

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**URANİL KATYONLARININ HÜMİK ASİT İMMOBİLİZE KİTOSAN/PVA
KOMPOZİTİ ÜZERİNDE ADSORPSİYON VE DESORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nergiz Zeynep KANMAZ

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Jülide HIZAL YÜCESOY

TEMMUZ 2019

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**URANİL KATYONLARININ HÜMİK ASİT İMMOBİLİZE KİTOSAN/PVA
KOMPOZİTİ ÜZERİNDE ADSORPSİYON VE DESORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nergiz Zeynep KANMAZ
(16510007)**

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Jülide HIZAL YÜCESOY

TEMMUZ 2019

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 165107007 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Nergiz Zeynep KANMAZ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**URANİL KATYONLARININ HÜMİK ASİT İMMOBİLİZE KİTOSAN/PVA KOMPOZİTİ ÜZERİNDE ADSORPSİYON VE DESORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Jülide HIZAL YÜCESOY**

Yalova Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Jülide HIZAL YÜCESOY**

Yalova Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Mesut YILMAZOĞLU

Yalova Üniversitesi

Doç. Dr. Ayşem ARDA

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