelir. Bu düşük enerjili fisyon reaksiyonlarının, açıklanamayan bir kütle dağılımına sahip olduğu gözlenmiştir [18].



Şekil 2.5. ^{235}U'in termal fisyonundan üretilen fisyon ürünleri [8].

Kütle dağılımında büyük oranda oluşan ^{90}Kr β^- bozunmalarıyla Şekil 2.6'da görüldüğü gibi kız çekirdek olan ^{90}Sr'ı oluşturmaktadır.



Şekil 2.6. ^{131}I ve ^{90}Sr'ın bozunma-dönüşüm zinciri [19].

2.3.2. Stronsiyumun Kullanım Alanları

Stronsiyum oksit ve stronsiyum karbonat, seramik sırlarının cam hamurunda toksik olmayan alternatifler olarak baryum ve kurşunun yerine kullanılır. Stronsiyum oksit, cam değiştirici olarak kullanılarak optik cam özelliklerini geliştirir, sertliği ve mukavemeti artırır ve ışık kırılmasını yoğunlaştırır. Renksiz olan stronsiyum camı, ultraviyole ve X-ışını radyasyonunu emer ve katot ışını tüpü (CRT) ön yüzleri için ideal bir camdır, ancak günümüzde düz panel ekranlar CRT'lerin yerini almıştır.

Piroteknik uygulamalarda, stronsiyum nitrat parlak kırmızı ve mor renk elde etmek için renklendirici olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Stronsiyumun piroteknik amaçlı uygulamaları arasında havai fişekler, sivil ve askeri işaret fişekleri ve iz sürücü mühimmat yer alır.

Metalurjik uygulamalarda, stronsiyum metal alüminyum alaşımlarına eklenerek havacılık ve otomotiv sanayinde kullanılan dökümlerin mukavemetini ve sünekliğini artırır. Ayrıca, elektrolitik çinko üretiminde kurşun kalıntılarını gidermek için kullanılabilir. Çözünmüş stronsiyum karbonat içeren sülfürik asit, elektrolit ve katotta biriken çinkonun kurşun içeriğini düşürmeye yardımcı olur.

Stronsiyum oksit alüminat, acil çıkış işaretleri gibi uygulamalarda fosforesan (karanlıkta parlayan) pigment olarak kullanılırken, stronsiyum fosfat flüoresan ışıkların üretiminde kullanılır. Tüm stronsiyum kimyasalları analitik kimya laboratuvarlarında kullanılmaktadır [12].

2.3.3 Stronsiyumun Biyolojik Etkileri

Stronsiyum, bir eser metaldir ve insanlar tarafından besinler, içme suyu ve daha az ölçüde solunum yoluyla alınabilir. Doğal stronsiyum seviyeleri insanlar için genellikle zararsızdır, ancak yüksek düzeyde stronsiyum tüketimi kemiklerle ilgili sorunlara neden olabilir.

İnsan vücudu, kalsiyum benzeri bir element olan stronsiyumu kısmen emebilir. Bu nedenle, yüksek miktarda stronsiyum tüketimi kemik dokusuna yerleşebilir ve kalsiyum yerine geçerek kemik sağlığını etkileyebilir. Özellikle çocuklar ve yaşlı bireyler, kemiklerin büyümesi, gelişmesi ve güçlenmesi için önemli olan kalsiyumun stronsiyumla yer değiştirmesinden daha fazla etkilenebilir.

Ancak, insanlar genellikle doğal ortamlardaki düşük seviyelerde stronsiyumla karşılaşırlar ve bu seviyeler sağlık açısından risk oluşturmaz. Sağlıklı bir diyetle alınan stronsiyum miktarı genellikle kontrol altında tutulur. Yine de, yüksek miktarda stronsiyum içeren takviyeler veya kirlenmiş kaynaklardan gelen aşırı miktarda stronsiyum tüketimi kemik sağlığını etkileyebilir [20].

2.3.4. Stronsiyum Uzaklaştırılmasında Kullanılan Teknolojiler

Stronsiyumun nükleer atıklardan arındırmada kullanılan metotlar üç temel alt başlıkta incelenebilir [21].

Çökeltme Metodu: 1961'de mega-curiler mertebesinde olan ^{90}Sr, yüksek seviyeli atık çözeltisinden, pH 1-2 aralığında kurşun sülfat taşıyıcılar yardımıyla, çöktürülmüştür [22].

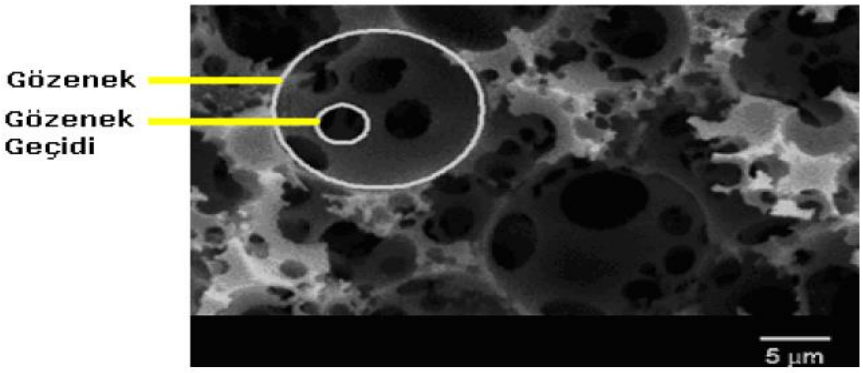
İyon Değişim Metodu: Antimonik asit, stronsiyumun gideriminde kullanılan seçici bir iyon değiştiricidir. yüksek seviyeli atık ve yüksek asidik çözeltilerden ^{90}Sr alımında sıkça kullanılmıştır [21]. İyon değiştiricilerden bir diğeri ise monosodyum titanattır ve alkali atıklardan, aktinitler ile birlikte Sr^{+2} adsorpsiyonu için kullanıldığı görülmüştür [22].

Solvent Ekstraksiyon Metodu: Sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu ile uzun yıllardır nükleer atıklardan ^{90}Sr giderilmektedir [21].

2.4. Yüksek İç Faz Emülsiyonu (HIPE) ve PoliHIPE

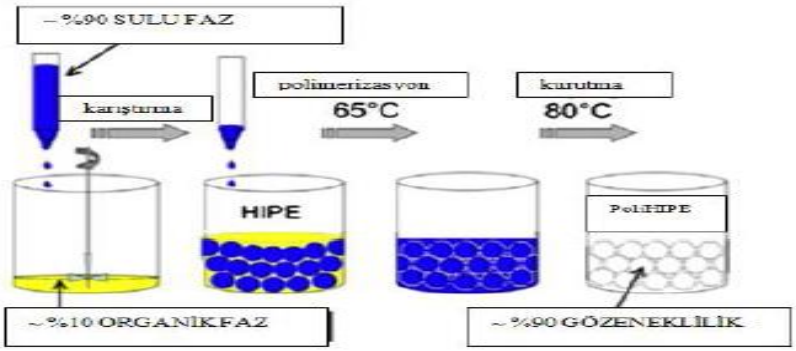
Yüksek iç fazlı emülsiyonlar (HIPE'ler), konsantre emülsiyon sistemleridir ve iç faz hacmi toplam emülsiyon hacminin en az %74'ünü oluştururlar. Bu oran, düzgün, deforme olmamış küresel partiküller tarafından işgal edilen ve en etkin şekilde paketlenmenin gerçekleştiği maksimum hacmi temsil eder ve %99'a kadar çıkarılabilir. Bu tür emülsiyonları hazırlamak için genellikle iki sıvı faz gereklidir, bunlardan biri genellikle su (veya sulu çözelti) içerirken diğer faz ise birbiriyle karışmayan bir sıvıdır. HIPE'ler, uygun emülgatör(ler) varlığında, dispers fazın sürekli faz içerisinde damlalar halinde dağıtılması yoluyla yağ-içinde-su (water-in-oil, w/o) veya tam tersi şekilde su-içinde-yağ (oil-in-water, o/w) şeklinde hazırlanabilir. Bu yöntem, emülsiyonların yüksek iç faz hacmine sahip olmasını sağlar ve belirli morfolojik özelliklere sahip polimerlerin üretiminde kullanılır [23].

Sürekli faz monomer içerdiği durumlarda, HIPE'ler uygun koşullar altında polimerleştirilebilir ve dispers fazın uzaklaştırılmasıyla boşlukların etrafını saran sürekli bir polimer filmi oluşturulabilir. Bu süreç sonucunda elde edilen ağ yapılı polimerler yüksek gözenekliliğe sahip olup, açık hücresel bir morfoloji sergilerler (Şekil 2.7). Bu yaklaşım HIPE kalıplama yöntemi olarak adlandırılır ve morfolojileri büyük ölçüde kontrol edilebilir polimerlerin hazırlanmasına olanak sağlar. Bu nedenle, açık hücresel yapılı polimerlerin hazırlanmasında diğer yöntemlere kıyasla daha fazla tercih edilmektedir [24-26].



Şekil 2.7. İdeal poliHIPE polimerinin SEM görüntüsü [27].

Tipik bir w/o HIPE'ın (dış fazda hidrofobik monomerler içerisinde dağınık bir sulu iç fazı) oluşması ve poliHIPE'nin sentezi Şekil 2.8'de şematik olarak gösterilmiştir.

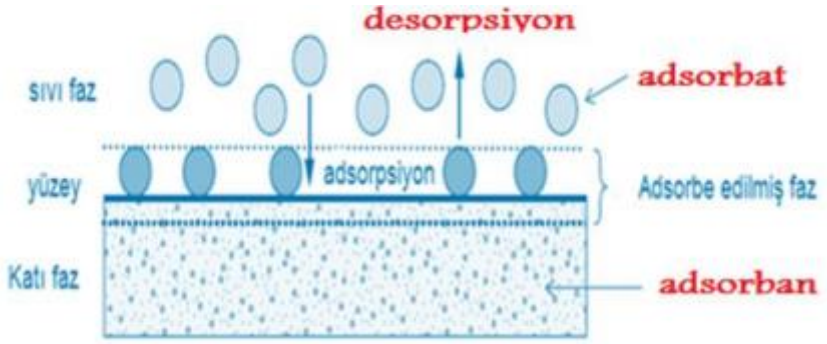


Şekil 2.8. Tipik bir w/o HIPE'ın oluşumu ve poliHIPE sentezi [28].

2.5. Adsorpsiyon

2.5.1.Adsorpsiyon Nedir?

Atom, iyon veya moleküllerin bir katı yüzeyine bağlanması adsorpsiyon olarak adlandırılırken; bunun tersi olan, yüzeyden taneciklerin ayrılması olayı ise desorpsiyon olarak adlandırılır. Katıya adsorbe olan maddeye adsorplayıcı adı verilirken, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon, yüzeyler arasındaki etkileşimler sonucunda gerçekleşir (Şekil 2.9) ve birçok farklı uygulama alanında önemli bir rol oynar [29].



Şekil 2.9. Katı faz üzerinde adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri [30].

2.5.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplanan kimyasal madde ile bu maddeyi adsorplayan madde yüzeyi arasındaki çekim kuvvetine bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç tür adsorpsiyon işlemi vardır [31].

2.5.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban ile adsorbat arasındaki dipol-dipol etkileşmesi ve Van der Waals kuvvetleri sonucunda oluşur. Adsorplanan madde katı yüzeyinde belirli bir konuma bağlı olmaksızın, yüzey üzerinde hareketli bir durumda bulunur ve adsorbanın yüzeyinde birikir, gevşek bir tabaka oluşturur. Bu tür adsorpsiyon, termodinamik açıdan tersine dönüşebilir niteliktedir. Yani, adsorplanan madde adsorban yüzeyinden ayrılabilir, yani desorbe olabilir. Fiziksel adsorpsiyon çok katmanlı olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmesi için ek bir aktivasyon enerjisi gerekmez [31]. Fiziksel adsorpsiyon entalpisinin tipik değeri 2-20 kJ/mol arasındadır [32].

2.5.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorban yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması sonucunda adsorplanan madde oluşur. Kimyasal bağın dayanıklılığı, her adsorbat için farklılık gösterir. Bununla birlikte, oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan daha kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon, genellikle heterojen katalizörlerle etkileşim sonucunda meydana gelir ve "aktif adsorpsiyon" olarak da adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olabilirken, fiziksel adsorpsiyon tek veya çok tabakalı olabilir (Şekil 2.10). Kimyasal adsorpsiyonda kuvvetli bağ oluşumu gerçekleştiği için bu işlem tersine çevrilemez. Adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak, sıcaklık artışıyla birlikte artış veya azalma gösterebilir. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir (>10 kcal/mol) ve termodinamik açıdan tersine dönüşmez. Sıcaklık çok yükselirse, fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir [31].



Şekil 2.10. Tek ve çok katmanlı adsorpsiyonun şematik gösterimi [31].

2.5.2.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim nedeniyle meydana gelir. Bu durum, adsorban üzerindeki negatif yüklü parçacıklarla pozitif yüklü adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekimin etkisiyle gerçekleşir. İyonik adsorpsiyon, çözeltilerin adsorplanması sırasında ortaya çıkan difüzyon engellerini azaltarak adsorpsiyon verimliliğini artırır. Bu kategoride iyon değişimi de yer alır. Bu durumda, adsorbat ile adsorban yüzeyi arasındaki zıt elektrik yüklerinin birbirlerini çekmesi önemlidir. Bu nedenle, yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olma eğilimindedir [32].

2.5.3. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri, belirli bir sıcaklık ve pH değerinde, adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (qe: mg/) ile çözeltide adsorplanmamış madde konsantrasyonu (Ce: mg/L) arasındaki denge durumunu gösteren grafiklerdir. Bu izotermler, bilinen bir miktar adsorplayıcı ile farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin dengeye ulaşmasıyla elde edilebilir. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) eşitlikleri, adsorpsiyon izotermlerini tanımlamak için yaygın olarak kullanılan denklemlerdir. Bu denklemler, adsorplayıcı ve adsorplanan madde arasındaki ilişkiyi ve adsorbentin yüzey özelliklerini tanımlamak için kullanılır. Ayrıca, adsorpsiyon ısısı, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yoğunluğu gibi parametreler de bu izotermlerden belirlenebilir [33].

2.5.3.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi modeli (Eşitlik 2.1), adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini varsayar. Bu izoterm modeli, Langmuir tarafından geliştirilmiş olup, adsorpsiyonun belirli bir kapasiteye ulaşarak doygunluğa ulaştığı bir denge durumunu tanımlar. Langmuir izotermine göre, adsorban yüzeyindeki aktif noktalar adsorplanacak moleküllere karşı aynı enerji ve eşit ilgiye (afinite) sahiptir [34].

Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \qquad (2.1)$$

- q_e: denge durumunda adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
- q_m: maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), yani adsorbanın doygunluk noktasında adsorplanabileceği en fazla madde miktarı
- C_e: çözeltide adsorplanmamış madde konsantrasyonu (mg/L)
- K_L:Langmuir denge sabiti (L/mg)

Langmuir izotermi, adsorbanın doygunluğa ulaştığında adsorplanan madde miktarının konsantrasyona bağlı olarak doygunluk kapasitesine yaklaştığını ve doygunluk noktasında adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gösterir.

Langmuir izotermi için R_L (R_L factor) olarak adlandırılan boyutsuz bir faktör kullanılabilir. R_L faktörü, adsorpsiyonun doğasını ve uygunluğunu belirlemek için kullanılır. R_L faktörü aşağıdaki denklemle hesaplanır:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \qquad (2.2)$$

Burada:

- R_L: Langmuir boyutsuz faktörü
- K_L:Langmuir denge sabiti (L/mg)
- Co: başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/L)

RL faktörünün değeri, adsorpsiyonun uygunluğunu belirtir:

- Eğer $R_L > 1$ ise, adsorpsiyon uygun değildir ve adsorbanın adsorplanacak maddeye düşük bir afinitesi vardır.

- Eğer $R_L = 1$ ise, adsorpsiyon doğrusaldır ve adsorbanın adsorplanacak maddeye eşit afinitesi vardır.

- Eğer $0 < R_L < 1$ ise, adsorpsiyon uygun ve tercih edilebilirdir. Bu durumda adsorbanın adsorplanacak maddeye yeterince afinitesi vardır.

- Eğer $R_L = 0$ ise, proses tamamen tersinmezdir ve adsorban adsorplanacak maddeye sonsuz bir afiniteye sahiptir.

R_L faktörü, adsorpsiyonun uygunluğunu ve tercih edilebilirliğini değerlendirmek için kullanılan önemli bir parametredir [34].

2.5.3.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyonun çok tabakalı olduğunu varsayar. Ayrıca, adsorplayıcı yüzeyinin, adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojen olduğunu kabul eder [33].

$$lnq_e = lnK_F + \frac{1}{n} lnC_e \qquad (2.3)$$

- K_F: adsorpsiyon kapasitesi [(mg/g) $(L/mg)^{1/n}$]
- n: yoğunlukla ilgili Freundlich sabiti
- n=1 ise, proses doğrusaldır, n>1 olduğunda kimyasal, n<1 olduğunda ise fizikseldir [33].

2.5.3.3. Dubinin- Radushkevich (D-R) İzotermi

Dubinin ve Radushkevich (D-R) izotermi, heterojen bir yüzey üzerindeki potansiyel değişim teorisine dayanır.

$$qe=q_m exp(-K_{DR}[RT(1+\frac{1}{Ce})]^2) \quad (2.4)$$

$$lnq_e=lnq_m-K_{DR}\varepsilon^2 \quad (2.5)$$

$$\varepsilon=RTln[1+\frac{1}{Ce}] \quad (2.6)$$

$$\overline{E=1/\sqrt{2K_{DR}}} \quad (2.7)$$

- R: gaz sabiti (8.314 J/molK)
- T:mutlak sıcaklık (K)
- K_{DR}: adsorpsiyon enerjisi ile ilgili izoterm sabiti
- qm: teorik adsorpsiyon kapasitesi
- Ɛ: Polanyi potansiyeli
- E:ortalama adsorpsiyon enerjisi.

E değeri, 8-16 kj/mol ise, adsorpsiyon prosesi iyon değişimi ile karakterize edilir, E<8 kj/mol ise adsorpsiyon fiziksel, 20<E <40 kj/mol ise adsorpsiyon kimyasal olarak düşünülebilir [33].

2.5.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyonun kinetiği, adsorblanan madde miktarının zamanla nasıl değiştiğini inceleyen bir çalışma alanıdır. Bu tür çalışmalarda, adsorpsiyon sürecindeki madde miktarı zamanla değişmektedir. Sistem, dengeye ulaşana kadar geçen belirli bir süre boyunca farklı aşamalarda ve farklı hızlarda adsorpsiyon gerçekleşir.

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, adsorpsiyon sürecinin daha iyi anlaşılması ve optimize edilmesi için yapılmaktadır. Bu sayede en yüksek verime ulaşmak için uygun zaman belirlenebilir. Bu amaç doğrultusunda kullanılan bazı kinetik modeller mevcuttur. Bu modeller arasında yalancı (Pseudo) birinci derece kinetik model, yalancı (Pseudo) ikinci derece kinetik model ve parçacık içi difüzyon modeli bulunmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, sistemde adsorplanan madde konsantrasyonuna bağlı değerlerin (adsorpsiyon kapasitesi) zamanla nasıl değiştiğini gösteren grafikleri elde etmeyi amaçlar. Bu grafikler, adsorpsiyon sürecinin hızı ve kapasitesi hakkında önemli bilgiler sağlar [21].

2.5.4.1. Yalancı Birinci Mertebe Eşitliği

Yalancı birinci derece kinetik modelin incelenmesinde kullanılan doğrusal ve doğrusal olmayan eşitlikler aşağıdaki gibidir.

$$\ln(q_e-q_t)=\ln(q_e)-k_1.t \qquad (2.8)$$

$$q_t=q_e(1-e^{-k_1t}) \qquad (2.9)$$

Yalancı birinci derece kinetik modelin incelenmesinde $\ln(q_e-q_t) - t$ grafiği çizilir. Grafiğin y eksenini kestiği noktadan q_e sabiti, grafiğin eğiminden ise k_1 değeri bulunur [21].

2.5.4.2. Yalancı İkinci Mertebe Hız Eşitliği

Yalancı ikinci derece kinetik modelin incelenmesinde kullanılan doğrusal ve doğrusal olmayan eşitlikler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t}=\left(\frac{1}{k_2q_e^2}\right)+\frac{1}{q_e}\,t \qquad (2.10)$$

$$q_t=\frac{k_2q_e^2t}{1+k_2q_et} \qquad (2.11)$$

Yalancı ikinci derece kinetik modelin incelenmesinde $t/q_t - t$grafiği çizilir. Grafiğin y eksenini kestiği noktadan q_e sabiti, grafiğin eğiminden ise k_2 değeri bulunur.

Doğrusal eşitliklerin R^2 değerleri, adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde kullanılan kinetik modellerin performansını karşılaştırmak için yaygın bir yöntemdir. R^2 değeri, bir modelin veri noktalarına ne kadar iyi uyduğunu ve ne kadar iyi açıkladığını belirlemek için kullanılır. R^2 değeri 1,00'e en yakın olan model, deney verilerine en iyi uyum sağlayan ve adsorpsiyon sürecini en iyi açıklayan model olarak seçilir [21].

2.6.Karakterizasyon ve Ölçüm Yöntemleri

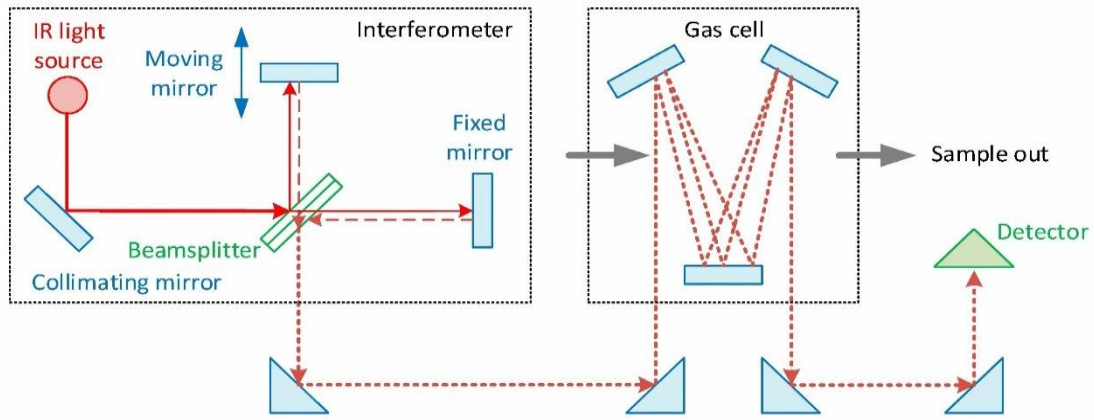
2.6.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrokopisi (FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, moleküller arasındaki bağların yapısını belirlemek için kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu yöntem, katı, sıvı ve gaz

halindeki malzemelerin karakterizasyonunda kullanılırken özellikle polimerik malzemelerin analizinde faydalıdır. Bu spektroskopik yöntem, kızılötesi ışığın farklı dalga boylarındaki absorpsiyonunu kullanarak numunenin yapısı ve bileşenleri hakkında bilgi sağlar. Kızılötesi ışınlar, numune tarafından absorbe edildiğinde, numunenin yapısındaki fonksiyonel gruplar, bağların durumu, bağların yapıları ve bileşiğin genel yapısı belirlenebilir. Işığın enerjisi, dalga boyu ile doğru orantılıdır. Burada E enerjiyi, λ dalga boyunu, h Planck sabitini ve c ışık hızını temsil eder.

Moleküller kızılötesi ışıkla uyarıldığında, absorpsiyon meydana gelebilir ve bu absorpsiyon enerjisi atomik bağlar arasında titreşimlere neden olur. Belirli atomik gruplar, molekül içindeki diğer kimyasal bağları etkilemeden belirli dalga boylarındaki kızılötesi ışınları emer. Bu sayede molekülün yapısı ve kimyasal bileşimi belirlenebilir.

Genellikle 4000 ila 1500 cm^{-1} frekans aralığındaki absorpsiyon bantları -OH, C=O, N-H gibi fonksiyonel grupları gösterir. Öte yandan, 1500 ila 400 cm^{-1} arasındaki absorpsiyon bantları her maddenin kendine has özelliğini yansıtır ve bu bölge parmak izi bölgesi olarak da adlandırılır. Bu bölgedeki absorbe edilen dalga boylarına bağlı olarak, kompozit malzemenin bileşenleri kolayca tespit edilebilir. Bu şekilde, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, moleküler yapıların ve bileşenlerin analizinde önemli bir araçtır [35]. FTIR (Fourier dönüşümü kızılötesi) spektroskopisinin çalışma prensibi Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. FTIR (Fourier dönüşümü kızılötesi) spektroskopisinin çalışma prensibi [36].

2.6.1.1. FT-IR Örnek Hazırlama

FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektroskopisi, katı, sıvı ve gaz numunelerin analizinde kullanılan bir tekniktir. Katı numunelerin FT-IR analizi için üç farklı hazırlama yöntemi bulunmaktadır. İlk yöntemde, numune KBr (potasyum bromür) ile karıştırılarak ince bir disk oluşturulur. İkinci yöntemde, numunenin kendisi KBr kullanılmadan ince bir film haline getirilir. Üçüncü yöntem olan solüsyon tekniğinde ise numune bir çözücü içinde çözülerek analize hazırlanır. İnce film veya

disk yöntemleriyle elde edilen malzemelerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılabilir. Çözelti tekniği ise çözünmüş maddelerin kalitatif analizlerinde kullanılır.

Sıvı numunelerin FT-IR analizi için yaklaşık 0,02 mm kalınlığındaki hücreler kullanılır. Bu hücreler, sıvı numunelerin saf halde olduğu durumlarda kullanılır. Çözelti spektrumunun çizildiği durumlarda ise 0,5 mm kalınlığındaki hücreler tercih edilir. Önemli bir koşul, seçilen çözeltinin tüm IR bölgesinde ışığın geçebilmesidir. Bu nedenle karbon tetraklorür, kloroform, benzen, sikloheksan gibi çözücüler kullanılabilir.

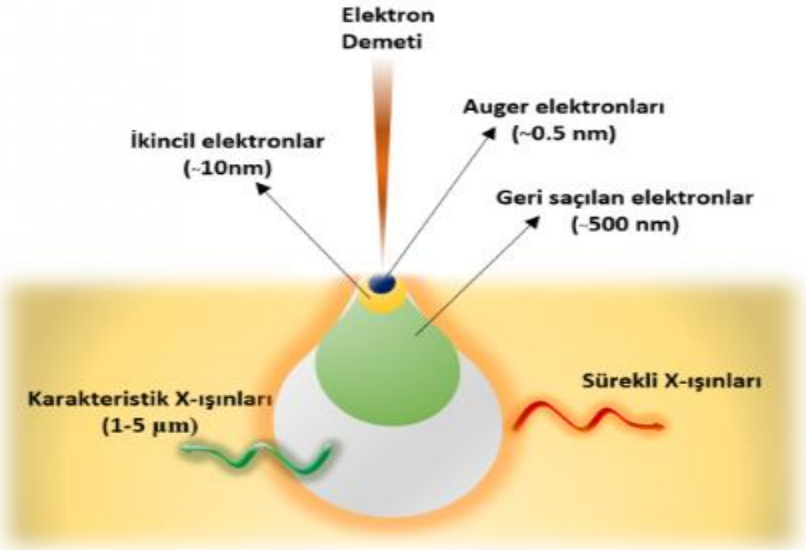
Gaz numunelerinin FT-IR spektrumları ise düşük sıcaklıklarda kaynayan maddeler ve gazlar için özel olarak tasarlanmış vakumlu numune kaplarında elde edilir. Bu kaplar, gaz numunelerinin analizi için uygun bir ortam sağlar. FT-IR spektroskopisi, katı, sıvı ve gaz numunelerin moleküler yapılarını ve bileşenlerini analiz etmek için kullanılan etkili bir araçtır [37].

2.6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM: Scanning Electron Microscopy)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), elektro-optik prensipler kullanılarak tasarlanmış bir sistemdir ve yüksek enerjili elektronların numuneyle etkileşerek yüzeyinden görüntü alınmasını sağlar. SEM'de, yüksek enerjili elektronlar numuneyle etkileşerek elektron ve foton sinyalleri oluşturur (Şekil 2.12). Bu sinyaller farklı açılarda saçılır ve dedektör tarafından toplanır. Toplanan sinyaller mikroskop yazılımı tarafından işlenerek görüntüler elde edilir.

SEM'de kullanılan ikincil elektronlar, malzeme topografisini gösterirken, geri saçılan elektronlar ise atom numarasına ve kontrasta bağlı olarak atomik kompozisyon hakkında bilgi verir. Ayrıca Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektrometresi (EDS) dedektörüyle noktasal, çizgisel veya bölgesel nitel ve nicel analiz yapılabilir. Bu sayede elementlerin dağılım haritaları oluşturulabilir.

SEM, çeşitli numune tiplerinin incelenmesinde kullanılır. Bunlar arasında iletken örnekler, kaplama yapılmış yalıtkan örnekler, toz örnekler, ince filmler, biyolojik örnekler ve polimerler bulunmaktadır. SEM, yüksek çözünürlük ve büyük derinlik alanı sağlayarak numunelerin yüzey morfolojisini, yapısal bilgileri ve bileşimini detaylı bir şekilde incelemek için önemli bir araçtır [38].



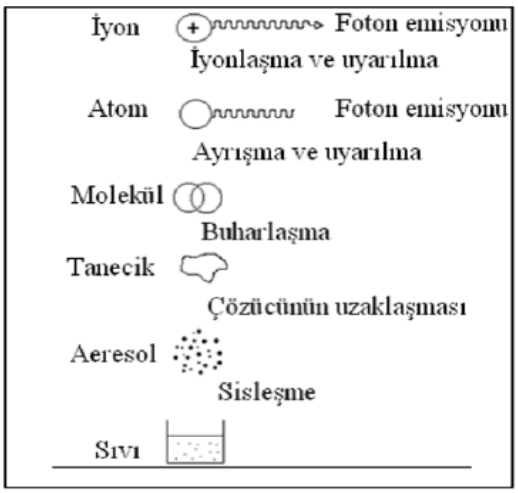
Şekil 2.12. Taramalı elektron miksroskopunun çalışma prensibi [38].

2.6.2.1. SEM Örnek Hazırlama

Numunelerin boyutu, numunenin yerleştirileceği veya tutulacağı yere uyum sağlamak için küçültülmelidir. Numune, SEM'deki yüksek vakum işlemine dayanacak kadar güçlü olmalıdır. Ayrıca numune deforme olmamalı, çok gaz çıkarmamalı, temiz, tozsuz, lekesiz ve yağsız olmalıdır. (Şarj birikmesine ve kirlenmeye neden olabilir.) Yüzeyin fotoğrafı çekilecekse yüksek atom numaralı bir metal (bakır (Cu), altın (Au), platin (Pt), gümüş (Ag)) ile kaplanmış olmalıdır. Bu, etkileşim hacmini azaltır ve daha yüksek bir sinyal alırken ayırma gücünü artırır. İletken olmayan numuneler, düşük voltaj ve düşük vakum koşullarında çalışan çevresel SEM (ESEM) veya alan emisyon tabancası (FEG) SEM'leri ile kaplama olmadan da görüntülenebilir [37].

2.6.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)

ICP-OES cihazının amacı, belirli elementlerin konsantrasyonunu belirlemektir. Çözelti durumdaki numune, gaz fazına geçen yüksek sıcaklıktaki plazmaya püskürtülür ve atomize elementler plazmada ve yaydıkları ışında uyarılmış bir duruma girerler, yaydıkları ışın da dedektörle ölçülür (Şekil 2.13). Plazma, katyonlar ve elektronlar içeren ve elektrik akımını ileten gaz karışım olarak tanımlanır. ICP-OES cihazında, plazma birincil olarak inert bir gaz olan argon gazından oluşur. ICP-OES cihazının doğruluğu, kesinliği ve hassasiyetinin yüksek olması; düşük konsantrasyonlarda çalışmaimkânı sağlaması gibi avantajları vardır [39].



Şekil 2.13. ICP-OES cihazında atomlaşma ve uyarılma.

2.6.4. RSM (Response Surface Methodology) Yanıt Yüzey Yöntemi

Response surface metodu, ilk kez 1951 yılında Box ve Wilson tarafından geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. Bu yaklaşımlar, son 50 yılda mühendislerin, bilimcilerin ve istatistikçilerin endüstriyel proseslerin geliştirilmesine bakış açılarını tamamen değiştirmiştir [40].

Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY), çeşitli araştırmacılar tarafından küçük farklılıklarla tanımlanmıştır. Box ve Draper (1987), bu yöntemi tanımlarken "RSM, emprik model geliştirmek ve bu modeli değerlendirmek için kullanılan bir grup istatistiksel teknikler topluluğudur" ifadelerine yer vermiştir. Myers ve Montgomery (1995) ise RSM'yi "proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli bir takım istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir arada kullanıldığı bir yöntem" olarak tanımlamıştır [40].

YYY, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli bir takım istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir arada kullanıldığı bir yöntemdir. Genel olarak, RSM uygulamalarının doğası, bir dizi istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birbiri ardına uygulanması ve her bir aşamada elde edilen verilerin bir sonraki aşamada kullanılması oluşturur. YYY'nin temel aşamaları, deneme bölgesi seçimi, bölge taraması, ve optimizasyonu içerir. Bu aşamaların doğru bir şekilde uygulanması, proseslerin verimliliğini artırmada önemli bir rol oynar. YYY, deneme ve modelleme süreçlerini birleştiren bir yöntemdir. Bu sayede proses değişkenleri ve yanıtları arasındaki ilişkiler daha iyi anlaşılır ve optimum performans elde etmek için etkili ayarlamalar yapılır. Özellikle ikinci dereceden polinomiyal modeller kullanılarak, optimum noktanın çevresindeki yanıtların daha doğru bir şekilde tahminlenmesi sağlanır. Bu, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonunda önemli bir adımdır. YYY, deneysel stratejiler, regresyon analizi, varyans analizi (ANOVA) ve optimizasyon tekniklerini içeren kapsamlı bir yaklaşımdır [40,41].

Yöntemin ana avantajı, istatistiksel olarak kabul edilebilir sonuçlar için yeterli olan deneysel çalışmaların sayısını azaltmasıyla birlikte pahalı olan analiz yöntemlerinin maliyetini düşürmesidir [42].

3. LİTERATÜR TARAMASI

İnan (2004), stronsiyum iyonlarının adsorpsiyon davranışını incelemek amacıyla üç tip hidrate zirkonyum dioksit hazırlanmıştır. İlk tip, 0,5 M $ZrOCl_2$ üzerine pH=4 yapacak şekilde 1M NaOH çözeltisinin ilavesiyle hazırlanmış ve ikinci tip birincinin tersine, 1M NaOH çözeltisi üzerine pH=12 yapacak şekilde 0,5 M $ZrOCl_2$ çözeltisinin ilavesiyle hazırlanmıştır. Üçüncü tip, ürenin çöktürme ajanı olarak kullanılması ile geniş tane boyutu dağılımına neden olan lokal çökme gibi problemleri engellemenin yanında, pH'ın üniform değişmesini teşvik ederek yavaş polimerizasyonu sağlayacak şekilde hazırlanmıştır. Hidratezorkonium dioksit jeli, ICP-OES, DTA/TGA, FTIR, XRD, Tane Boyutu Dağılımı ve Özgül Yüzey Alanı analizleri ile tanımlanmış ve karakterize edilmiştir. Stronsiyum adsorpsiyonunu etkileyen; pH, sıcaklık, çalkalama süresi, tane boyutu ve rekabet eden iyonlara karşı selektivite gibi parametreler, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan pH=12'de çöktürülmüş hidrate zirkonyum dioksit jeli için araştırılmıştır. II. tip hidrate zirkonyum dioksitin daha iyi alım sağladığı görülmüştür. pH 11,7, sıcaklık 60 ^oC, çalkalama süresi 4 saat, tane boyutu 250 μm en iyi parametreler olarak belirlenmiştir. Stronsiyum alım kapasitesi ise 30 mg/g olarak bulunmuştur [43].

Kaplan(2008) yapmış olduğu çalışmada, poliakrilonitril fiber(PANF), alkali hidrolizleme yöntemi kullanılarak sodyum ve potasyum hidroksit çözeltisi ile ayrı ayrı hidrolizlenmiş, hidrolize poliakrilonitril fiberler(HPANF) elde edilmiştir. Hazırlanan bu iki tip hidrolize fiber stronsiyum adsorplama kapasitesi açısından karşılaştırılmış ve KOH çözeltisi ile hidrolizin daha uygun olduğuna karar verilmiştir. Hidrolizlenenpoliakrilonitril fiber, DTA/TGA, FTIR ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. HPANF'in Sr iyonlarına karşı adsorpsiyon davranışları kesikli yöntem ile incelenmiş, stronsiyum adsorpsiyonunu etkileyen parametreler belirlenmiştir. Stronsiyum için 5-200 mg/L konsantrasyon aralığında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermleri incelenmiş, R^2= 0,9882 değerine dayanarak stronsiyumun hidrolizlenmiş poliakrilonitril fiber üzerine adsorpsiyon davranışının Langmuir izotermine uyduğu belirtilmiş, Langmuir sabitleri Q^0=20,28 mg/g ve b= 0,5228 L/mg olarak hesaplanmıştır. Aynı adsorpsiyon koşullarında; KOH ile (75°C'de 40 dakika hidroliz) hazırlanan HPANF'in Sr adsorpsiyon veriminin (%60), NaOH (75°C'de 30 dakika hidroliz) ile hazırlanan HPANF'inkine göre (%50) daha yüksek olduğu saptanmış, poliakrilonitril fiberin KOH çözeltisi ile alkali hidrolizi tercih edilmiştir. HPANF in Sr adsorpsiyonunda pH'ın etkisi, stronsiyum nitrat çözeltisinin pH'ı 2, 4, 6, 8 ve 9'a ayarlanarak incelenmiştir. HPANF'in pH= 2'de oldukça düşük olan Sr adsorpsiyon veriminin (%9), pH yükseldikçe arttığı ve pH=9'da %60'a ulaştığı saptanmıştır. Sıvı nükleer atık çözeltilerinin pH si genellikle 9'dan düşük olduğundan daha yüksek pH'ler denenmemiştir. HPANF üzerine Sr adsorpsiyonunda, başlangıçta çözeltideki stronsiyum konsantrasyonu 5 mg/L'den 200 mg/L' e arttıkça, adsorbanın Sr alım kapasitesinin 0,125 mg/g'den 20,50 mg/g'e çıktığı, Sr adsorpsiyon veriminin ise %100 den % 40'a düştüğü belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin oldukça hızlı olduğu, 15 dakika gibi kısa sürede adsorpsiyonun dengeye ulaştığı, çalkalama sıcaklığının ise adsorpsiyonda fazla etkili olmadığı saptanmıştır. Adsorpsiyon sistemi için termodinamik parametreler 20, 30, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda belirlenmiştir. Elde edilen tüm ΔG^o değerlerinin sıfırdan küçük olması ve ΔS^o 'nin pozitif olması Sr adsorpsiyonunun kendiliğinden, istemli olarak oluştuğunu, ΔH^o 'ın sıfırdan küçük olması ise adsorpsiyonun ekzotermik yapıda olduğunu belirtmiştir [44].

Nostar (2010) yaptığı çalışmada, baryum ve stronsiyum iyonlarının adsorpsiyon davranışlarını incelemek amacıyla farklı yöntemler kullanılarak hidrate seryum dioksit tozları hazırlamıştır. Ce(III) ve Ce(IV) tuzlarından amonyak ile çöktürme yöntemi kullanılarak, beş farklı tip adsorban hazırlanmıştır. Hazırlanan adsorbanların baryum ve stronsiyum iyonlarına karşı adsorpsiyon davranışları incelendiğinde; amonyum seryum (IV) nitrattan yola çıkılarak hazırlanan hidrate seryum dioksitin hidrojen formunun, her iki iyon için de daha yüksek alım kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır. Çalışmada sentezlenen kimyasal ve mekanik dayanıma sahip granüle hidrate seryum dioksit tozlarının, sulu çözeltilerde çok düşük konsantrasyondan (ppb'den) ppm düzeyine kadar bulunan baryum ve stronsiyum iyonlarını uzaklaştırmada yüksek alım kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan adsorbanın adsorpsiyon veriminin çalışılan koşullarda her iki iyon içinde oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Düşük konsantrasyonlarda %100 olan adsorpsiyon veriminin 200ppm de baryum için %80, stronsiyum için %65 düzeyinde olduğu gözlemlenmiştir. Alım kapasitesi ise baryum ve stronsiyum için sırasıyla 18 ve 12 mg/g adsorban olarak belirlenmiştir. Ba^{+2} ve Sr^{+2} iyonlarının adsorpsiyonlarına pH'ın etkisi incelendiğinde, Ba^{+2} iyonları için pH 7 ile 10 arasında, Sr^{+2} iyonları için ise pH 9 ile 11 aralığında keskin bir artış olduğu, pH 11 de her iki iyon içinde adsorpsiyon verimi %100 değerine ulaştığı görülmüştür. Baryum adsorpsiyonunun Langmuir(R^2 :0,9861), stronsiyum adsorpsiyonunun ise Freundlich izotermine (R^2: 0,9986) uyduğu sonucuna varılmıştır. Verilerin Dubinin-Radushkevich (D-R) denklemine uygulanmasıyla hesaplanan adsorpsiyonun ortalama enerjisi, E değerleri (Ba^{+2} adsorpsiyonu için 3,79 kJ/mol, Sr^{+2} adsorpsiyonu için ise 3,63 kJ/mol) adsorpsiyon mekanizmalarında fiziksel kuvvetlerin daha etkin olduğu görülmüştür. Baryum ve stronsiyum adsorpsiyonu için ΔH^o 'ın pozitif değeri Ba^{+2} ve Sr^{+2}'nin seryum dioksit üzerine sorpsiyonunun endotermik bir proses olduğunu göstermektedir. ΔG^o değerlerinin sıfırdan küçük olması ise prosesin kendiliğinden gerçekleştiğini açıklamaktadır [5].

Acar(2012) yapmış olduğu çalışmada, aktif karbon katkılı ZrO_2–SiO_2 jel kürecikleri sentezlenmiş ve elde edilen adsorbanın karakterizasyonu bazı analiz yöntemleri ile yapılmıştır. Karakterize edilen adsorbanın stronsiyum adsorpsiyonunda kullanımı incelenmiştir. Aktif karbon (AC) miktarının 0,5 g/L olarak ayarlanmıştır. AC-(Zr-Si)O_2'in XRD analizi sonuçları, 750 ºC'de amorf yapıda olduğu görülmüştür. Daha önceki bir projede sentezlenen (Zr-Si)O_2 mikroküreciklerinin yüzey alanı 111,1 m^2/g iken, sentez aşamasında yapıya aktif karbon katılarak yüzey özellikleri geliştirilen bu çalışmada ise en yüksek yüzey alanı 600°C'da 120 dakika kalsine edilmiş AC-(Zr-Si)O_2 mikroküreciklerinde elde edilmiştir (157,3 m^2/g). Böylece yüzey alanında % 41,6 artış sağlanmıştır. Sentezlenen oksit kompozit sorbentlerin SEM görüntülerinde, küreciklerin yüzeylerinin poroz ve küresel yapıda oldukları görülmüştür. Optimum adsorpsiyon koşulları; pH= 8, sıcaklık 20 ^{0}C, başlangıç Sr^{+2} konsantrasyonu 90 ppm ve çalkalama süresi 182 dakika olarak tespit edilmiş ve maksimum kapasite 24 mg/g olarak elde edilmiştir [45].

Bilgiç (2013) yaptığı çalışmada, metil etil keton peroksit (MEKp) başlatıcı olarak, toluen içinde ağırlıkça %1 Co içeren kobalt oktoat çözeltisi hızlandırıcı olarak kullanılmasıyla akrilik asit fonksiyonel grupları taşıyan çapraz bağlı poliester reçineleri sentezlemiştir. $Sr(NO_3)_2$ çözeltisinin başlangıç pH'ı 1,5-8,5 arasında incelendiğinde, pH değerinin artması ile pH=8 lerde denge değerlerine ulaştığı gözlenmiştir. Kopolimer üzerine stronsiyum adsorpsiyonunda çözeltinin başlangıç

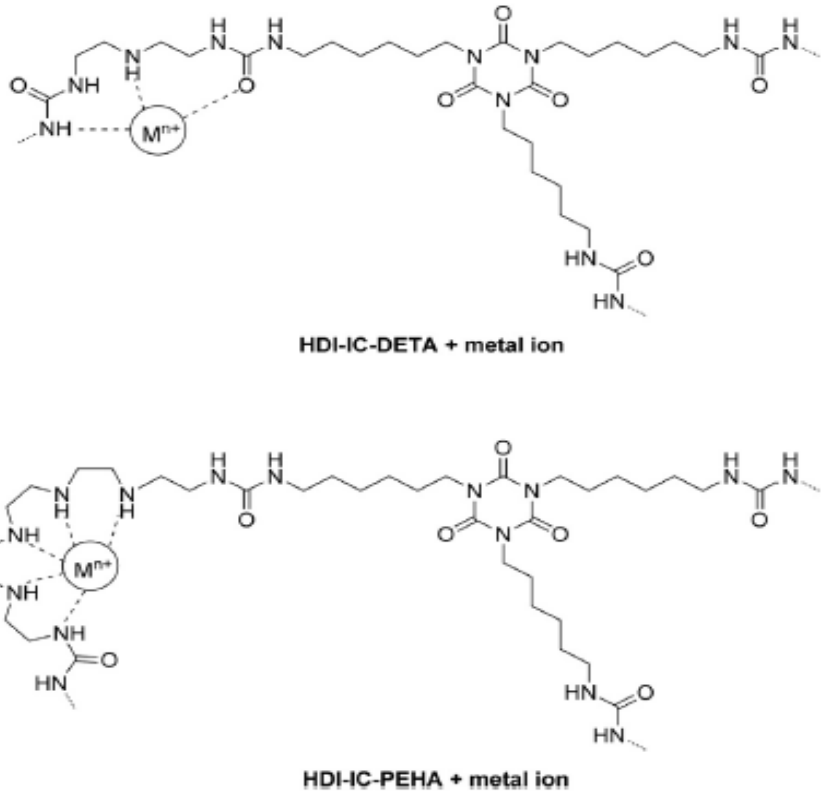
konsantrasyonu (sıcaklık 283 K, 293 K, 303 K, 313 K'de) 5 ppm'den 100 ppm'e arttıkça, adsorbanın alım kapasitesinin, %14,74'den %2,41'e (283 K), %25,91'den %4,18'e (293 K), %42,39'den % 5,09'a (303 K) ve son olarak %58,03'den % 8,36'ya (313 K) düştüğü gözlenmiştir. Akrilik asit içeren kopolimer üzerine Sr^{+2} tutulumu başlangıç konsantrasyon aralığı 5 µg/mL ile 100 µg/mL olan Sr^{+2} çözeltileri için farklı sıcaklıklarda (T=283, 293, 303 ve 313 K) Freundlich, Lagmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermleri incelendiğinde, Freundlich izoterminin 303 K'de R^2= 0,999 değerine dayanarak, adorpsiyon davranışının Freundlich izotermine uyduğu saptanmıştır. Adsorban miktarı 0,01-0,07 g arasında değiştirilmiş, V/m=500'den (adsorban= 0,01g) V/m= 71,4 (adsorban= 0,07 g) oranı düştükçe adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın etkisi incelendiğinde adsorpsiyon verimi 283 K'de %14,74 iken 313 K'de %58,03'e yükselmiştir. ΔG^o'nin sıfırdan küçük olması ve ΔS^o'nin pozitif olması Sr^{+2} adsorpsiyonunun istemli gerçekleştiğini gösterirken, ΔH^o'ın da sıfırdan büyük olması reaksiyonun endotermik olduğunu göstermiştir [21].

Ölçücü (2013) tarafından, diatomite toprağı ve 2-okso-glutarik asit ile modifiye edilmiş olan her iki adsorbanın kesikli sistemde sulu çözeltiden stronsiyum adsorpsiyonla uzaklaştırılabilmesinde kullanımı araştırılmıştır. Çalışmada, diatomit için optimum adsorpsiyon koşulları; miktar: 0,25 g, zaman: 180 dk, pH: 7, Sr konsantrasyonu: 50 ppm, sıcaklık: 25^0C olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon verimi % 74,1±2,6' dir. Organik modifiye edilen diatomit için: miktar: 0,25 g, zaman: 180 dk, organik konsantrasyonu: %5, pH: 7, Sr konsantrasyonu: 50 ppm, sıcaklık: 25 ^{0}C olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon verimi % 77,9±1,4' dir. Her ikisi için adsorpsiyon kinetiği yalancı 2. mertebeye ve Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. Sıcaklık verilerinden diatomit için ΔH^o= 22,94 kJ/mol, ΔS^o = 0,12 kJ/molK ve ΔG^o = -13,71 kJ/mol, organikli için ΔH^o = 109,96 kJ/mol, ΔS^o= 0,41 kJ/molK ve ΔG^o = -12,22 kJ/mol hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, doğal ve modifiye diatomit adsorbanlar üzerine sulu çözeltilerden stronsiyum adsorpsiyonu için kullanılabilirliği saptanmıştır [46].

Kaygun (2013) yaptığı çalışmada Cs ve Sr adsorpsiyonunda ham ve organik modifiye edilmiş atapulgitin kullanılmasını incelemiştir. Ham atapulgit ve organo-atapulgit için optimum adsorpsiyon koşullarında maksimum adsorpsiyon verimi sırasıyla, sezyum için %80,0±2 ve %64,0±2; stronsiyum için %69,0±1 ve %51,0±1 olarak bulmuştur. Ham kil ve organo-atapulgit için Cs adsorpsiyonunun Freundlich izotermine, Sr adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. D-R izotermine göre hesaplanan E değerlerinin 8 kJ/mol'den küçük olması, ham ve organo-atapulgitte Cs ve Sr adsorpsiyonunun fiziksel karekterli olduğunu göstermiştir. Ham kilde Cs için ΔS^o =41,42 J/mol.K, Sr için 58,31 J/mol.K ve organoatapulgitte Cs için ΔS^o =44,55, Sr için 47,67 J/mol.K olarak bulunmuştur. Ham kilde Cs için ΔH^o = -4,57 kJ/mol, Sr için 1,91 kJ/mol, organo-kilde Cs için ΔH^o =-1,78 kJ/mol, Sr için 0,50 kJ/mol olarak bulunmuştur [47].

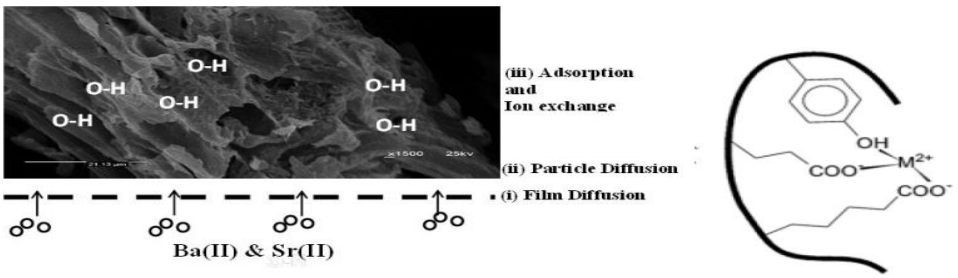
Cegłowski ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada, dietilentriaminin (DETA) basit bir reaksiyonuyla iki yeni düşük maliyetli polimerik adsorban elde etmişlerdir (HDI-IC-PEHA ve HDI-IC-DETA). Bu adsorbanlar ile pH, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık parametrelerinin Cd^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Cu^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon izoterm verileri; Langmuir modeliyle iyi uyum sağlarken, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeye uyum

sağladığı görülmüştür. ΔG^o değerleri negatif çıkarken ΔH^o ve ΔS^o değerleri pozitif çıkmıştır. Metal iyonlarının adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen polimerlerin, ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden etkili bir şekilde uzaklaştırılmasında önerilen polimere bağlanması Şekil 3.1'de görülmektedir. Sonuçta bu polimerlerin uygun adsorbanlar oldukları belirtilmiştir [48].



Şekil 3.1. Ağır metal iyonlarının HDI-IC-DETA ve HDI-IC-PEHA ile olası adsorpsiyon mekanizması [48].

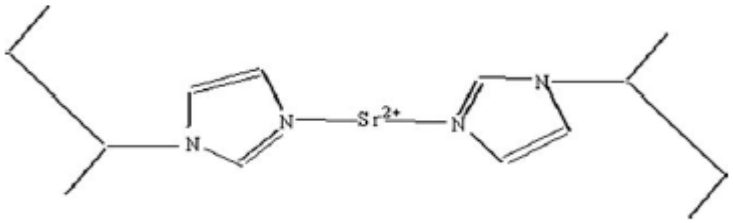
Hassan ve ark.(2020) yaptıkları çalışmada, biyoadsorban kullanarak atık su ve radyoaktif atıklardan baryum ve stronsiyumun uzaklaştırılmasını incelediler. Çalışmada Miswak SP(M) olarak bilinen Salvadora persica ağacının kök tozu kullanılmıştır. Malzemenin doğası gereği Ba^{+2} ve Sr^{+2} iyonlarının verimli bir şekilde yakalanmasına izin verdiği görülmüştür. Adsorpsiyon performansının; çözeltisinin pH'ı, adsorban miktarı, temas süresi, ve başlangıç Ba^{+2} ve Sr^{+2} konsantrasyonları gibi bazı deneysel parametrelerden güçlü bir şekilde etkilendiği sonucuna ulaşılmıştır. Maksimum tutma kapasitesinin Ba^{+2} için 34,97 ve Sr^{+2} için 41,49 mg/g olduğu bulunmuştur. Şekil 3.2'de, organik yapının SEM yüzey görüntüsü ile Ba^{+2} ve Sr^{+2}'un karbonil ve benzendeki hidroksil yapısıyla nasıl tutulduğu gösterilmektedir [49].



Şekil 3.2. Ba^{+2} ve Sr^{+2}'un sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında adsorpsiyon mekanizmaları [49].

Soydemir (2009) yaptığı çalışmada; PolyHIPE (PHP), elastik ve sülfonlanmış PHP'lerle sudan benzen ve toluenin kesikli ve sürekli sistemlerde giderimini incelemiştir. Bu çalışmaya göre en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip polimerlerin benzen için PHP, toluen için ise elastik polimer olduğu sonucuna varılmıştır. Farklı sülfonlama derecelerindeki PHP'lerde ise adsorpsiyon verimlerinin benzen ve toluen için çok düşük olduğu ve sülfonlama derecesi arttırıldıkça adsorpsiyon veriminin daha da azaldığı görülmüştür. En verimli sülfonlama süresinin bir saat olduğu sonucuna ulaşılmıştır [50].

Garg ve ark.(2012) yaptıkları çalışmada poli(N-vinil imidazol) [poli(N-Vlm)] bazlı hidrojellerde Sr^{+2} alımını incelemişlerdir. SEM'de ortaya çıkan çapraz bağlı ağların yüzey morfolojisi, iyi tanımlanmış gözenekli yapıyı ortaya koymuş; kullanılan hidrojellerin ideal bir sorbent olduğunu göstermiştir. Zamanın ve sıcaklığın iyon alımı üzerindeki etkileri pH 7'de incelenmiştir. Sr^{+2} alımının hızlı olduğu, 60 dakika içinde dengeye ulaşıldığı görülmüştür. Sıcaklık 25 ile 40 derece arasında adsorpsiyonun arttığı, daha yüksek sıcaklıklarda ise azaldığı anlaşılmıştır. Bir hidrojel ile Sr^{+2} arasındaki olası elektrostatik etkileşimler Şekil 3.3'te gösterilmektedir [51].



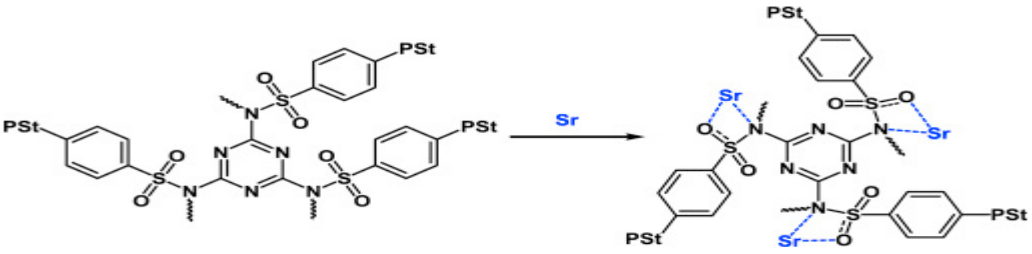
Şekil 3.3. Olası poli(N-VIm)-Sr^{+2}'nin temsili etkileşimi [51].

Aslan (2016) yaptığı çalışmada, uçucu kül bazlı kompozit adsorbanlar sentezlemiş ve sıvı radyoaktif atıklardan stronsiyumun uzaklaştırılmasındaki etkinlikleri incelemiştir. Hidrotermal sentez kullanılarak, katkısız modifiye uçucu kül (FA), kütlece %10 zirkonyum katkılı (FA-Zr) ve kütlece %10 titanyum katkılı (FA-Ti) üç farklı adsorban sentezlemiştir. Aktivasyon ajanı olarak NaOH çözeltisi

kullanılmış, sentezler 120 ºC'de, 500 devir/dakika karıştırma hızında, 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. XRD incelemeleri, adsorbanların camsı fazları ve kristal fazları içerdiğini, zirkonyum katısının yüzey alanını arttırdığını göstermiştir. Sentezlenen adsorbanlarda yüzey alanları; BETFA: 61,17 m^2/g, BETFA-Zr: 87,34 m^2/g ve BETFA-Ti: 62,35 m^2/g olarak bulunmuştur. Adsorbanların seçiciliği incelendiğindeher üç adsorbanın seçiciliği; $Ba^{+2}>Sr^{+2}>Ca^{+2}$ şeklinde bulunmuştur. Fiziksel adsorpsiyonda hafif iyonların, iyon değişiminde ise ağır iyonların seçiciliğinin daha yüksek olduğu göz önünde bulundurularak, adsorbanların adsorpsiyon mekanizmalarında iyon değişiminin daha etkili olduğu belirtilmiştir [52].

Huang ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada, manyetik klinoptilolit kullanılarak Sr^{+2}'un sulu çözeltilerden adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Çalışmada pH, adsorban miktarı, zaman, konsantrasyon ve sıcaklığın adsorpsiyona olan etkisi araştırılmış ve bu parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda, adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon izoterminin ise Langmuir modeliyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, manyetik klinoptilolit kullanımının Sr^{+2}'un sulu çözeltilerden verimli bir şekilde uzaklaştırılması için potansiyel bir yöntem olduğunu göstermektedir [53].

Karabayır ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada melamin-stiren bazlı polimer (MSBP) sentezlemiş ve farklı spektrofotometrik yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Bu polimerle Sr^{+2} giderimi için optimum adsorpsiyon parametrelerini belirlemişlerdir. pH'ın 1'den 6'ya yükselmesiyle Sr^{+2} adsorpsiyonunun % 56,88'den % 88,45'e kadar arttığı ve pH:8'de (%94,29) dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin yükseldiği ve 50 mg MSBP (%95) ile dengeye ulaştığı bulunmuştur. Başlangıçtaki Sr^{+2} konsantrasyonunun artmasıyla adsorbe edilen Sr^{+2} yüzdesinin %95,8'den 12,5'e düştüğü sonucuna ulaşılmıştır. Sr^{+2} adsorpsiyonu için temas süresinin MSBP üzerindeki etkisi araştırılmış, adsorpsiyonun yaklaşık olarak ilk dakikada dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Sr^{+2} adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceye uygun olduğu anlaşılmıştır. Sıcaklık 293 K'den 333 K'ye yükseltildiğinde Sr^{+2}'nin MSBP üzerindeki adsorpsiyon etkinliğini arttırmadığı tespit edilmiştir. ΔH^0 (10,14 kJ/mol) değeri ile ΔG^o <0 değerleri (−22,09, −23,19, −24,29, −25,39, −26,49 kJ/mol), Sr^{+2} nin MSBP üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasının kendiliğinden oluştuğunu ve pozitif entropi ΔS^o'ın (0,11 kJ/mol) değerine sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 3.4'te MSBP'nin Sr^{+2} ile bağlanma mekanizması verilmiştir [54].



Şekil 3.4. MSBP'nin Sr^{+2} ile bağlanma mekanizması [54].

Piechowicz ve ark.(2020) tarafından yapılan çalışmada nitril içeren poliHIPE'ler ile ^{239}Pu, ^{230} Th ve ^{233} U adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla pH-6 ve pH-10'a kadar toryum katyonu (Th^{4+}) ve uranil katyonu (UO_2^{2+}) için alım verileri toplanmıştır. Plütonyuma (Pu^{4+}) ilişkin veriler, 1'den 4'e kadar daha sınırlı bir pH aralığında kaydedilmiştir. Plütonyumun alım veriminin pH 4' e ilerledikçe, toryumun alım veriminin de pH 6'ya ilerledikçe arttığı ancak uranyumun alım veriminin pH 10'a doğru kayda değer bir şekilde artmadığı görülmüştür. Kullanılan adsorbanın Th'a karşı U'dan daha yüksek bir afiniteye sahip olduğu anlaşılmıştır. Th'un %90'ından fazlasının 30 dakika içinde çözeltiden uzaklaştırılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca gözenekli polimer malzemelerdeki etkili fonksiyonel grup yükünün azaltılmasının, alım kinetiğinden ödün vermeden ağır metal seçiciliğini değiştirebileceğini göstermiştir. Geniş bir aralıkta ayarlanabilen polimer morfolojisi ile metal alımının hızlı kinetiği sayesinde yeni su filtrelerinin gelişmesine olanak verebileceği, aktinitlerle birlikte kirlenmiş yer altı sularının temizlenmesinde bu poliHIPE adsorbanının kullanımının uygun olduğu belirtilmiştir [55].

Prıll (2021) tarafından yapılan çalışmada, radyotoksik olan stronsiyumun içme suyu gibi sucul ortamlardan etkin bir şekilde giderilmesi için nişasta tabanlı manyetik-nanobiyokompozit malzemelerin (MBNK_3 VE MMNK_3) geliştirilmesi, optimizasyonu, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmiştir. MBNK_3 adsorbanı için optimum adsorpsiyon koşullarının, pH 7, 34,87 °C sıcaklık, 75 mg/L Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonu ve 30 dakikalık temas süresi olduğu görülmüştür. MMNK_3 adsorbanı için ise optimum adsorpsiyon koşullarının, pH 8, 34,46 ºC sıcaklık, 74,83 mg/L Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonu ve 59,54 dakikalık temas süresi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Maksimum sorpsiyon kapasitesi MBNK_3 için 0,0237 mol/g, MMNK_3 için 0,0206 mol/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon enerjisi E değeri ise MBNK_3 için 6,84 kJ/mol ve MMNK_3 için 6,97 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar adsorpsiyon mekanizmasının her iki adsorban içinde fiziksel adsorpsiyon yönünde gerçekleştiği çıkarımında bulunulmuştur [37].

Murat (2022) tarafından yapılan çalışmada, çevresel parametrelerin Sr^{+2} ve Cs^{+} iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine klinoptilolit, manyetik klinoptilolit ve zeolit 4A adsorbanlarının etkisi incelemiştir. Bu amaçla birlikte çöktürme metodu kullanılarak manyetik klinoptilolit sentezi gerçekleştirmiştir. Ayrıca, manyetik klinoptilolit, doğal klinoptilolit ve zeolit 4A adsorbanlarının yapısal karakterizasyonları yapılarak fizikokimyasal özellikleri belirlemiştir. Ayrıca, adsorpsiyon kapasitesini daha detaylı bir şekilde incelemek için sıvı sintilasyon sayım sistemi kullanılmıştır. Bu yöntemle adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri daha hassas bir şekilde ölçülmüştür. Yapılan inceleme sonucunda, adsorban materyallerin katyon değişim kapasiteleri klinoptilolit (CL) için 7,63 meq/100g, manyetik klinoptilolit (MCL) için 9,15 meq/100g ve zeolit 4A (Z4A) için de 9,15 meq/100g olarak bulunmuştur. Optimum adsorpsiyon koşulları şu şekildedir: pH 8, katı-sıvı oranı 5g/L, temas süresi 120 dakika ve sıcaklık 25°C bulunmuştur. Adsorban materyallerin klinoptilolit (CL), manyetik klinoptilolit (MCL) ve zeolit 4A (Z4A) için Sr^{+2} adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 25,2 mg/g (%63,0), 28,3 mg/g (%70,8) ve 33,8 mg/g (%84,4) olarak bulunmuştur. Zeolit 4A'nın en yüksek Sr^{+2} adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür [6].

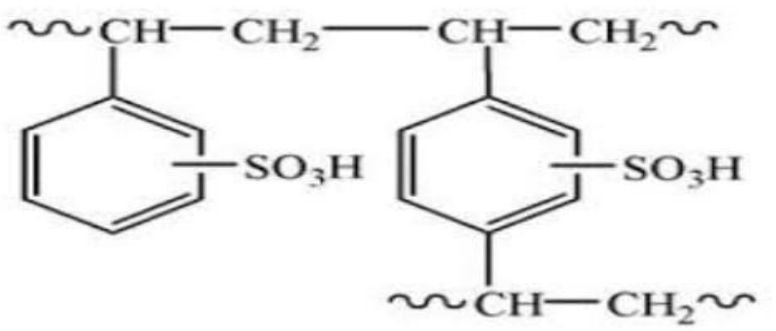
Mert ve ark.(2022) yaptıkları çalışmada, adsorban malzeme olarak poliHIPE/CNC nanokompozitleri kullanarak sulu çözeltilerden Nil mavisinin adsorpsiyonunu test etmişlerdir. Deneysel tasarım kullanılarak poliDCPD tabanlı poliHIPE/CNC nano kompozitler geliştirilmiştir. Selüloz nanokristallerin (CNC) yüzey modifikasyonu CNC'lere epoksi ile sonlandırılmış PEG aşılanarak yapılmıştır. Nil mavisinin adsorpsiyonu için %87 oranında sorpsiyon verimi elde edilmiştir. Nil mavisi adsorpsiyonunun kinetik mekanizması araştırılmış, yalancı ikinci dereceden kinetik modelini takip ettiği görülmüştür. Ayrıca Freundlich ile Langmuir izotermlerine uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır. [56].

4. MATERYAL VE YÖNTEMLER

4.1. Kullanılan Malzemeler

4.1.1. Adsorban

Bu tez çalışmasında adsorban olarak sülfolanmış poliHIPE [(stiren-co-divinylbenzene)/nanokil] kompozit (Şekil 4.1) kullanılmıştır. Bu adsorban, Yalova Üniversitesi Müh. Fak. Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden temin edilmiştir. Tez içerisinde sülfolanmış poliHIPE kısaca Sulf-poliHIPE olarak gösterilmiştir. Çıkış maddesi stiren+DVB'de kavite: 12,26±0,24 pore:2,98±0,26 BET yüzey alanı: 19,01 m^2/g, pore hacmi (BJH ads.): 0,0364 cm^3/g pore büyüklüğü (BJH ads.): 34,4938 nm; kil ile muamele edilmiş stiren+DVB+nanokil'de kavite: 14,07±0,17, pore: 7,28±0,28 BET yüzey alanı: 8,21 m^2/g, pore hacmi (BJH ads.): 0,0998 cm^3/g pore büyüklüğü (BJH ads.): 32,5092 nm'dir.



Şekil 4.1. Sülfolanmış poli (stiren-co-divinilbenzen)/nanokil kompozit.

4.1.2. Kullanılan Diğer Materyaller

- Stronsiyum (Sr^{+2})çözeltisi hazırlamak için stronsiyum klorür hekzahidrat ($SrCl_2.6H_2O$) (Merck, Almanya),
- Çözeltilerin pH'larının ayarlanması için sodyum hidroksit (NaOH) ile nitrik asit (HNO_3) çözeltileri,
- Çalkalama sonrası örnekleri süzmek için FİLTER-LAB 125 mm Mavi Filtre Kağıdı (1244) kullanılmıştır.

4.1.3. Kullanılan Cihazlar

- Stok çözeltilerdeki ve sorpsiyon sonrası çözeltide kalan stronsiyum konsantrasyonlarının tayini için Perkin Elmer Optima 8000 model ICP-OES cihazı (MCBU DEFAM),
- Çalkama için GFL Model 1083 ileri-geri (yatay) çalkalamalı ve dijital sıcaklık göstergeli termostatlı çalkalama cihazı,
- Çözeltilerin pH'sini ayarlamak için Hanna pH 221 Masaüstü pH Metre,

- Kurutma işlemleri için Dry-Line (WR 16–100°C) etüv cihazı,
- Malzeme tartımları için Sartorius AX224 hassas terazi,
- Ege Üniversite Fen Fak. Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer marka FTIR cihazı.

4.2. Deneysel Yöntem

4.2.1. Stronsiyum (II) Stok Çözeltisinin Hazırlanması

0,304 g stronsiyum klorür hekzahidrat ($SrCl_2.6H_2O$) tartılmış ve etüvde (60 ^oC'de) 2 saat kurutulduktan sonra 100 ml´lik balon jojeye aktarılmıştır. Balon jojeye az bir miktar saf su eklenerek, katı çözdürülmüş ve daha sonra balon jojenin referans çizgisine kadar seyreltilmiştir. Seyreltme sonrasında 100 mL'lik 1000 ppm konsantrasyona sahip çözelti elde edilmiştir.

4.2.2. Stronsiyum (II) Ara Stok Çözeltisinin Hazırlanması

1000 ppm stok stronsiyum (II) çözeltisinden 2,5 mL alınmıştır. 25 mL´lik balon jojeye aktarılmış ve referans çizgisine kadar seyreltilmiştir. Böylece 100 ppm Sr^{+2} çözeltisi elde edilmiştir.

4.2.3. Sodyum Hidroksit (NaOH) Çözeltisinin Hazırlanması

0,05 M sodyum hidroksit çözeltisi hazırlamak için etüvde (60 ^oC'de) 2 saat kurutulmuş 0,1 gram sodyum hidroksit katısı 50 ml'lik balon jojeye alınmış, bir miktar saf su ile çözdürülmüş ve balon jojenin referans çizgisine kadar seyreltilmiştir.

4.2.4. Nitrik asit (HNO_3) Çözeltisinin Hazırlanması

0,1 M nitrik asit çözeltisi hazırlamak için 50 ml'lik balon jojeye bir miktar saf su konulmuş, daha sonra 0,2 mL HNO_3 eklenmiş ve referans çizgisine kadar seyreltilmiştir.

4.2.5. Adsorpsiyon Deney İşlemleri

0,05 g polimer hassas terazide tartılıp plastik şişelerin içine konulmuştur. Ayrı bir balon jojede belirlenen konsantrasyon ve pH'larda 25 mL Sr(II) çözeltileri hazırlanmıştır. pH ayarlamaları, daha önce hazırlanan seyreltilmiş HNO_3 ve NaOH çözeltileri ile yapılmıştır. Ardından hazırlanan Sr^{+2} çözeltileri içinde polimer bulunan plastik şişelere eklenmiş ve sıcaklığı ayarlanmış karıştırıcıya çalkalanması için konulmuştur.

% adsorpsiyon verimi ve kapasite aşağıdaki denklemler ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ adsorpsiyon verimi} = \frac{Co - Ce}{Co} X\ 100 \qquad (4.1)$$

$$q_e = \frac{(Co - Ce)\ x\ V}{m} \qquad (4.2)$$

Burada, C_o başlangıçta yüklenen stronsiyum miktarını (µg/mL), C_e adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan stronsiyum miktarını (µg/mL), q_e kapasiteyi (mg/g), V hacmi (L), m ise kütleyi (g) göstermektedir.

4.3. Adsorban Materyalin Yapısal Karakterizasyonu

Adsorban örneklerinin analizleri, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X Işını Spektroskopisi (EDS) analizleri ile yapılmıştır.

4.4. Deneysel Tasarım Metodu

Laboratuvar deneylerinin tasarlanması gerekliliğine rağmen, genellikle kimya öğretiminin bir parçası olarak istatistiksel kurallar öğretilmez. Kimyada basit deneyler hızlı ve tekrarlanabilir olsa da, bir haftada tamamlanabilen bir deney serisi birkaç saatlik deneyleri içerebilir. Ancak, çoğu zaman deneylerin maliyeti yüksektir. Örneğin, bir sentez için koşulların optimize edilmesi günler hatta aylar alabilir. Bu tür koşullarda, deneysel tasarımın önemi ortaya çıkar. Deneysel tasarımın temelini oluşturan dört ana alan şunlardır:

1. Gözlem: Bu tür deneyler, bir sürecin önemli faktörlerini belirlemeyi içerir. Kimyasal bir reaksiyonda solvent miktarı, katalizör konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi faktörler önemlidir.

2. Optimizasyon: Kimyada yaygın olarak kullanılan bir uygulama, verimliliği veya kromatografik ayrımı nasıl geliştirebileceğimizi anlamaktır. Sistematik yöntemler daha iyi sonuçlar elde etmek için kullanılır.

3. Zaman Tasarrufu: Deneysel tasarımın bir avantajı, daha az deneme ile genel bir anlayış elde edebilme olanağı sunmasıdır. Sınırlı sayıda deneme ile sistemi daha iyi anlayabilirsiniz.

4. Kuantitatif Modelleme: Birçok deneyde, sisteme ait matematiksel bir model oluşturmak için bir dizi gözlem yapmak gerekebilir [57].

4.4.1. Deneysel Tasarım Basamakları

Deneysel tasarımın başarıya ulaşması için uygulanması gereken aşamalar aşağıda sıralanmıştır.

- Problemin tanımlanması,

- Faktör, seviye ve aralıkların seçilmesi,
- Cevap değişkeninin seçilmesi,
- Deneysel tasarımın seçilmesi,
- Deneylerin gerçekleştirilmesi,
- Verilerin istatistiksel analizi,
- Sonuçlar ve öneriler [57].

4.4.2. Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology= RSM)

RSM, yöntemlerinde, faktörler ve düzeyleri belirledikten sonra deney planını oluşturduktan sonra, toplanan verilerin analizi için sıklıkla kullanılan bir yöntem olan regresyon analizi kullanılır [58, 59].

Yanıt fonksiyonu denklemi, 4.3'te gösterildiği gibi formüle edilmiştir.

$$y = f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) + \mathcal{E} \quad (4.3)$$

Bu bağlamda, f yanıt fonksiyonunu temsil ederken, $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ doğal değişkenleri, ölçüm sonuçlarını doğrudan ifade eden unsurları simgeler. Ayrıca, $\mathcal{E}$ölçümlerden kaynaklanmayan faktörlerden veya göz ardı edilen etkilerden kaynaklanan hataları ifade eder; bu hatalar f fonksiyonunda bulunmayan değişkenlik kaynaklarını belirtir. $\mathcal{E}$istatistiksel hata olarak kabul edilir ve genellikle $\mathcal{E}$'nin ortalama değeri 0 ve σ^2varyansıyla normal olarak dağıldığı varsayılır.

Çoğu RSM (Yanıt Yüzey Metodolojisi) uygulamasında, doğal değişkenlerin yerine bu değişkenlerin dönüştürülmesi sonucu elde edilen kodlanmış değişkenler kullanılır. Kodlanmış değişkenlerle oluşturulan yanıt fonksiyonları da, denklem 4.4'te gösterildiği gibi ifade edilir.

$$\eta = f(X_1, X_2, \dots, X_k) \quad (4.4)$$

RSM (Yanıt Yüzey Metodolojisi) uygulamalarında genellikle birinci dereceden ve ikinci dereceden modeller birlikte kullanılır. İlk aşamada, toplanan verilerin birinci dereceden bir modele uydurulması önerilmektedir. Birinci dereceden bir model, denklem 4.5'te olduğu gibi ifade edilir. Deney planına merkez noktalarda tekrarlar ekleyerek modelin eğriselliği (curvature) kontrol edilebilir. Eğer birinci dereceden doğrusal bir model, verilere uygun değilse ya da modeldeki eğrisellik etkisi anlamlı çıkarsa, ikinci dereceden bir modele geçilmesi daha uygun olacaktır.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 \quad (4.5)$$

Faktörler arasında bir etkileşim söz konusuysa modele denklem 4.6'daki gibi etkileşim terimi eklenir.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (4.6)$$

Birinci dereceden modelin yetersiz kaldığı durumlarda kullanılacak olan ikinci dereceden model, denklem 4.7'de ifade edildiği gibi oluşturulur.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \qquad (4.7)$$

İkinci dereceden denklemlerin genel gösterimi ise denklem 4.8'deki gibidir.

$$Y = \beta_o + \sum_{i=1}^{n} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{n} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i \neq j=1}^{n} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \qquad (4.8)$$

4.5. Sulf-poliHIPE Adsorbanının Stronsiyum Alım Kapasitesinin Tayini

Sulf-poliHIPE adsorban örneği, $5{,}71 \times 10^{-3}$ M $SrCl_2.6H_2O$ (pH=6,3) 25 mL'lik çözelti kullanılarak termostatlı, su banyolu çalkalayıcıda (GFL-1083) 25°C sıcaklıkta 24 saat süreyle çalkalanmıştır. Belirlenen süre sonunda, adsorban ve stronsiyum çözeltisi mavi filtre kağıdıyla süzülmüştür. Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan stronsiyum miktarı, ICP-OES ile ölçülmüştür. Adsorplanan stronsiyum miktarı, başlangıç ve denge konsantrasyonları arasındaki farktan hesaplanmış ve Sulf-poliHIPE adsorbanının stronsiyum alım kapasitesi belirlenmiştir.

4.6. Geri Alım Denemeleri

Sulf-poliHIPE adsorbanından stronsiyumun geri alım denemeleri, kontrol edilen sıcaklıkta su banyosu içinde çalkalayıcı kullanılarak yürütülmüştür. Farklı asitler (HCL, HNO_3) ve EDTA kullanılarak geri alım denemeleri gerçekleştirilmiştir. Geri alım işleminden sonra adsorban ve desorpsiyon çözeltisi, bir filtre kağıdı aracılığıyla ayrılmıştır. Çözeltide kalan stronsiyum miktarı ICP-OES kullanılarak tespit edilmiştir. % Geri Alım aşağıdaki denklemle (4.9) hesaplanmıştır.

$$\%\ \text{geri alım} = \frac{\text{geri alınan Sr miktarı}}{\text{adsorbanda yüklü Sr miktarı}} \times 100 \qquad (4.9)$$

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

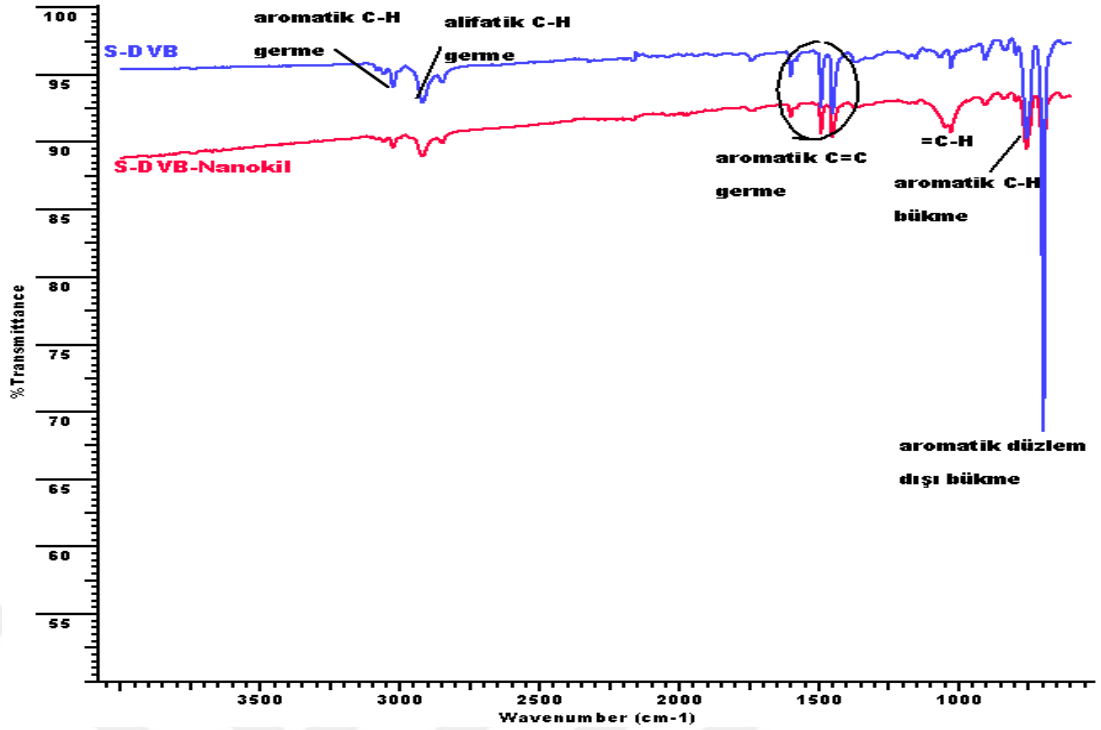
5.1. Adsorban Materyalin Yapısal Karakterizasyonu

Adsorban olarak kullanılan Sulf-poliHIPE'nin bir miktarı saf suyla karıştırılarak pH metrede pH'ı 4,11 olarak ölçülmüştür. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) analizleri ile karakterize edilerek, yapısal özellikleri incelenmiştir.

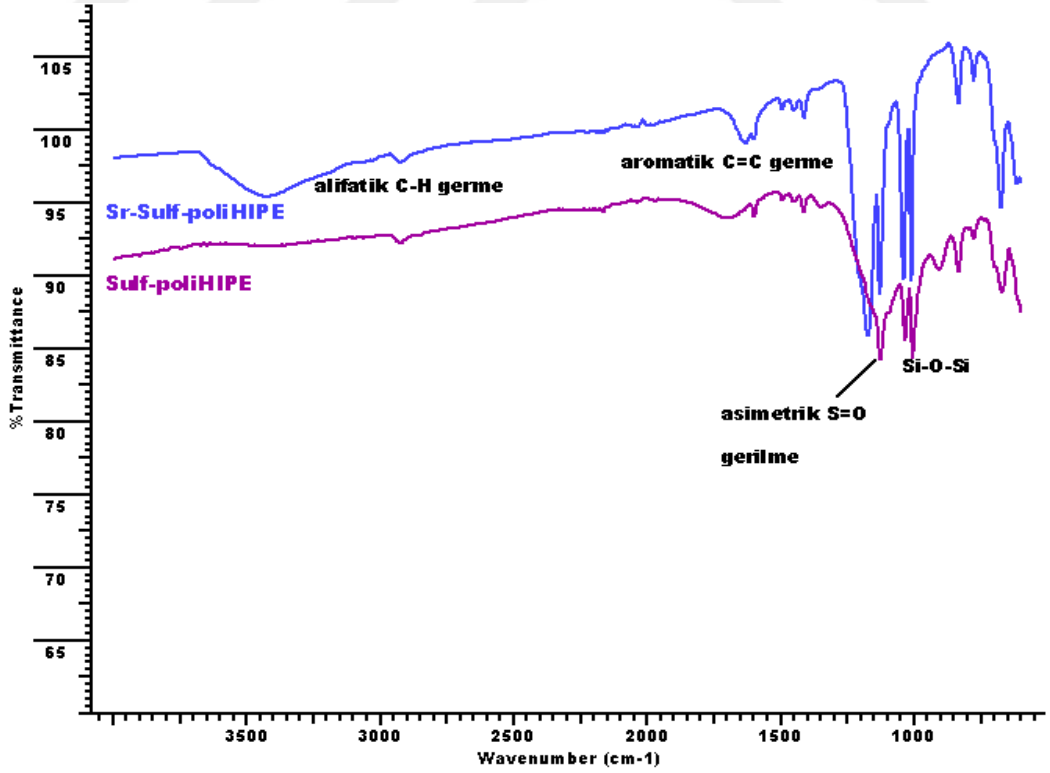
5.1.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizleri

Adsorban materyallerin 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları aralığındaki IR spektrumu Şekil 5.1.a ve 5.1.b'de verilmiştir. Stiren+DVB numunesinde 699 cm^{-1} ve 757 cm^{-1}'de aromatik düzlem dışı bükme, 905 cm^{-1}'de aromatik C–H düzlem içi bükme, 1028 cm^{-1}'de =C-H eğilme titreşimleri, 1451 cm^{-1}, 1492 cm^{-1} ve 1601 cm^{-1}'de aromatik C=C germe, 2920 cm^{-1}'de alifatik C–H germe, 3024 cm^{-1}'de aromatik C–H germe görülmektedir. Stiren+DVB+nanokil örneğinde, Stiren+DVB örneğinden farklı olarak 1451 cm^{-1}, 1492 cm^{-1} ve 1601 cm^{-1}piklerinin şiddeti azalmıştır. 1000 cm^{-1} ile 1100 cm^{-1} arasında ise kilden gelen Si-O-Si pikleri görülmektedir. 757 cm^{-1}'de aromatik düzlem dışı bükülme küçülmüştür. Sülfolanmış poliHIPE örneğinde; 3024 cm^{-1}'de aromatik C–H germe piki görülmemektedir, 2920 cm^{-1}'de alifatik C–H germe pikinin şiddeti büyük ölçüde azalmıştır, 1601 cm^{-1}'deki pikte 1800 cm^{-1} aralığına kadar genişleme meydana gelmiştir, 1451 cm^{-1} ve 1492 cm^{-1} piklerinde büyük miktarda azalma görülmüştür, 990 cm^{-1} ve 1010 cm^{-1}'de S=O simetrik gerilme titreşimleri, 1150 cm^{-1}'de S=O asimetrik gerilme titreşimleri görülmektedir. Bu pikler de bize Stiren+DVB+nanokil polimerinin sülfolandığını göstermektedir [60-62].

Adsorpsiyon sonrası stronsiyumlu Sulf-poliHIPE'nin FTIR spektrumunda, 1600 cm^{-1} ile 1800 cm^{-1} arasında genişleyen pik küçülmüştür. 1601 cm^{-1}'deki aromatik C=C germe bağlarında deformasyon olduğu söylenebilir. Keskin olan saf adsorbandaki S=O simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin şiddetinin azaldığı, buna bağlı olarak stronsiyumun S ve O'ler üzerinden polimere tutunduğu düşünülmektedir (Şekil 5.1.b).



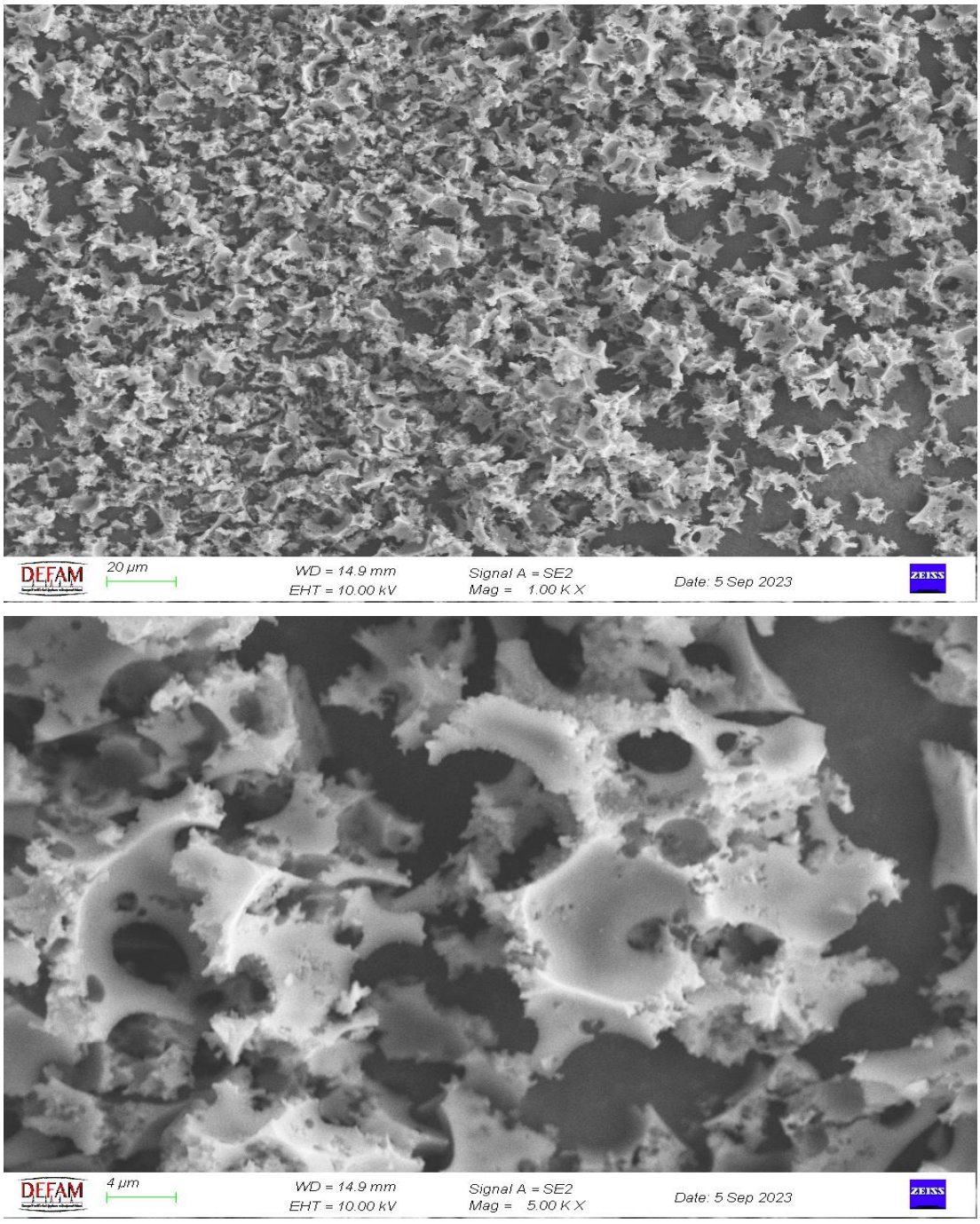
Şekil 5.1.a. Stiren DVB ile stiren DVB + nanokil FTIR spektrumları.



Şekil 5.1.b. Sulf-poliHIPE ile sülfolanmış Sulf-poliHIPE FTIR spektrumları.

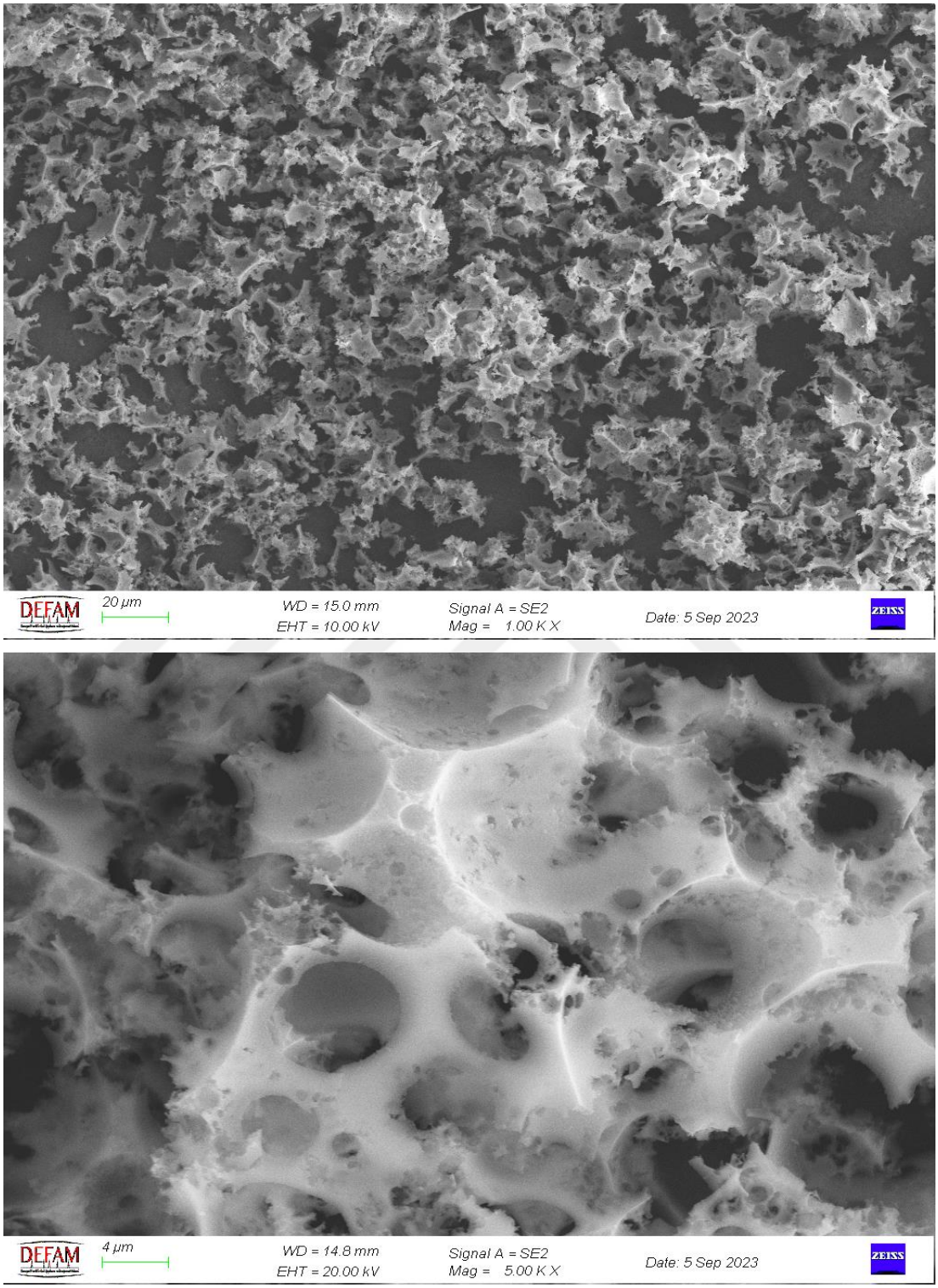
5.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) Analizleri

SEM analizleri Şekil 5.2'de verilmiştir. Görüntülere bakıldığında Sulf-poliHIPE kompozit örneklerinin bol gözenek ve kovuklar içeren bir yapıya sahip oldukları görülmektedir.



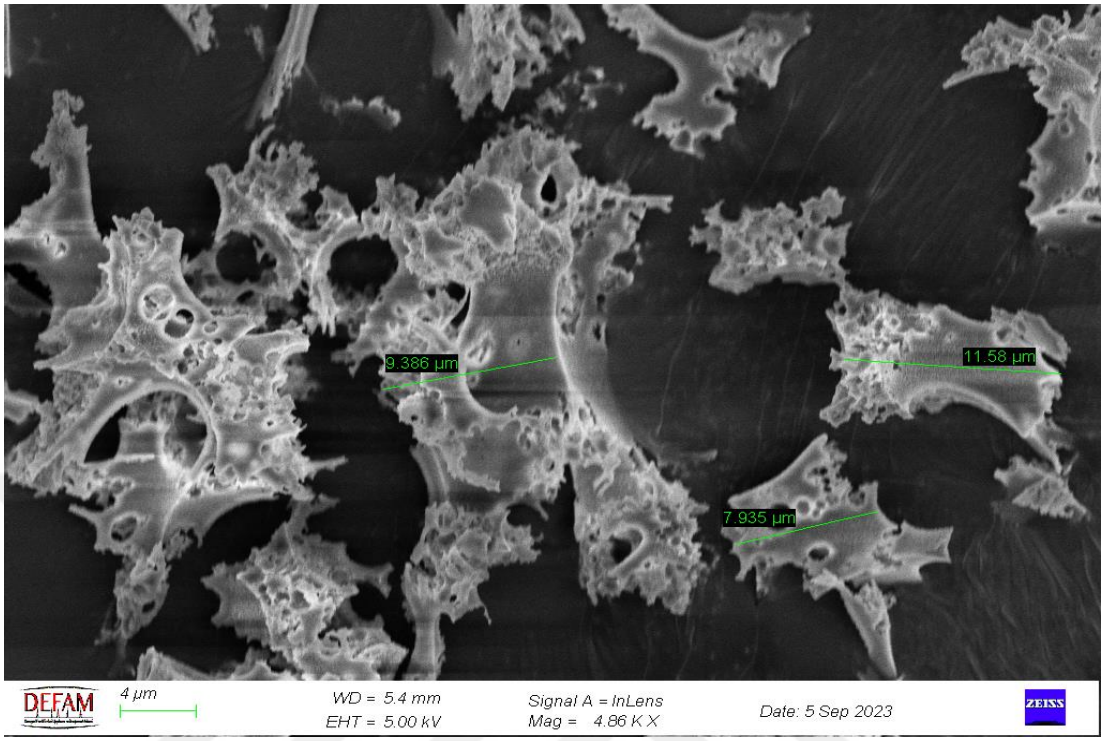
Şekil 5.2. Sulf-poliHIPE Kompozitlerin SEM görüntüleri; a) 1 kX, b) 5 kX.

Stronsiyum çözeltisiyle çalkalanmış olan Sulf-poliHIPE kompozitinin SEM ve EDX görüntüleri Şekil 5.3'te verilmiştir.



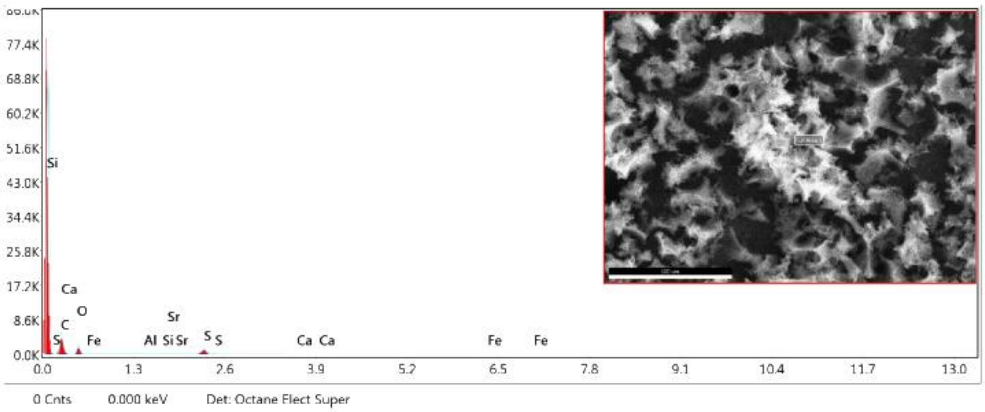
Şekil 5.3. Stronsiyumlu Sulf-poliHIPE kompozitlerin SEM görüntüleri;
a) 1 kX, b) 5 kX.

Şekil 5.4'te 7,935; 9,386 ve 11,58 µm boyutlarında tanecikler olduğu saptanmıştır.



Şekil 5.4. Stronsiyumlu Sulf-poliHIPE kompozitlerin iç boyutlarını gösteren SEM görüntüsü; 5 kX

Sulf-poliHIPE kompozitlerin yapısında bulunan elementlerin EDS analiziyle elde edilen yüzdesel dağılımı Tablo 5.1, 5.2 ve 5.3'te EDS grafikleri ise Şekil 5.5, 5.6 ve 5.7'de gösterilmiştir.

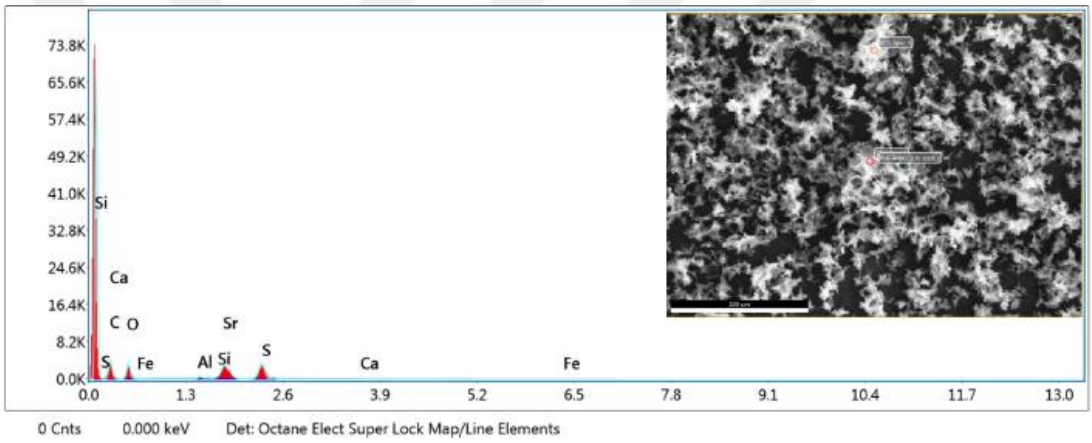


Şekil 5.5. Sulf-poliHIPE kompozit EDS analizi.

Tablo 5.1. Sulf-poliHIPE kompozitin EDS analizine göre element içerikleri.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	64.07	72.23	1554.74	7.49	0.2687	1.0219	0.4104	1.0000
O K	29.93	25.33	620.39	10.78	0.0434	0.9765	0.1485	1.0000
AlK	0.30	0.15	39.80	12.33	0.0020	0.8669	0.7471	1.0055
SiK	0.19	0.09	28.82	16.42	0.0014	0.8857	0.8573	1.0089
SrL	0.24	0.04	18.23	36.16	0.0019	0.6794	1.1579	1.0026
S K	4.83	2.04	638.49	2.41	0.0412	0.8670	0.9773	1.0079
CaK	0.13	0.04	11.45	42.74	0.0012	0.8351	1.0187	1.0345
FeK	0.31	0.08	15.95	22.62	0.0028	0.7438	1.0230	1.1745

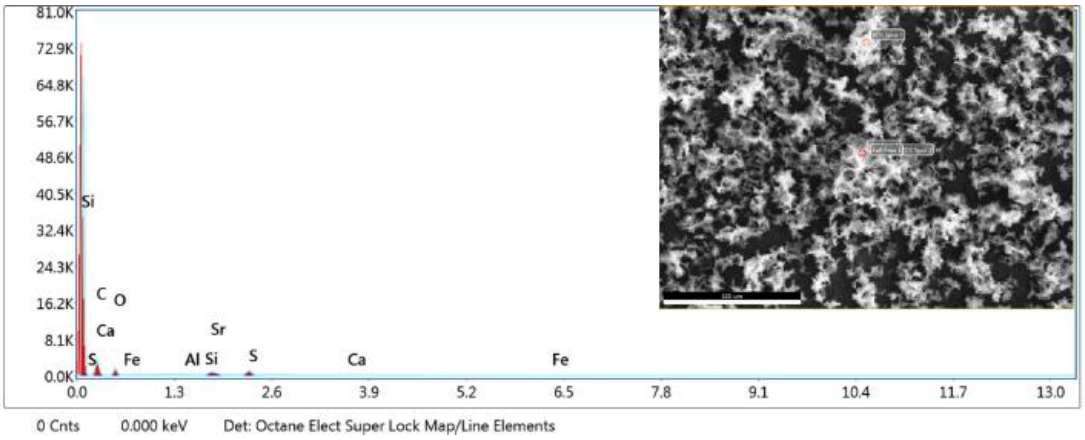
EDS analizinde görüldüğü gibi % 64,07 C, % 4,83 S bulunmaktadır. Bu da polimerin sülfolanmış olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 5.6. Stronsiyumlu Sulf-poliHIPE kompozit yüzey EDS analizi.

Tablo 5.2. Stronsiyumlu Sulf-poliHIPE kompozit yüzeyinin EDS analizine göre element içerikleri.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	51.87	65.96	1152.14	9.56	0.1237	1.0546	0.2262	1.0000
O K	28.90	27.59	1004.78	10.41	0.0437	1.0096	0.1497	1.0000
AlK	0.59	0.33	126.43	8.09	0.0039	0.8989	0.7307	1.0066
SiK	0.84	0.45	208.30	7.11	0.0065	0.9187	0.8377	1.0099
SrL	9.14	1.59	1107.02	3.27	0.0726	0.7049	1.1247	1.0020
S K	8.28	3.94	1600.31	3.13	0.0642	0.9000	0.8589	1.0030
CaK	0.14	0.05	18.50	39.39	0.0012	0.8679	0.9675	1.0157
FeK	0.25	0.07	20.17	23.18	0.0022	0.7743	1.0122	1.0951



Şekil 5.7. Stronsiyumlu Sulf-poliHIPE kompozit gözenek EDS analizi.

Tablo 5.3. Stronsiyumlu Sulf-poliHIPE kompozit gözeneğinin EDS analizine göre element içerikleri.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	61.00	71.64	949.11	8.43	0.2120	1.0346	0.3360	1.0000
O K	28.44	25.08	454.13	10.99	0.0411	0.9895	0.1459	1.0000
AlK	0.39	0.20	39.94	13.38	0.0026	0.8796	0.7406	1.0058
SiK	0.27	0.14	32.42	18.41	0.0021	0.8988	0.8497	1.0090
SrL	4.78	0.77	277.45	4.82	0.0378	0.6895	1.1452	1.0015
S K	4.60	2.02	447.39	3.27	0.0373	0.8801	0.9178	1.0048
CaK	0.17	0.06	11.17	31.70	0.0015	0.8482	1.0002	1.0228
FeK	0.35	0.09	13.47	24.03	0.0030	0.7561	1.0192	1.1240

Sr^{+2} adsorpsiyonundan sonra elde edilen adsorban etüvde kurutulmuş ve yüzey ile por içerisinden SEM, EDS çekimleri alınmıştır. Her iki görüntü ve çizelgeye bakıldığında kükürt yüzdesi farklı olan bölgelerde stronsiyumun da aynı oranda yüksek tutulduğu tespit edilmiştir. Tablo 5.2'de % 8,28 S ve % 9,14 Sr; Tablo 5.3'te % 4,60 S, % 4,78 Sr^{+2} değerleri görülmüştür. Adsorban olarak kullanılmış Sulf-poliHIPE kompozitte ve adsorpsiyon sonrasındaki polimer arasında stronsiyum miktarlarında belirgin bir farklılık olduğu görülmektedir. Ayrıca adsorban olarak kullanılan Sulf-poliHIPE kompozitlerin yüzey ve gözenek içlerindeki Sr^{+2} tutulumunu karşılaştıracak olursak, yüzeydeki tutulumun daha fazla olduğu anlaşılmaktadır.

5.2. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

İlk olarak doymamış polyester reçinesi ve DVB esaslı termoset polimer (PREF) ile adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. (PREF: BET yüzey alanı=67,94 m^2/g, hücre çapı=2,96 µm, gözenek boyutu çapı=0,44 µm). Bu polimerden 0,05g ve 0,1g alınıp pH=5, temas süresi=3 saat, 100 mg/L Sr^{+2} çözeltisi ile gerçekleştirilen adsorpsiyon denemelerinde sırasıyla % 65 ve % 62 tutulum gerçekleşti. Daha sonra

aynı polimere %5 aktif karbon ile modifiye edilen yeni polimer (PADS-%48,77 C, %37,69 O, %9,71 H, %3,83 N) ile 0,1g kullanılarak aynı koşullarda denemeler yapılmıştır. (PADS: yüzey alanı=48,32 m^2/g, hücre çapı=9,29 μm). Bu adsorbanda %65 verim elde edilmiştir. Diğer yeni bir tür olan azot katkılı S10 polimerinden 0,1g kullanılarak hazırlanan pH=5, temas süresi=2 saat, 50 mg/L Sr^{+2} pH=5 çözeltisi ile yapılan adsorpsiyon denemesinde %36 tutulum gözlenmiştir. Bu polimerlerde verimli sonuçlar elde edilemediğinden kükürtle modifiye edilmiş Sulf-poliHIPE adsorbanıyla çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

Sulf-poliHIPE adsorbanı üzerindeki Sr^{+2} adsorpsiyonunu etkileyen faktörlerin incelenmesi ve en uygun adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri kapsamında, başlangıç pH değeri, temas süresi ve başlangıç Sr^{+2} konsantrasyonu değişkenlerinin adsorpsiyon işlemine etkileri değerlendirilmiştir.

5.2.1. Adsorban Kapasitesi

Sulf-poliHIPE adsorbanın Sr^{+2} kapasitesi, $5{,}71x10^{-3}$ M $SrCl_2.6H_2O$ (pH=6,3) çözeltisi ile 24 saat çalkalama sonrasında 183,75 mg/g bulunmuştur.

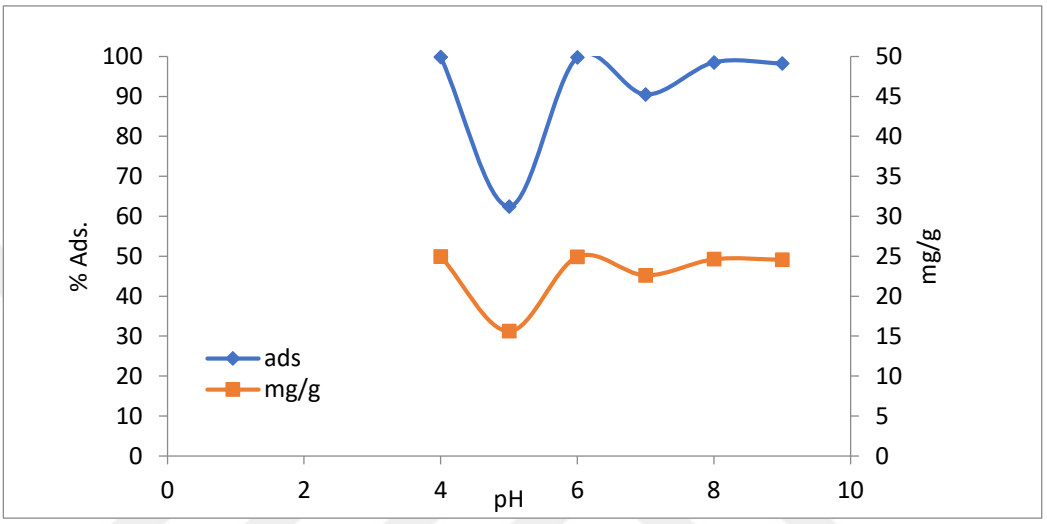
5.2.2. Başlangıç pH'ının Etkisi

Çözelti içerisinde Sr^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu, Sulf-poliHIPE adsorbanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte, adsorpsiyona başlangıç pH değerinin etkisi, Tablo 5.4'te belirtilen deney parametreleri çerçevesinde farklı iki konsantrasyonda incelenmiştir. Sonuçta, Sr^{+2} iyonları için % adsorpsiyon ve kapasiteleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, pH'ın adsorbanın uzaklaştırma yüzdesine ve Sr^{+2} adsorpsiyon kapasitesine etkisi (Şekil 5.8.a ve 5.8.b) grafiklerle gösterilmiştir.

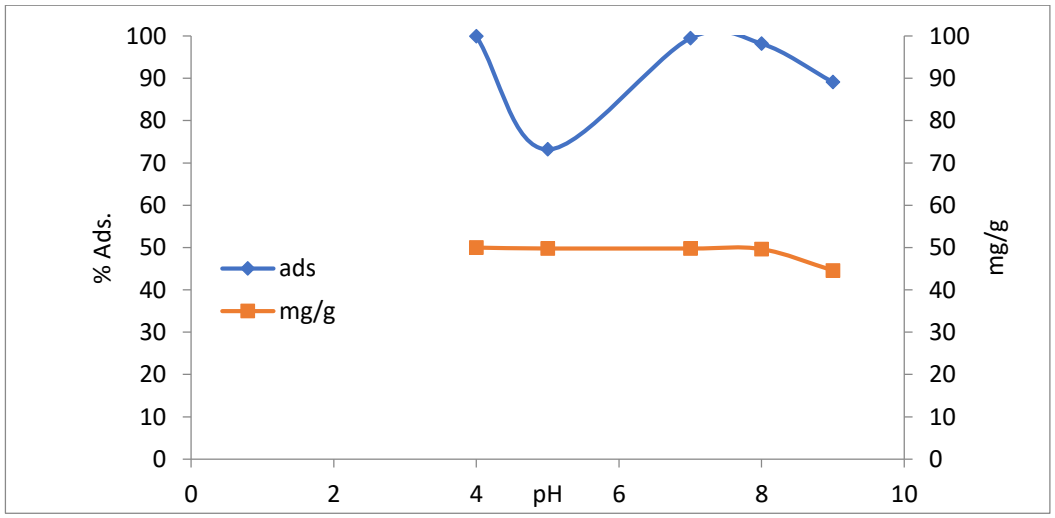
Tablo 5.4. . Adsorbanların Sr^{+2} adsorpsiyonun pH ile değişimi (m= 0,05 g, V=25 mL, süre =120 dak, T= 25°C).

Başlangıç Sr^{+2} konsantrasyonu (mg/L)	Başlangıç pH	Çözeltide Kalan Sr^{+2} (mg/L)	% Ads.	Kapasite (mg/g)
50	4	0,09	99,83	24,96
	5	18,79	62,43	15,61
	6	0,14	99,73	24,93
	7	4,78	90,45	22,61
	8	0,76	98,49	24,62
	9	0,89	98,23	24,56

100	4	0,06	99,94	49,97
	5	0,50	73,20	49,75
	7	0,50	99,50	49,75
	8	0,80	98,20	49,60
	9	10,90	89,10	44,55



Şekil 5.8.a. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda, pH etkisi (50 mg/L Sr^{+2} çözeltisi için).



Şekil 5.8.b. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda, pH etkisi (100 mg/L Sr^{+2} çözeltisi için).

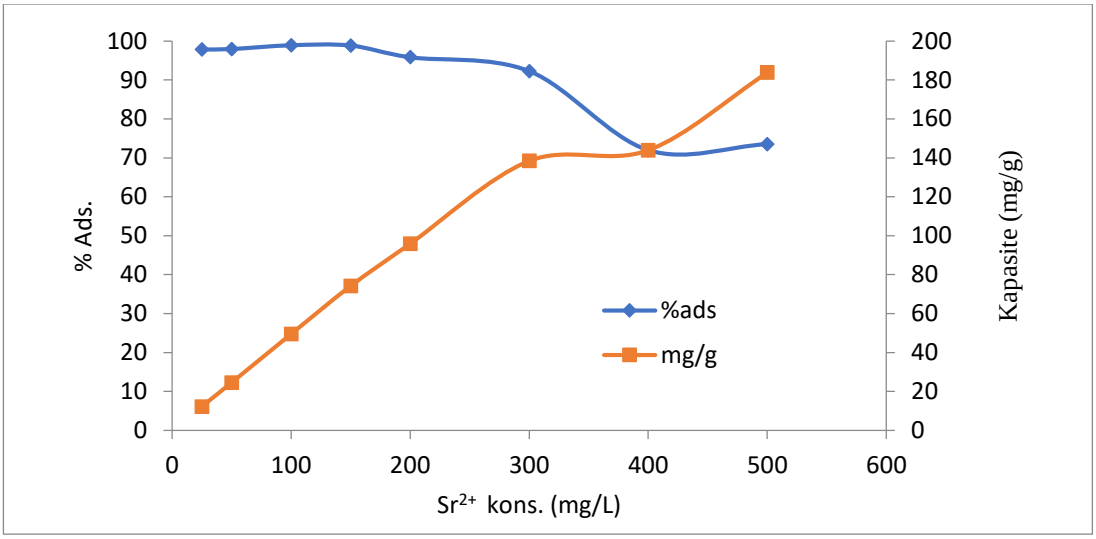
Grafiklerden adsorpsiyon verimi ve kapasitesine bakıldığında; her iki konsantrasyon için de pH 5'te bir düşme vardır. pH 6 ve sonrasında % adsorpsiyon değerleri fazla değişmemektedir. Kullanılan nanokil, stiren+DVB ve stiren+DVB+nanokil kompozitlerle pH 7'de hazırlanan Sr^{+2} çözeltilerin 1 saat çalkalanma sonrasında çözeltilerin pH'ları tekrar okunmuştur. Sırasıyla pH'lar 6,45-6,58 ve 6,68 olarak ölçülmüştür. Oysa, Sulf-poliHIPE ile aynı koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyonların çalkalama sonrası pH'ları ise 2,3 ile 2,6 arasında okunmuştur. Başlangıçta bazik ortam olan çözeltinin deney sonrasında asidik olması Sulf-poliHIPE'lerde diğer üç adsorbandan farklı olarak iyon değişiminin olabileceğini göstermektedir. Stiren-DVB bazlı iyon değiştirici reçineler, sülfürik asit ile türetilmiş fonksiyonel grup (sülfonik) taşıdıklarında katyon değiştiriciler olarak rol oynarlar. Mert'in (2010) araştırmasında Pes-St-AC poliHIPE kompozitinde hem asidik hem bazik ortamda Cu^{+2}'nin iyon değişim kapasitesinin yüksek olduğu saptanmıştır. Bu çalışmada sülfonlanmış Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin kuvvetli katyon değiştirici ligand gibi davranmasına sebep olduğu belirtilmiştir. İyon değişim mekanizması sülfon gruplarında protonların metal iyonları ile yer değiştirmesi şeklindedir [63].

5.2.3. Stronsiyumun Konsantrasyon Etkisi

Başlangıç konsantrasyonunun Sr^{+2} adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla diğer parametreler sabit tutularak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve adsorbanın, adsorpsiyon kapasiteleri ile uzaklaştırma yüzdeleri belirlenmiştir (Tablo 5.5). Elde edilen sonuçlar, konsantrasyonun adsorbanın uzaklaştırma yüzdesine ve Sr^{+2} adsorpsiyon kapasitesine etkisi (Şekil 5.8) grafikle gösterilmiştir.

Tablo 5.5. Adsorbanın Sr^{+2} adsorpsiyonu kapasitelerinin başlangıç konsantrasyonuna bağlı değişimi (m= 0,05 g, V=25 mL, pH=8, süre=120 dak, T= 25°C).

Başlangıç Sr^{+2} kons. (mg/L)	Çözeltide Kalan Sr^{+2} (mg/L)	% Ads.	Kapasite (mg/g)
25	0,54	97,84	12,23
50	1,03	97,94	24,49
100	1,09	98,91	49,46
150	1,74	98,84	74,13
200	8,37	95,82	95,82
300	23,20	92,27	138,40
400	112,20	71,95	143,90
500	132,50	73,50	183,75



Şekil 5.9. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda, başlangıç Sr^{+2} konsantrasyonunun etkisi.

Grafik incelendiğinde adsorpsiyon veriminin; 25-300 mg/L arası konsantrasyonlarda % 90 seviyesinde seyrederken, 300 mg/L'den sonra % 70 seviyelerine indiği görülmektedir. Kapasiteye bakıldığında ise; konsantrasyon ile kapasite arasında 300 mg/L'ye kadar doğru orantı olduğu, sonrasında kapasitedeki artış hızının yavaşladığı anlaşılmıştır. 300 mg/L'de % 92,27 tutulum olduğundan ve gelecek parametrelerdeki adsorpsiyon yüzde değişimleri daha açık görebilmek için bundan sonraki parametrelere 400 mg/L konsantrasyon ile devam edilmiştir.

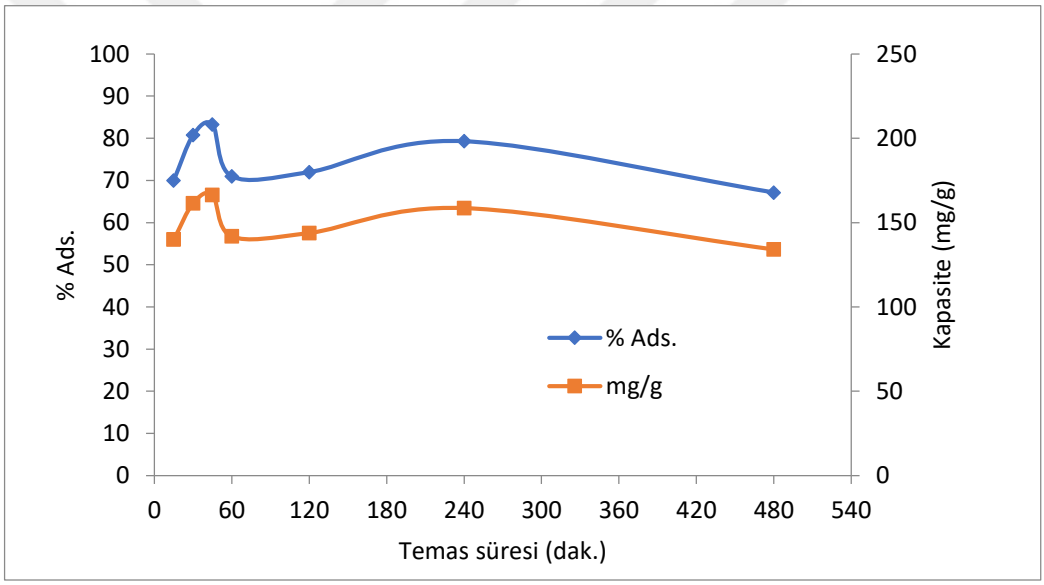
5.2.4. Temas Süresinin Etkisi

Temas süresinin Sr^{+2} adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla belirlenen parametreler kullanılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ile uzaklaştırma yüzdeleri bulunmuştur (Tablo 5.6). Elde edilen sonuçlar, temas süresinin adsorbanın uzaklaştırma yüzdesine ve Sr^{+2} adsorpsiyon kapasitesine etkisi (Şekil 5.9) grafikle gösterilmiştir.

Grafik incelendiğinde hem adsorpsiyon veriminin hem de kapasitenin 45 dakika temas süresine kadar yükseldiği, 60 ile 240 dakika arasında tutulum değerlerinin pek değişmediği ancak 240 dakikadan sonra düştüğü anlaşılmaktadır.

Tablo 5.6. Adsorbanın Sr^{+2} adsorpsiyonu kapasitelerinin temas süresine bağlı değişimi (m= 0,05 g, V=25 mL, pH=8, C_{Sr}=400 mg/L, T=25°C).

Temas Süresi (dak.)	Çözeltide Kalan Sr^{+2} (mg/L)	% Ads.	Kapasite (mg/g)
15	120,10	69,98	139,95
30	77,00	80,75	161,50
45	66,98	83,26	166,51
60	116,20	70,95	141,90
120	112,20	71,95	143,90
240	82,70	79,30	158,65
480	131,70	67,10	134,15



Şekil 5.10. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda, temas süresinin etkisi.

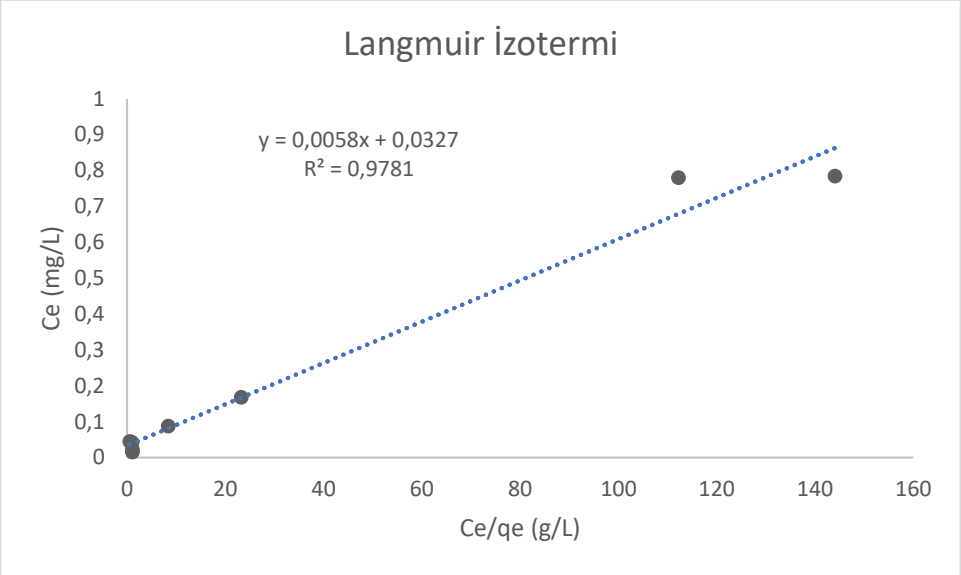
5.2.5. İzoterm Çalışmaları

Adsorpsiyon prosesini değerlendirmek ve tanımlamak amacıyla adsorpsiyon izotermlerinden yararlanılır. Adsorpsiyon izotermini açıklamak gerekirse, sabit sıcaklık ve pH seviyesinde, adsorban üzerine bağlanan madde miktarı (q_e, mg/g) ile çözeltide kalan madde konsantrasyonlarının (C_e, mg/L) arasındaki denge durumunu gösteren grafiklerdir. Bu izotermler, belirli bir sıcaklık ve pH değeri altında, adsorpsiyonun dengeli halini anlamamıza yardımcı olur. İzoterm eğrilerinin oluşması

için, bilinen miktardaki adsorban ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerin dengeye ulaşması gerekir [37].

Çalışmamızda, Freundlich, Langmuir ve D-R (Dubinin-Radushkevich) olmak üzere farklı izoterm modelleri incelenmiştir. Bu izoterm modelleri sayesinde, adsorbentin yüzey özellikleri ile adsorplayıcı ve adsorplanan madde arasındaki ilişki, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi gibi önemli özellikler belirlenmiştir. Bu modeller, adsorpsiyon prosesinin mekanizması hakkında daha fazla bilgi kazanmamıza yardımcı olmuştur.

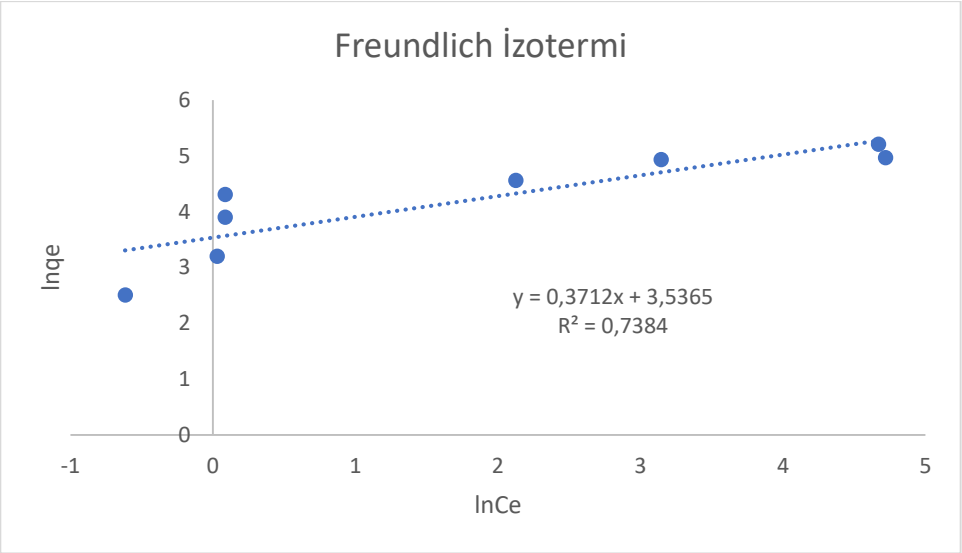
Sulf-poliHIPE üzerinde stronsiyum adsorpsiyonu ile ilgili Langmuir, Freundlich ve D-R izotermleri sırasıyla Şekil 5.11, 5.12 ve 5.13'de sunulmuştur. Tablo 5.7, 5.8 ve 5.9'de sırasıyla bulgulardan hesaplanan Langmuir, Freundlich ve D-R izotermleri sabitleri verilmiştir.



Şekil 5.11. Sr^{+2}'nin adsorpsiyonunda Langmuir izotermi.

Tablo 5.7. Sr^{+2} iyonu adsorpsiyonu için Langmuir izoterm sabitleri.

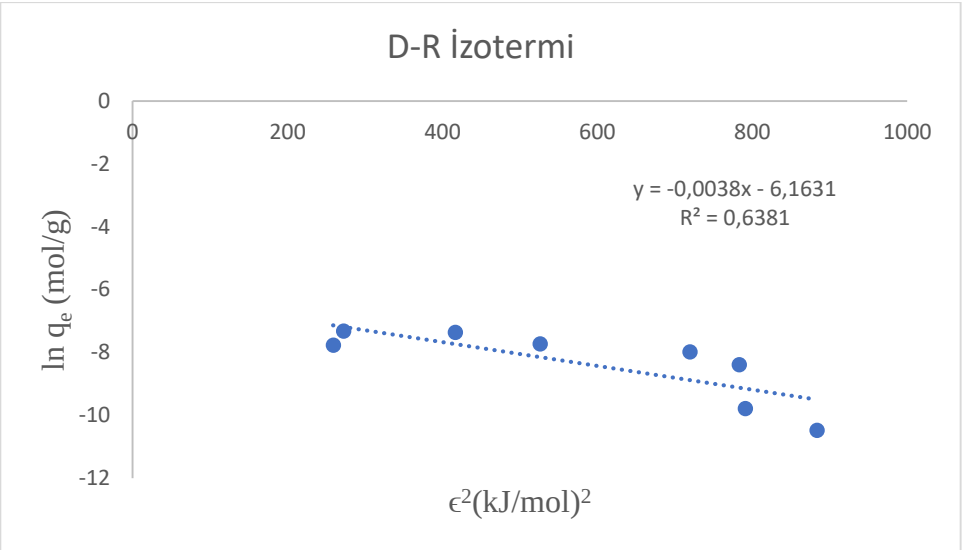
Langmuir İzoterm Sabitleri	
R^2	0,9781
q_m (mg/g)	172,414
K_L (L/g)	0,181



Şekil 5.12. Sr^{+2}'nin adsorpsiyonunda Freundlich izotermi.

Tablo 5.8. Sr^{+2} iyonu adsorpsiyonu için Freunlich izoterm sabitleri.

Freundlich İzoterm Sabitleri	
R^2	0,7384
n	2,69
K_F ((mg/g) (L/mg)$^{1/n}$)	34,35



Şekil 5.13. Sr^{+2}'nin adsorpsiyonunda D-R izotermi.

Tablo 5.9. Sr^{+2} iyonu adsorpsiyonu için D-R izoterm sabitleri.

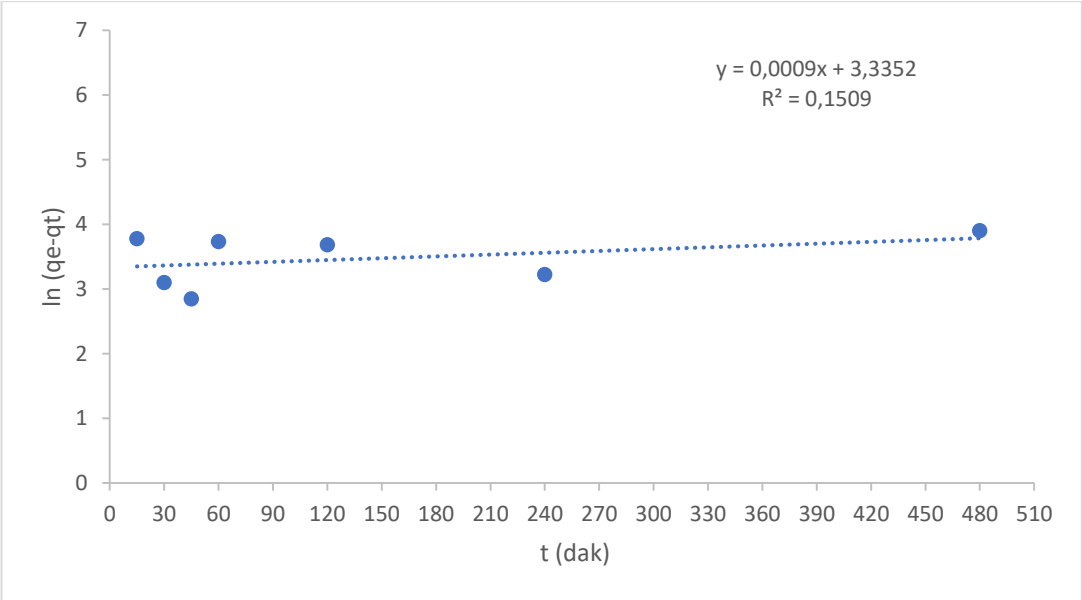
D-R İzoterm Sabitleri	
R^2	0,6381
E (kJ/mol)	11,4708
K_{DR} (mol^2/J^2)	0,0038
q_m (mol/g)	0,0021

Tablo 5.7, 5.8 ve 5.9'da verilen R^2 korelasyon değerlerine bakıldığında Sulf-poliHIPE adsorbanı kullanılarak gerçekleştirilen Sr^{+2} iyonu adsorpsiyonunun, Langmuir izoterm modeline (R^2 = 0,98) daha uyumlu olduğu görülmüştür.

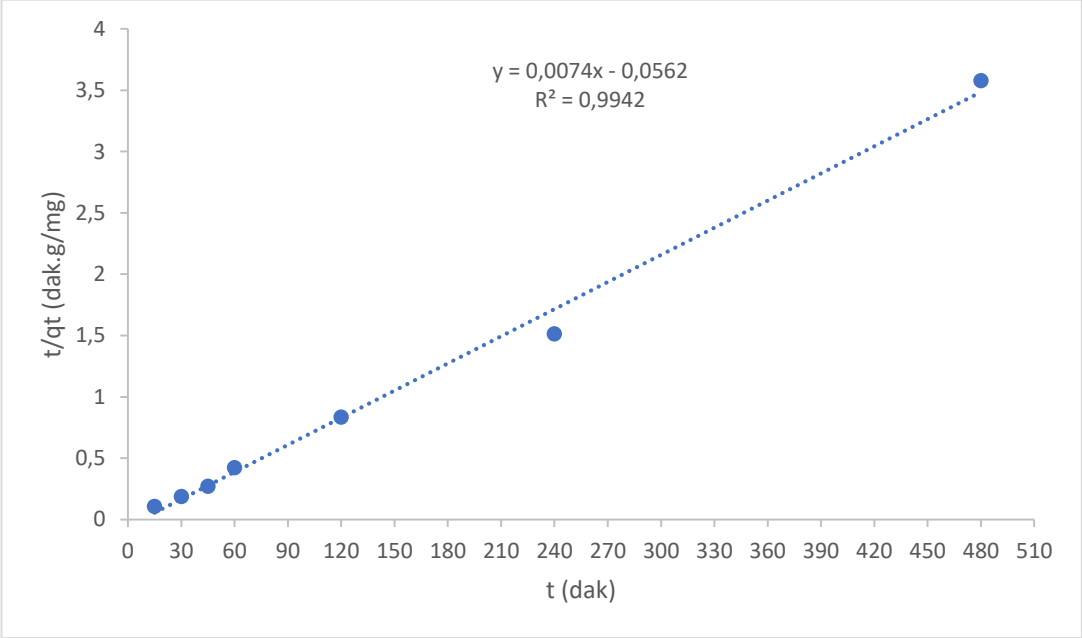
Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen bir yüzeyde ve tek bir tabaka halinde meydana geldiğini öngörür. Bunun yanı sıra Langmuir modeli, tüm aktif bölgelerin adsorplanacak moleküllere karşı aynı enerji seviyesine ve eşit ilgi düzeyine yani afiniteye sahip olduklarını kabul eder [34].

5.2.6. Kinetik Çalışmalar

Bu çalışma kapsamında, adsorpsiyonun hızını etkileyen aşamaları anlamak amacıyla temas süresi ve adsorpsiyon verilerinden yararlanarak adsorpsiyon kinetiği analiz edilmiştir. Adsorpsiyonun tanımlanmasında, genellikle yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece modelleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Adsorban olarak kullanılan Sulf-poliHIPE'nin, çizilen grafiklerdeki R^2 değerlerine bakılarak yalancı-birinci ve yalancı-ikinci derece kinetik modellerinin belirlenen parametrelere ne kadar uygun olduğu değerlendirilmiştir. Yalancı-birinci derece kinetik verileri için çizilen grafik Şekil 5.14'te yalancı-ikinci derece kinetik verileri için çizilen grafik Şekil 5.15'te gösterilmiştir. Kinetik formüllerinden hesaplanan sabitler Tablo 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.14. Yalancı birinci dereceden kinetik grafiği.



Şekil 5.15. Yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği.

Tablo 5.10. Kinetik sabitleri.

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli		
k_1 (1/dak)	q_e (mg/g)	R^2
0,0009	28,084	0,1509
Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli		
k_2 (g/mg.dak)	q_e (mg/g)	R^2
$9{,}7129 \times 10^{-3}$	135,135	0,9942

Sulf-poliHIPE'nin adsorban olarak kullanıldığı durumda çizilen grafiklerin R^2 değerlerine göre, yalancı birinci derece kinetik modelinin R^2 değeri 0,1509 iken, yalancı ikinci derece kinetik modelinin R^2 değeri 0,9942 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, yalancı ikinci derece kinetik modelinin R^2 değerinin yüksek olması nedeniyle kinetik modelin bu modele daha iyi uyduğu anlaşılmıştır. Liu ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan çalışmada bu modelde; hız sınırlayıcı basamağın, adsorban ile adsorplanan madde arasında değerlik elektron paylaşımı veya elektron değişimi yoluyla gerçekleşen bir kimyasal sorpsiyon olabileceğini söylemektedirler [64].

Sulf-poliHIPE ve diğer çeşitli adsorbanların izoterm ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri Tablo .11'de verilmiştir.

Tablo 5.11. Çeşitli adsorbanların izoterm ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri.

Adsorban Çeşidi	Ads. Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon İzotermi	Kinetik Model	Kaynaklar
Sulf-poliHIPE	183,75	Langmuir	Yalancı 2. D.	Bu çalışma
zeolit 4A	250,0	Freundlich	-	[6]
Manyetik klinoptilolit	83,3	Langmuir	-	
Klinoptilolit	84,0	Frundlich	-	
MBNK_3	43,85	Langmuir ve D-R	-	[37]
MMNK_3	54,94	Langmuir ve D-R	-	
Deniz kabuğu tozu	25,45	D-R	-	[65]
(Zr-Mn) oksit/PAN	21,37	-	-	[57]

TK-HAp	66,22	-	-	[66]
Organo-atapulgit	10,63	Langmuir	-	[47]
(Zr-Sb) oksit/PAN	43,67	Langmuir	-	[67]
Grafen oksit	23,83	-	-	[68]
MnO2-ZrO2 nanokompozit	9,34	-	-	[69]
Zeolit A	96,2	Langmuir	Yalancı 2. D.	[70]
Zeolit - MWCNT	107,5	Langmuir	Yalancı 2. D.	
KNiFC-klinoptilolit	70,4	Langmuir	Yalancı 2. D.	[71]
Manyetik zeolit kompoziti	89,1	D-R	Yalancı 2. D.	[72]
Kaolinit	39,7	Langmuir	Yalancı 2. D.	[73]

Tablo 5.11'den elde edilen verilere bakıldığında tez çalışmasında kullanılan Sulf-poliHIPE adsorbanının (Zeolit 4A dışında) diğer çalışmalardaki materyallere kıyasla daha verimli bir adsorban olduğu sonucu çıkarılmaktadır.

5.2.7. Geri Alım Denemeleri

Sulf-poliHIPE adsorbanından stronsiyumun geri alım denemeleri için yapılmış olan adsorpsiyon deneylerinde yüksek oranda stronsiyum içeren kalıntılar 60 ^{o}C etüvde kurutulmuş ve tartılmıştır. Geri alım işlemi sırasında 0,01 M HCl, 0,1 M HCl, 0,1 M EDTA, 1 M EDTA, 0.1 M HNO_3 çözeltileri ve saf su kullanılmıştır. Deney sonuçlarına göre alım yüzdeleri Tablo 5.12'de verilmiştir.

Tablo 5.12. Deneysel geri alım verileri (V=10 mL, T=25°C, süre=60 dak.)

Geri Alım Reaktifi	Geri Alım Verimi (Sr^{+2})
0,01 M HCl	% 2,78
0,1 M HCl	% 6,07
0,01 M HNO_3	% 4,36
0,1 M EDTA	% 37,80
1 M EDTA	% 100
Saf su	% 0,01

Yapılan geri alım deneyleri sonuçlarına bakıldığında en fazla geri alımın 1 M EDTA kullanıldığında, en az geri alımın ise saf su kullanıldığında gerçekleştiği görülmüştür. Adsorpsiyon yüksek pH'larda gerçekleştiği için geri alım denemeleri düşük pH'larda denenmiştir. EDTA belirli metal iyonlarına karşı seçicidir ve stronsiyum iyonlarıyla özellikle kompleksleşmesinden dolayı geri alım yüzdesi en iyi EDTA ile olmuştur. Bunun yanı sıra geri alım veriminin saf suda düşük olması adsorpsiyonun güçlü olduğu anlamına gelmektedir.

5.3. Deneysel Tasarım Yöntemi ile Stronsiyum Alım Denemeleri

Bu aşamada, Sulf-poliHIPE'nin Sr^{+2} iyonlarını adsorpsiyon koşullarının deneysel tasarım yöntemi (YYY) ile analiz edilmesi amaçlanmıştır. Stronsiyum tutma deneyleri, temel noktalarda bulunan üç bağımsız değişkenin incelenmesi ile yapılmıştır. Merkezi kompozit tasarıma göre incelenen değişkenlerin aralıkları ve seviyeleri aşağıdaki Tablo 5.13'te belirtilmiştir.

Tablo 5.13. Stronsiyumun Sulf-poliHIPE üzerine tutulumunda uygulanan bağımsız değişkenlerin aralıkları ve seviyeleri.

		Seviyeler				
Parametre	Parametre kodları	-2	-1	0	1	2
pH	X_1	5,32	6	7	8	8,58
Konsantrasyon (mg/L)	X_2	131,82	200	300	400	468,18
Sıcaklık (ºC)	X_3	18,18	25	35	45	51,82

Tablo 5.14'te, Merkezi Kompozit Tasarım modeli kullanılarak belirlenen 20 deneme koşulunu içeren bir matris ve elde edilen verim değerlerinin yüzdesi sunulmuştur.

Tablo 5.14. Sulf-poliHIPE kompoziti ile Sr^{+2} alım denemelerinde üç bağımsız değişken için merkezi kompozit tasarım modeli.

Std.	Sıra	Faktör -1= pH	Faktör -2= Kons. (mg/L)	Faktör -3= Sıc. (^{0}C)	Deneysel % Ads.	Deneysel mg/g	Öngörülen % Ads.	Öngörülen mg/g
8	1	8	400	45	76,200	152,385	74,522	148,382
20	2	7	300	35	94,000	141,020	94,523	141,805
12	3	7	468,18	35	61,500	143,900	61,927	148,353

13	4	7	300	18,18	95,100	142,660	92,881	139,863
15	5	7	300	35	92,300	138,505	94,523	141,805
19	6	7	300	35	97,100	145,700	94,523	141,805
18	7	7	300	35	98,800	148,250	94,523	141,805
16	8	7	300	35	93,000	139,500	94,523	141,805
9	9	5,32	300	35	94,700	142,025	94,308	140,977
17	10	7	300	35	92,100	138,095	94,523	141,805
11	11	7	131,82	35	99,800	65,800	100,327	62,752
5	12	6	200	45	99,800	99,860	98,811	100,483
4	13	8	400	25	81,400	162,760	81,714	161,143
3	14	6	400	25	77,200	154,330	78,521	154,743
7	15	6	400	45	73,100	146,200	71,878	143,112
1	16	6	200	25	99,900	99,900	100,903	102,909
10	17	8,68	300	35	94,800	142,170	96,147	144,623
6	18	8	200	45	99,800	99,825	97,805	98,419
14	19	7	300	51,82	81,900	122,890	85,074	127,093
2	20	8	200	25	99,900	99,880	100,447	101,974

5.3.1. % Adsorpsiyon Analiz Sonuçları

Optimal deney koşullarının saptanması ve yanıt yüzey grafiklerinin oluşturulması için kullanılan genel denklem Eşitlik 5.1'de bulunmaktadır. Bu denklemde, yi yanıt değişkenini, b_0 kesme terimini, b_1 lineer etkileri, b_{11} ikinci dereceden etkileri ve b_{12} ise incelenen parametreler arasındaki ikili etkileşimleri temsil etmektedir. Eşitlik 5.2'deki ikinci dereceden polinomal denklem temel alınmış, polimer üzerine Sr^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu pH, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi açıklanmıştır.

$$yi = b0 + \Sigma\, biXi + \Sigma\, biiXii\ 2 + \Sigma\, bijXiXj \qquad (5.1)$$

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \qquad (5.2)$$

$$y = 94,52 + 0,55X_1 - 11,42X_2 - 2,32X_3 + 0,25X_1^2 - 4,74X_2^2 - 1,96X_3^2 + 0,91X_1X_2 - 0,14X_1X_3 - 1,14X_2X_3$$

Bu aşamada, ikinci dereceden polinomal denklem temel alınarak, Sulf-poliHIPE kompoziti üzerindeki Sr^{+2} adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu çalışmada pH değeri,Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi analiz edilmiştir. Varyans analizi sonuçları Design Expert kullanılarak elde edilmiştir (Tablo 5.15). F değeri 36,52

olarak bulunmuş ve p değeri 0,0001'den küçük olduğu için model ve model terimlerinin %95 güven aralığında istatistiksel olarak anlamlı olduğu sonucuna varılmıştır (Tablo 5.16). Bunun yanı sıra, 'Uyum Eksikliği (Lack of Fit)' değerinin istatistiksel olarak anlamlı olmaması, deneysel verilerin modelle uyumlu olduğunu göstermektedir. Korelasyon ve ayarlı korelasyon katsayıları sırasıyla 0,9705 ve 0,9439 olarak elde edilmiştir. Bu da deneysel verilerdeki varyasyonun %97,05'inin bu model tarafından açıklanabileceğini göstermektedir. Ayrıca, öngörülen R^2 değeri ile ayarlı R^2 değeri arasındaki yakınlık, yeni verilerin de bu modelle açıklanabileceği sonucunu desteklemektedir. Tüm bu sonuçlara dayanarak, tasarımdaki boşlukların bu model kullanılarak tanımlanabileceği söylenebilir.

Tablo 5.15. Sr % ads. varyans analizi sonuçlarına ilişkin çizelge.

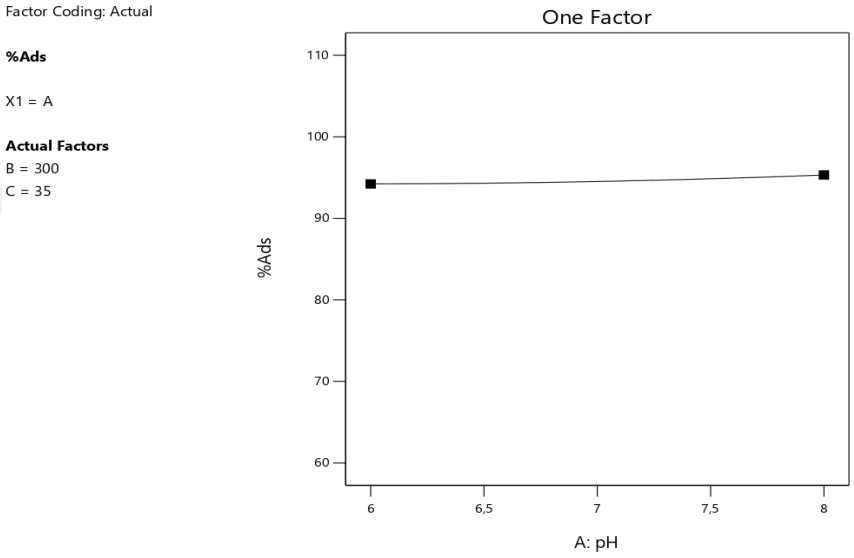
ANOVA					
	df	*SS*	*MS*	*F*	*F değeri önemliliği*
Regresyon	9	2241,07	249,01	36,52	< 0,0001
Artık değerler	10	68,18	6,82		
Uyum eksikliği	5	29,84	5,97	0,7785	0,6049
Saf hata	5	38,33	7,67		
Toplam	19	2309,25			
R^2 = 0,9705; Ayarlı R^2 = 0,9439; Öngörülen R^2=0,8779; Standart Hata=2,61					

Tablo 5.16. Regresyon analizine ait katsayılar ve P değerleri.

	Katsayılar	P-değeri
Kesişme	94,52	< 0,0001
X_1	0,55	0,4569
X_2	-11,42	< 0,0001
X_3	-2,32	0,0082
X_1 X_1	0,25	0,7248
X_2 X_2	-4,74	< 0,0001
X_3 X_3	-1,96	0,0172
X_1 X_2	0,91	0,3463
X_1 X_3	-0,14	0,8846
X_2 X_3	-1,14	0,2461

5.3.1.1. pH Etkisi

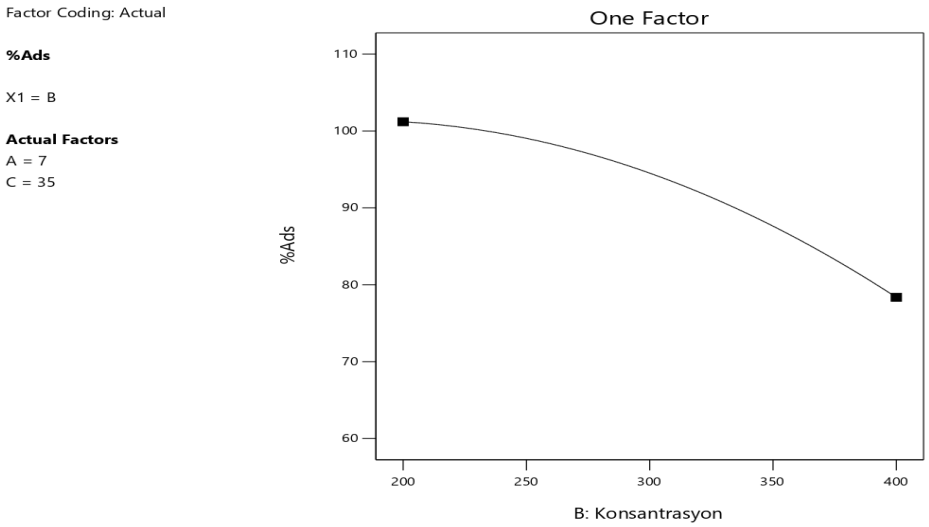
Sulf-poliHIPE kompoziti üzerindeki Sr^{+2} adsorpsiyon modeline göre, pH değerinin etkisi istatistiksel olarak anlamlı değildir ($p>0,05$). Aynı zamanda, Şekil 5.16'da pH'ın 6-8 aralığındaki değişiminin, verim üzerinde herhangi bir değişikliğe neden olmadığı gözlenmektedir.



Şekil 5.16. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda pH etkisi.

5.3.1.2. Stronsiyum Başlangıç Konsantrasyon Etkisi

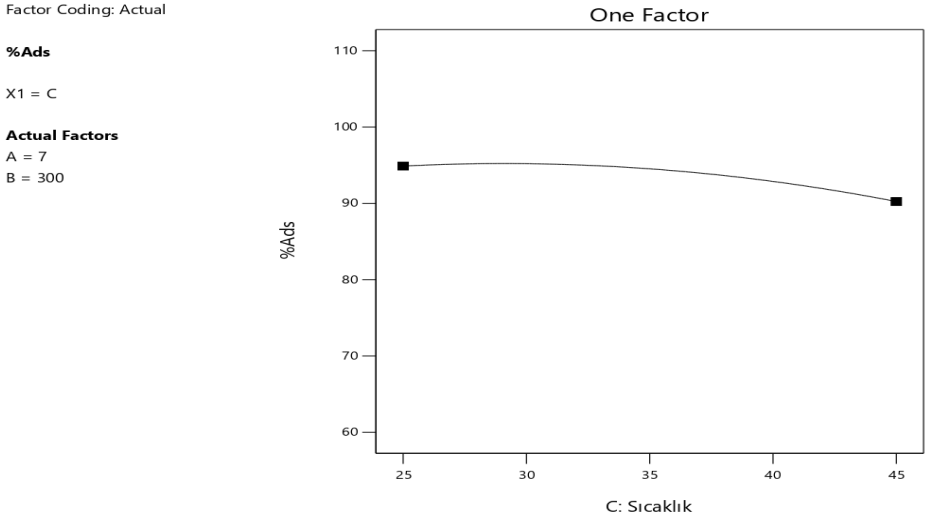
Regresyon analizi sonuçlarına göre, Sulf-poliHIPE kompoziti üzerindeki Sr^{+2} adsorpsiyonu, Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonunun etkisi açısından önemli bulunmuştur ($P<0.05$). Başlangıç konsantrasyonunun katsayısı (-11,42) sıfırdan küçük olduğundan, stronsiyumun başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerinde kümülatif bir negatif etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, Şekil 5.17'de Sulf-poliHIPE kompoziti üzerindeki Sr^{+2} adsorpsiyonunun, 200-400 mg/L aralığındaki konsantrasyon artışıyla azaldığı gözlemlenmektedir. Maksimum adsorpsiyonun 200 mg/L stronsiyum başlangıç konsantrasyonunda meydana geldiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.17. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu etkisi.

5.3.1.3. Sıcaklığın Etkisi

Regresyon analizi sonuçlarına göre, sıcaklığın Sulf-poliHIPE kompoziti üzerindeki Sr^{+2} adsorpsiyonu üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır ($P<0.05$). Sıcaklığa ait katsayının (-2,32) sıfırdan küçük olması, sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde kümülatif bir negatif etkisi olduğunu işaret etmektedir. Şekil 5.18'de, sıcaklığın % stronsiyum adsorpsiyon verimine olan etkisi grafiksel olarak gösterilmiştir. 25-45 ^{o}C aralığında, Sulf-poliHIPE üzerindeki Sr^{+2} adsorpsiyonunun sıcaklık artışıyla azaldığı gözlenmektedir. Grafikten, maksimum adsorpsiyonun 25 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır.



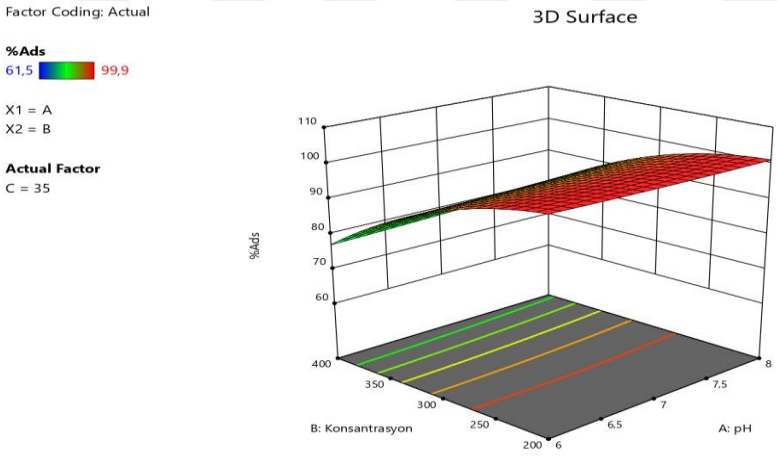
Şekil 5.18. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi.

5.3.1.4. İkili Etkileşimler

Sulf-poliHIPE kompozit üzerinde Sr^{+2} adsorpsiyonunu etkileyen bağımsız değişkenler arasındaki ikili etkileşimler özel olarak incelenmiş ve bu etkileşimlere ilişkin 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur.

pH ve Sr^{+2} Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

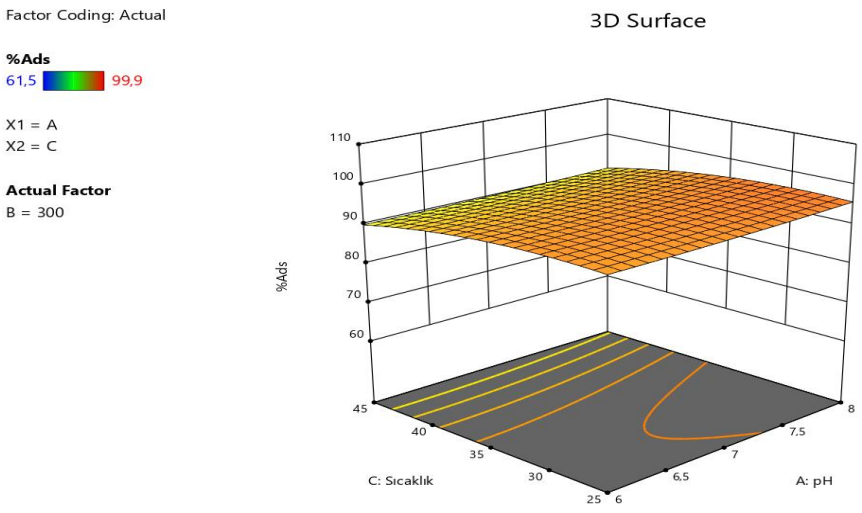
Başlangıç Sr^{+2} konsantrasyonu ile pH arasındaki ikili etkileşime ait katsayının sıfırdan büyük olması (0,9125), bu ikili etkileşimin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir. Şekil 5.19'deki pH ve başlangıç Sr^{+2} konsantrasyonuna bağlı yüzey grafiğine göre, maksimum Sr^{+2} adsorpsiyon verimi, pH = 6-8 aralığında ve 200-250 mg/L Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonunda elde edildiği görülmektedir. 250 mg/L konsantrasyondan sonra % adsorpsiyon değerinin belirgin bir şekilde azaldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5.19. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunun pH ve Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonuna bağlı değişimini gösteren yüzey grafiği.

pH ve Sıcaklık Etkisi

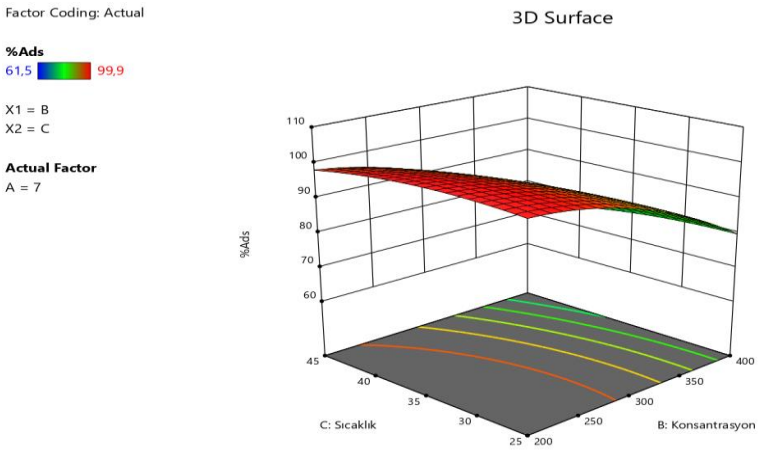
pH ile sıcaklık arasındaki ikili etkileşime ait katsayının sıfırdan küçük olması (-0,1375), bu ikili etkileşimin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin negatif olduğunu göstermektedir. Bu etkileşimin şiddeti zayıftır. Şekil 5.20'deki pH ve sıcaklığa bağlı yüzey grafiğine göre, maksimum Sr^{+2} adsorpsiyon verimi, pH = 7,5-8 aralığında ve 25-30 ^{o}C sıcaklıkta elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.20. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonunun pH ve sıcaklığa bağlı değişimini gösteren yüzey grafiği.

Sıcaklık ve Sr^{+2} Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Sıcaklık ile Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonu arasındaki ikili etkileşime ait katsayının sıfırdan küçük olması (-1,14), bu ikili etkileşimin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin negatif olduğunu göstermektedir. Bu etkileşimin şiddeti büyüktür. Şekil 5.21'deki sıcaklık ve Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonuna bağlı yüzey grafiğine göre, maksimum Sr^{+2} adsorpsiyon verimi, 25-45 ^{o}C sıcaklık ve 200-250 mg/L Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonu aralığında elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.21. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunun sıcaklık ve Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonuna bağlı değişimini gösteren yüzey grafiği.

5.3.2. Kapasite Analiz Sonuçları

Optimal deney koşullarının belirlenmesi ve cevap yüzey grafiklerinin oluşturulması için kullanılan genel denklem Eşitlik 5.1'de bulunmaktadır. Bu denklemde, y_i yanıt değişkenini, b_0 kesme terimini, b_1 lineer etkileri, b_{11} ikinci dereceden etkileri ve b_{12} ise incelenen parametreler arasındaki ikili etkileşimleri temsil etmektedir. Eşitlik 5.2'deki ikinci dereceden polinomal denklem temel alınarak, polimer üzerine Sr^{+2} iyonlarının kapasitesine pH, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi açıklanmıştır.

$$yi= b0+ \Sigma biXi+ \Sigma biiXii\ 2\ + \Sigma bijXiXj \quad (5.1)$$

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (5.2)$$

$$y= 141{,}80 + 1{,}08X_1 + 25{,}45X_2 – 3{,}80X_3 + 0{,}35X_1^2 – 12{,}82X_2^2 – 2{,}94X_3^2 + 1{,}83\ X_1X_2 – 0{,}28X_1X_3 – 2{,}30X_2X_3$$

İkinci dereceden polinomal denklem temel alınarak, Sulf-poliHIPE kompoziti üzerindeki Sr^{+2} adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu çalışmada pH değeri, Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi analiz edilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına Design Expert kullanılarak ulaşılmıştır (Tablo 5.17). F değeri 66,62 olarak bulunmuş ve p değeri 0,0001'den küçük olduğu için model ve model terimlerinin %95 güven aralığında istatistiksel olarak anlamlı olduğu sonucuna varılmıştır (Tablo 5.18). Bunun yanı sıra, 'Uyum Eksikliği (Lack of Fit)' değerinin istatistiksel olarak anlamlı olmaması, deneysel verilerin modelle uyumlu olduğunu göstermektedir. Korelasyon ve ayarlı korelasyon katsayıları sırasıyla 0,9836 ve 0,9688 olarak elde edilmiştir. Bu da deneysel verilerdeki varyasyonun %98,36'inin bu model tarafından açıklanabileceğini göstermektedir. Ayrıca, öngörülen R^2 değeri ile ayarlı R^2 değeri arasındaki yakınlık, yeni verilerin de bu modelle açıklanabileceği sonucunu desteklemektedir. Tüm bu sonuçlara dayanarak, tasarımdaki boşlukların bu model kullanılarak tanımlanabileceği söylenebilir.

Tablo 5.17. Sr^{+2} alım kapasitesi varyans analizi sonuçları.

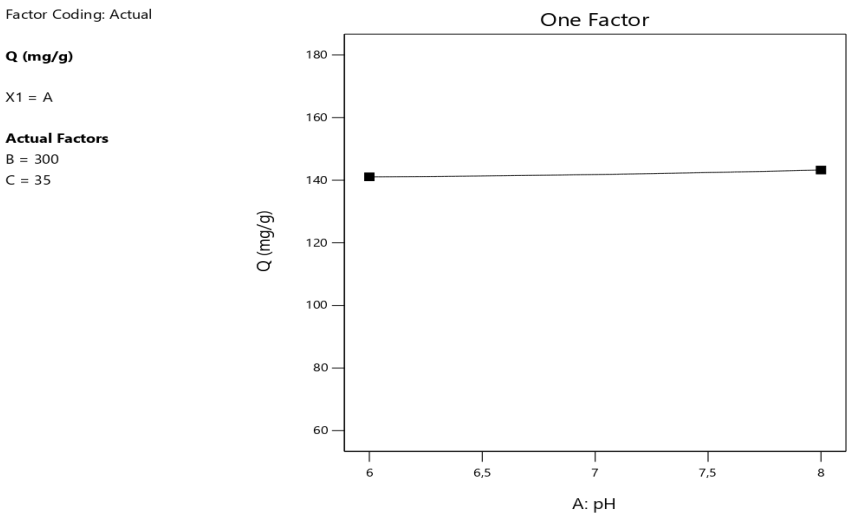
ANOVA					
	df	*SS*	*MS*	*F*	*F değeri önemliliği*
Regresyon	9	11582,29	1286,92	66,62	< 0,0001
Artık değerler	10	193,16	19,32		
Uyum eksikliği	5	105,88	21,18	1,21	0,4187
Saf hata	5	87,28	17,46		
Toplam	19	11775,45			
R^2 = 0,9836; Ayarlı R^2 = 0,9688; Öngörülen R^2=0,9210; Standart Hata=4,40					

Tablo 5.18. Regresyon analizine ait katsayılar ve P değerleri.

	Katsayılar	P-değeri
Kesişme	141,80	< 0,0001
X_1	1,08	0,3835
X_2	25,45	< 0,0001
X_3	-3,80	0,0096
X_1 X_1	0,35	0,7674
X_2 X_2	-12,82	< 0,0001
X_3 X_3	-2,94	0,0292
X_1 X_2	1,83	0,2653
X_1 X_3	-0,28	0,8594
X_2 X_3	-2,30	0,1694

5.3.2.1. pH Etkisi

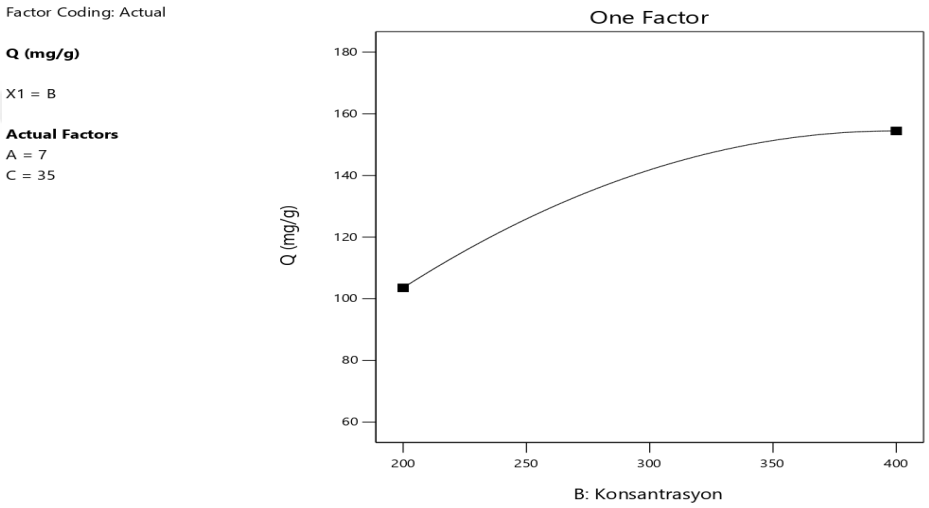
Sulf-poliHIPE kompoziti üzerindeki Sr^{+2} adsorpsiyon modeline göre, pH değerinin etkisi istatistiksel olarak anlamlı değildir ($p>0,05$). Aynı zamanda, Şekil 5.22'de pH'ın 6-8 aralığındaki değişiminin, verim üzerinde herhangi bir değişikliğe neden olmadığı gözlenmektedir.



Şekil 5.22. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda pH etkisi.

5.3.2.2. Stronsiyum Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

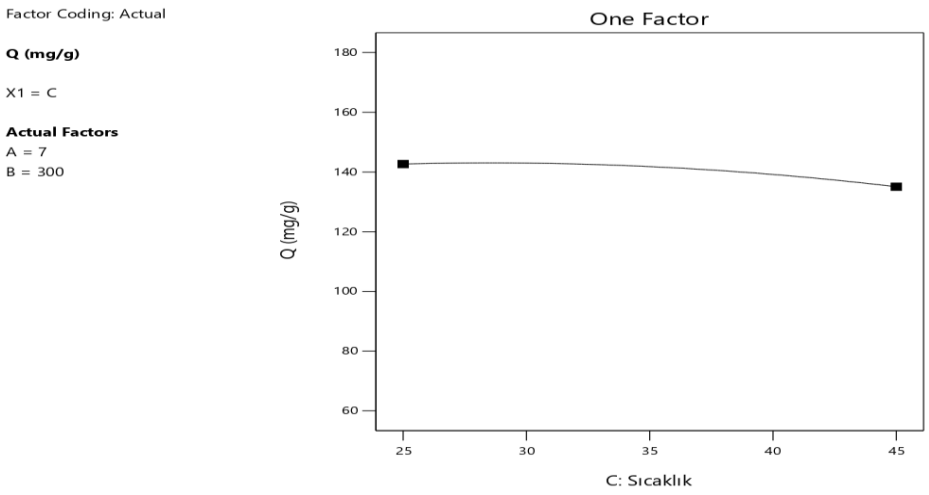
Regresyon analizi sonuçlarına göre, Sulf-poliHIPE kompoziti üzerindeki Sr^{+2} tutulumu, Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonunun etkisi açısından önemli bulunmuştur ($P<0.05$). Başlangıç konsantrasyonunun katsayısı (25,45) sıfırdan büyük olduğundan, stronsiyumun başlangıç konsantrasyonunun, tutulan Sr^{+2} miktarı üzerinde kümülatif bir pozitif etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, Şekil 5.23'te Sulf-poliHIPE kompoziti üzerindeki Sr^{+2} kapasitesinin, 200-400 mg/L aralığındaki konsantrasyon artışıyla belirgin bir şekilde arttığı gözlemlenmektedir. Maksimum Sr^{+2} tutulumunun 400 mg/L stronsiyum başlangıç konsantrasyonunda meydana geldiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.23. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu etkisi.

5.3.2.3. Sıcaklığın Etkisi

Regresyon analizi sonuçlarına göre, sıcaklığın Sulf-poliHIPE kompoziti üzerindeki Sr^{+2} tutulumu üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır ($P<0.05$). Sıcaklığa ait katsayının (-3,80) sıfırdan küçük olması, sıcaklığın Sr^{+2} kapasitesi üzerinde kümülatif bir negatif etkisi olduğunu işaret etmektedir. Şekil 5.24'te, sıcaklığın stronsiyum mg/g verimine olan etkisi grafiksel olarak gösterilmiştir. 25-45 ^{o}C aralığında, Sulf-poliHIPE üzerindeki Sr^{+2} tutulumunun sıcaklık artışıyla azaldığı gözlenmektedir. Grafikten, maksimum kapasitenin 25 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır.



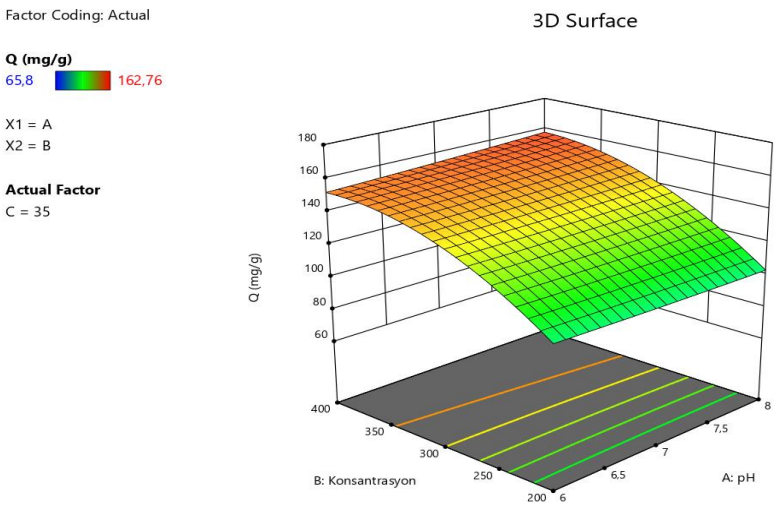
Şekil 5.24. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} kapasitesinde sıcaklık etkisi.

5.3.2.4. İkili Etkileşimler

Sulf-poliHIPE kompozit küreleri üzerinde Sr^{+2} adsorpsiyonunu etkileyen bağımsız değişkenler arasındaki ikili etkileşimler özel olarak incelenmiş ve bu etkileşimlere ait 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri verilmiştir.

pH ve Sr^{+2} Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

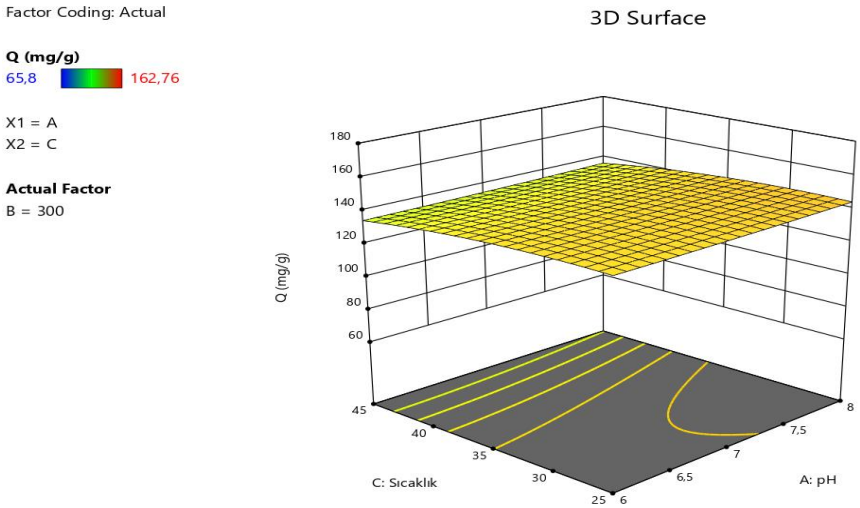
Başlangıç Sr^{+2} konsantrasyonu ile pH arasındaki ikili etkileşime ait katsayının sıfırdan büyük olması (1,83), bu ikili etkileşimin stronsiyum tutulumu üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir. Bu etkileşimin şiddeti yüksektir. Şekil 5.25'teki pH ve başlangıç Sr^{+2} konsantrasyonuna bağlı yüzey grafiğine göre, maksimum Sr^{+2} mg/g değeri pH = 7,5-8 aralığında görülmektedir. Stronsiyum konsantrasyonunun 200 mg/L'den 350 mg/L'ye artışıyla polimer üzerinde Sr^{+2} kütle miktarının artışı hızlı bir şekilde gerçekleşirken, 350-400 mg/L konsantrasyon aralığın kapasitenin yavaşça dolmaya başladığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5.25. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} kapasitesinin pH ve Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonuna bağlı değişimini gösteren yüzey grafiği.

pH ve Sıcaklık Etkisi

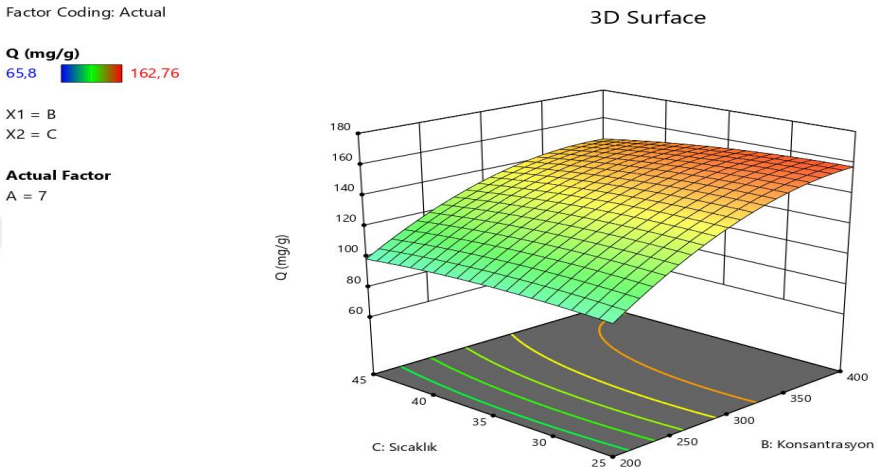
pH ile sıcaklık arasındaki ikili etkileşime ait katsayının sıfırdan küçük olması (-0,2825), bu ikili etkileşimin stronsiyum tutulumu üzerine kümülatif etkisinin negatif olduğunu göstermektedir. Bu etkileşiminin şiddeti düşüktür. Şekil 5.26'daki pH ve sıcaklığa bağlı yüzey grafiğine göre, maksimum Sr^{+2} kapasitesinin verimi pH = 7,5-8 aralığında ve 25-30 ^{o}C sıcaklıkta elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.26. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} kapasitesinin pH ve sıcaklığa bağlı değişimini gösteren yüzey grafiği.

Sıcaklık ve Sr^{+2} Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Sıcaklık ile Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonu arasındaki ikili etkileşime ait katsayının sıfırdan küçük olması (-2,30), bu ikili etkileşimin stronsiyum tutulumu üzerine kümülatif etkisinin negatif olduğunu göstermektedir. Bu etkileşimin şiddeti yüksektir. Şekil 5.27'deki sıcaklık ve Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonuna bağlı yüzey grafiğine göre, maksimum Sr^{+2} kapasitesinin, 25-30 ^{o}C sıcaklık aralığı ve 400 mg/L Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonunda elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.27. Sulf-poliHIPE kompozit üzerine Sr^{+2} kapasitesinin sıcaklık ve Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonuna bağlı değişimini gösteren yüzey grafiği.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, Yalova Üniversitesi Müh. Fak. Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden temin edilen sülfolanmış poliHIPE (stiren-co-divinilbenzen)/nanokil kompozit (Sulf-poliHIPE) adsorbanı kullanılarak sulu çözeltiden Sr^{+2} giderimi araştırılmıştır. FTIR, SEM/EDS analizleri ile adsorbanın karakterizasyonları yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları kesikli yöntem ile gerçekleştirilmiş, etki eden parametreler incelenmiştir. İlaveten deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır. Adsorpsiyona etki eden parametreler, merkezi kompozit tasarımı uygulanarak elde edilmiştir. RSM modellemesinde, pH, başlangıç Sr^{+2} konsantrasyonu ve sıcaklık olmak üzere üç bağımsız değişken belirlenmiştir.

Çalışmada elde edilen sonuçlar, önerilerle birlikte özet olarak aşağıda verilmiştir:

- Adsorbanların yapısında bulunan bağlar FT-IR analizlerinde tespit edilmiştir. Stiren+DVB ile stiren+DVB+nanokil'de 2900 cm^{-1} bandında alifatik C-H bağları, 1300 cm^{-1} ile 1400 cm^{-1} bandında aromatik C=C çift bağları görülmektedir. Stiren+DVB+nanokilde 1000-1100 cm^{-1}'de Si-O-Si bağları saptanmıştır. Sulf-poliHIPE'de kükürtlere ilişkin 990 cm^{-1} ile 1010 cm^{-1}'de S=O simetrik gerilme titreşimleri, 1150 cm^{-1}'de S=O asimetrik gerilme titreşimleri tespit edilmiştir.
  Sulf-poliHIPE üzerine Sr adsorplanmasıyla 1400 cm^{-1}'de geniş bir pik meydana geldiği, 2800 cm^{-1}'de C-H bağ piki görülmektedir. 1500 cm^{-1} bandında C=C çift bağ pikinin Sulf-poliHIPE'ye Sr eklenmesiyle az miktarda genişlediği fark edilmiştir.

- Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi (EDS) analizleri gerçekleştirilmiş, Sulf-poliHIPE adsorbanının bol gözenek, kovuklar ve kükürt içeren bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra adsorbanda kükürt miktarı arttıkça adsorplanan stronsiyum miktarında da artış olmuştur.

- Kesikli adsorpsiyon deneylerinde başlangıç pH'ı, temas süresi ve Sr^{+2} konsantrasyon değişkenlerinin adsorpsiyona etkileri araştırılmıştır. Konsantrasyonun; 50 mg/L ve 100 mg/L olduğunda adsorpsiyon veriminin pH 6-8 aralığında yüksek olduğu görülmüştür. Konsantrasyon etkisinde 25-300 mg/L konsantrasyona kadar yüksek verim görüldüğü, bu değerden sonra adsorpsiyon verimin azaldığı gözlemlenmiştir. Temas süresi parametresi incelendiğinde 45 dakikada maksimum alım verimine ulaşıldığı görülmüştür.

- Merkezi kompozit tasarımında elde edilen sonuçlara göre, Sulf-poliHIPE adsorbanı için en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin pH 8, 25 °C ve 400 mg/L Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonu koşulunda olduğu anlaşılmıştır. Bunun yanı sıra nanokil, stiren+DVB ve stiren+DVB+nanokil kompozitlerinin; pH 7, 25 °C ve 300 mg/L Sr^{+2} başlangıç konsantrasyonu koşulunda adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 29,15 mg/g, 18,35 mg/g ve 19,3 mg/g olarak bulunmuştur.

- Sulf-poliHIPE adsorbanın Sr kapasitesi 183,75 mg/g bulunmuştur.

- Adsorpsiyon Langmuir, Freundlich, ve D-R olmak üzere farklı izoterm modelleri ile incelenmiştir. Langmuir, Freundlich, ve D-R izotermleri için R^2 değerleri sırasıyla; 0,9781; 0,7384 ve 0,6381 olarak bulunmuştur. Bu da bize adsorpsiyonun, Langmuir izoterm modeline daha uyumlu olduğunu göstermiştir. D-R izoterminde E değeri 11,4708 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu sonuç adsorpsiyon prosesinin iyon değişimi ile karakterize edilebileceğini göstermektedir.

- Adsorpsiyon kinetiğine göre yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modellerinin belirlenen verilerle ne kadar uygun olduğu değerlendirilmiştir. Kinetik modelleri için elde edilen R^2 değerleri; yalancı birinci derece için 0,1509 ve yalancı ikinci derece için 0,9942'dir. Bu sonuçlar işlemin, yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğunu göstermektedir.

- Geri alım denemelerinin sonuçları incelendiğinde, en yüksek geri alım oranının 1 M EDTA, en düşük geri alım oranının ise saf su kullanıldığında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. EDTA, stronsiyum iyonlarıyla daha spesifik ve güçlü bir kompleks oluşturarak hidroklorik asit ve nitrik asitten farklı şekilde davranır. EDTA'nın özelleşmiş kompleksleşme yeteneği, stronsiyumun geri alınması için daha etkili bir ajan olmasını sağlar.

PoliHIPE'ler boşluk ve poroziteye sahiptir. Bu özellikler materyalin genellikle düşük yoğunlukta olmasına imkan sunar. Bu da poliHIPE'leri belirli uygulamalarda hafif malzeme arayışında olan kişiler veya endüstriler için tercih edilmesini sağlayabilir. Bu polimerler ile boya giderimi ve Hg^{+2}, Cd^{+2}, Pb^{+2}, Co^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Cr^{+3} gibi ağır metallerin uzaklaştırılması alanında çalışılmıştır; ancak radyoizotopların uzaklaştırılmasında yapılan bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu tez çalışmasında, poliHIPE'lerin radyoizotopların tutulmasındaki davranışını araştırmak için kararlı izotop olan stronsiyumun adsorpsiyonunu incelenmiştir.

Araştırma sonucunda, sülfolanmış poliHIPE kompozit malzemenin sulu ortamlardan stronsiyum iyonlarını başarılı bir şekilde uzaklaştırmak için etkili bir adsorban olduğu belirlenmiştir. Geri alım kapasitesinin EDTA gibi kompleksleştiricilerde yüksek olması, adsorbanın yeniden kullanılabilirliği sağladığından ekonomik avantaj sunmaktadır. Bu adsorbanın nükleer santral kazalarından yayılan radyoaktif kirliliğin, özellikle ^{90}Sr radyoizotopunun neden olduğu zararları minimuma indirerek, radyoaktivitenin canlı metabolizması ve doğal çevre üzerindeki olumsuz etkilerinin önüne geçilmesinde alternatif bir adsorban olarak kullanılması önerilebilir. Bunun yanı sıra U ve Cs gibi çeşitli radyonüklitlerin adsorpsiyon davranışlarının ayrı bir araştırma konusu olarak incelenebileceği düşünülebilir.

KAYNAKLAR

[1]. Kaya, İ,S. (2012). Nükleer enerji dünyasında çevre ve insan, *Abant İzzet Baysal Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 1(24), 71-90.

[2]. Piechowicz, M., Chiarizia, R., Skanthakumar, S., Rowan, S.J., Söderholm, L. (2020). Leveraging actinide hydrolysis chemistry for targeted Th and u separations using amidoxime-functionalized poly(HIPE)s. Chemphyschem, 21, 1157–1165. https://doi.org/10.1002/cphc.202000155

[3]. Çelik, İ. (2015). Nükleer Enerji: Türkiye ve Dünya Ölçeğinde Bir Değerlendirme . Yeni Fikir Dergisi, 7 (15) , 55-68. Erişim adresi https://dergipark.org.tr/tr/pub/yenifikirjournal/issue/61748/923119

[4]. Enerji atlası- nükleer enerji santralleri. (2023, Eylül). Erişim adresi https://www.enerjiatlasi.com/nukleer/

[5]. Nostar, E. (2010). *Sıvı nükleer atıklardan baryum ve stronsiyumun uzaklaştırılmasında hidrate seryum dioksitin kullanılabilirliğinin incelenmesi,* Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nükleer Bilimler Ana Bilim Dalı, İzmir.

[6]. Murat, A. (2022). *Doğal, sentetik ve manyetik zeolitler İle sulu çözeltilerden stronsiyum ve sezyumun adsorpsiyonu,* Ankara Universitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Medikal Fizik Anabilim Dalı, Ankara.

[7]. Türkiye Bilimler Akademisi. (2019). *TÜBA-nükleer enerji raporu.* Erişim adresi https://www.tuba.gov.tr/files/yayinlar/raporlar/T%C3%9CBA%20N%C3%BCkleer%20Enerji%20Raporu.pdf

[8]. Nükleer Enerjinin Temel Prensipleri (2023, Ocak).
Erişim adresi https://www.tenmak.gov.tr/2016-06-09-00-43-55/135-gunumuzde-nukleer-enerji-rapor/838-bolum-02-nukleer-enerjinin-temel-prensipleri.html

[9]. Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu. (2022). *Günümüzde nükleer enerji raporu.* Erişim adresi https://www.tenmak.gov.tr/2016-06-09-00-43-55/135-gunumuzde-nukleer-enerji-rapor/836-bolum-04-radyoaktif-atik-yonetimi

[10]. Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı, (2009). Radyoaktif Atıkların Sınıflandırılması, IAEA Güvenlik Standartları Serisi No. GSG-1, IAEA, Viyana.

[11]. Haynes, WM (Ed.). (2014). *CRC kimya ve fizik el kitabı*.

[12]. Singerling, S. (2020). Strontium. U.S. Geological Survey 2017 Minerals Yearbook.

[13]. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü. (2023) Erişim adresi https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/stronsiyum

[14]. Bodansky, D. (2007). *Nükleer enerji: ilkeler, uygulamalar ve beklentiler* . Springer Bilim ve İşletme Medyası.

[15]. Karabayır, E. (2019). *Melamin ve stiren bazlı ağyapı kullanılarak sıvı nükleer atıklardan sezyum ve stronsiyumun gideriminin incelenmesi.* Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Sakarya.

[16]. Korea Atomic Energy Research Institue. (2023) Erişim adresi https://atom.kaeri.re.kr/nuchart/

[17]. Murray, R. ve Holbert, KE (2014). *Nükleer enerji: Nükleer süreçlerin kavramlarına, sistemlerine ve uygulamalarına giriş* . Elsevier.

[18]. Alver, Ş. (2018). *^{235}U, ^{238}U,^{237}Np ve ^{239}Pu çekirdeklerinin (α,f) tesir kesitlerinin seviye yoğunluk parametresine bağlılığının incelenmesi.* Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Ankara.

[19]. Chen, L., Yan, R., Kang, XZ. et al.(2021). Study on the production characteristics of ^{131}I and ^{90}Sr isotopes in a molten salt reactor. *Nuclear Science and Techniques*, 32(33), 1-9.

[20]. Keesari, T., Sabarathinam, C., Sinha, U.K., Thilagavathi P., Kamaraj, P. (2022). Fate and transport of strontium in groundwater from a layered sedimentary aquifer system, 307(4).

[21]. Bilgiç, Ö.D. (2013) *Akrilik asit fonksiyonel grupları içeren çapraz bağlı kopolimer kullanarak sulu çözeltilerden Sr(II) uzaklaştırılması,* İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, İzmir.

[22]. Kandwal, P. (2012). *Studies on the separation of Cesium and Strontium from acidic solutions using liquid membranes*, Doktora Tezi. Bhabha Atomic Research Centre- Homi Bhabha National Institute, Mumbai.

[23]. Cameron, N. R. (2005). High Internal Phase Emulsion Templating as a Route to Well-defined Porous Polymers. Polymer, 46(5), 1439–1449.

[24]. Silverstein, M. S. (2014). Emulsion-Templated Porous Polymers: A Retrospective Perspective. Polymer, 55, 304-320.

[25]. Silverstein, M. S. (2014). PolyHIPEs: Recent Advances in Emulsion-Templated Porous Polymers. Progress in Polymer Science, 39, 199-234.

[26]. Silverstein, M. S. (2017). Emulsion-Templated Polymers: Contemporary Contemplations. Polymer, 126, 261-282.

[27]. Menner, A. ve Bismarck, A. (2006), New evidence for the mechanism of the pore formation in high internal phase emulsions or why polyHIPEs have an interconnected pore network structure, Macromolecular Symppsia, 242(1), 19–24.

[28]. Ünnü, V. Ş. (2018). *PoliHIPE-destekli rutenyum katalizörlerinin sentezi ve katalitik uygulamaları.* Kırıkklale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Kırıkkale.

[29]. Sarıkaya Y. (2017), *Fizikokimya*, 12. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, S:633

[30]. Bahjat, N.S. (2018). *Polianilin/Hindistan cevizi kabuğu bazlı adsorbanların hazorlanması, karakterizasyonu ve metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunda kullanımı,* Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.

[31]. Kayacan S. (2007). *Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

[32]. Şenyuva, E.A. (2013). *Nanogözenekli kompozitler ile sudan krom (IV) iyonunun uzaklaştırılması,* TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı, Anlara.

[33]. Okumuş, Z. Ç., Doğan, T. H. (2019). Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 561-570.

[34]. Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society, 40, 1361–1403.

[35]. Karakuş, B .H. (2016). *Manyetik bifonksiyonel nano kompozitlerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve uygulamaları.* İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Fizik Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

[36]. Giechaskiel, B. ve Clairotte, M. (2021). Araç Egzoz Emisyonlarının Ölçümleri için Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi: Bir İnceleme. Uygulamalı Bilimler, 11 (16), 7416. https://doi.org/10.3390/app11167416

[37]. Prıll, B. (2021). *Sulardan stronsiyum giderimi için yeni tip nanobiyokompozitlerin geliştirilmesi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi.* Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.

[38]. Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü (2023 Ocak) Erişim adresi http://nukbilimler.ankara.edu.tr/elektron-mikroskobu/

[39]. Kurt, Ö. (2018). *Grafen oksit ve nanoselüloz katkılı kitosan esaslı polimer membranların geliştirilmesi ve atık su arıtımında kullanılması,* Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

[40]. Eren, İ. (2004). *Patateslerin osmotik dehidrasyonunun "response surface" metodu kullanılarak optimizasyonu*. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.

[41]. Montgomery, DC (2017). *Deney tasarımı ve analizi* . John wiley ve oğulları.

[42]. Ergül, E. U., Gezegin, C., Yıldız, A., Yanıt yüzey yöntemi ve genetik algoritma kullanılarak transformatör sargı en sıcak nokta sıcaklığının modellenmesi ve optimizasyonu, *DÜMF Mühendislik Dergisi* 10:2 (2019) : 467-480.

[43]. İnan, S. (2004). *Stronsiyum Adsorpsiyınu İçin Hidrate Zirkonyum Dioksit Tozlarının Hazırlanması.* Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir.

[44]. Kaplan, U. (2008). *Sıvı nükleer atıklardan stronsiyumun uzaklaştırılmasında hidrolizlenmiş poliakrilonitril fiberin kullanılabilirliğinin incelenmesi,* Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir, 2008.

[45]. Acar, M. B. (2012*). Aktif karbon katkılı zirkonyum-silisyum karışık oksit jel kürecikleri ile stronsiyum adsorpsiyonunun merkezi kompozit tasarım yöntemi kullanılarak incelenmesi.* Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir.

[46]. Ölçücü, T. (2013). *Stronsiyumun modifiye edilmiş diatomite toprağı üzerindeki adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi*. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Manisa.

[47]. Kaygun, A. K. (2013). *Sezyum ve stronsiyum adsorpsiyonunda ham ve organik modifiye edilmiş atapulgitin kullanılması*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir.

[48]. Cegłowski, M., Gierczyk, B., Frankowski, M.,Popenda, L. (2018). A new low-cost polymeric adsorbents with polyamine chelating groups for efficient removal of heavy metal ions from water solutions. *Reactive and Functional Polymers.* 131. 64-74. 10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.006.

[49]. Hassan, S., Kamel, A., Youssef, M., Aboterika, A., Awwad, N. (2020). Removal of barium and strontium from wastewater and radioactive wastes using a green bioadsorbent, Salvadora persica (Miswak). *Desalination And Water Treatment.* 192. 306-314. 10.5004/dwt.2020.25774.

[50]. Soydemir, G. (2009). *PolyHIPE ile sudan BTEX gideriminin araştırılması*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.

[51]. Garg, G., Chauhan, G.S. and Ahn, J.-.-H. (2012), Strontium(II) ion uptake on poly(*N*-vinyl imidazole)-based hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science,* 124: 3721-3727.

[52]. Aslan, E. N. (2016). *Uçucu kül bazlı kompozitlerin sentezlenmesi ve stronsiyum sorpsiyon davranışlarının incelenmesi.* Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir.

[53]. Huang, Y., Wang, W., Feng, Q., & Dong, F. (2017). Preparation of magnetic clinoptilolite/CoFe2O4 composites for removal of Sr2+ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(1), 58–66.

[54]. Karabayır, E. (2019). *Melamin ve stiren bazlı ağyapı kullanılarak sıvı nükleer atıklardan sezyum ve stronsiyumun gideriminin incelenmesi.* Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Sakarya.

[55]. Piechowicz, M., Chiarizia, R., Skanthakumar, S., Rowan, S.J., Söderholm, L. (2020). Leveraging actinide hydrolysis chemistry for targeted Th and u separations using amidoxime-functionalized poly(HIPE)s. *Chemphyschem*, 21, 1157–1165.

[56]. Eslek, A., Sozbir, M., Mert, H. H., Moghbeli, M. R., Farahat, Y., & Mert, E. H. (2022). Designing PolyHIPE/CNC Nanocomposites for Application of Environmental Adsorption Processes. *Journal of Polymers And The Environment*, 30(12), 5173–5189.

[57]. İnan, S. (2009). *Zirkonyum-mangan oksit / pan kompozir kürelerinin hazırlanmaso ve stronsiyum sorpsiyonunun incelenmesi.* Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir.

[58]. Akay, U. (2013*). Tekstil endüstrisindeki atıksulardan renk ve KOİ gideriminin yanıt yüzey yöntemi ile eniyilenmesi.* Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

[59]. Montgomery, D.C., (2001), Desing and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons, INC., USA, 665-680.

[60]. Öztürk, A. (2010). *Şelatlayıcı reaktif yüklenmiş ve yüklenmemiş polimerik sorbenlerin eser düzeydeki metal iyonlarına karşı tutunma kapasitelerinin incelenmesi.* Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, İzmir.

[61]. Peltek, H. (2012). *Yüzey aktif katyonlarla modifiye edilmiş ünye bentonit ve tartrazin boyarmaddesi arasındaki etkileşimlerin XRD, TG/DTA, FTIR analiz tekniklerinin kullanılmasıyla ve adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesiyle incelenmesi.* Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Rize.

[62]. Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. (1998). Principles of Instrumental Analysis 5th Ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, 849s, (Çeviri: Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H., Bilim Yayıncılık, Ankara)

[63]. Mert, E. H. (2010). *Poliester esaslı, çapraz bağlı, gözenekli yapı içeren poliHIPE malzemelerin sentezi, modifikasyonu ve karakterizasyonu.* Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.

[64]. Liu Q, Hu P, Wang J, Zhang L, Huang R. (2016) Phosphate adsorption from aqueous solutions by Zirconium(IV) loaded cross-linked chitosan particles. *Journal of Taiwan Institue of Chemical Engineers*, 59, 311-319.

[65]. Bulut, A., Yusan, S., Aytas, S., & Sert, S. (2018). The use of sea shell (Donax trunculus) powder to remove Sr(II) ions from aqueous solutions. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, *78*(3-4), 827–836.

[66]. Bulut, A. (2013). *Kalsiyum bazlı doğal adsorbanlar ve doğal hidroksiapatit ile sulu çözeltilerden stronsiyum gideriminin incelenmesi*. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, İzmir.

[67]. Çakir, P. (2013). *(Zr-Sb) Oksit/PAN kompozit küreciklerin sentezlenmesi ve asidik çözeltilerden stronsiyum aliminin incelenmesi*. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, İzmir.

[68]. Romanchuk, A. Y., Slesarev, A. S., Kalmykov, S. N., Kosynkin, D. V., Tour, J. M. (2013). Graphene Oxide for effective radionuclide removal , Physical Chemistry, 2321–2327.

[69]. Ahmadi, S. J., Akbari, N., Shiri-Yekta, Z., Mashhadizadeh, M. H. H. M. (2015). Removal of strontium ions from nuclear waste using synthesized MnO2-ZrO2 nano-composite by hydrothermal method in supercritical condition , *Korean Journal of Chemical Engineering* , 32, 478–485.

[70]. Vipin, A. K., Ling, S., Fugetsu, B. (2016). Removal of Cs^{+} and Sr^{2+} from water using. MWCNT reinforced Zeolite-A beads. *Microporous and Mesoporous Materials.*

[71]. Amanipour, S., Faghihian, H. (2017). Potassium hexacyanoferrate–clinoptilolite adsorbent for removal of Cs^{+} and Sr^{2+} from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Studies*. 74(1), 86–104.

[72]. Faghihian, H., Moayed, M., Firooz, A., Iravani, M. (2013). Synthesis of a novel magnetic zeolite nanocomposite for removal of Cs^{+} and Sr^{2+} from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science.*

[73]. Abdel-Karim, A. A. M., Zaki, A. A., Elwan, W., El-Naggar, M. R., Gouda, M. M. (2016). Experimental and modeling investigations of cesium and strontium adsorption onto clay of radioactive waste disposal. *Applied Clay Science.*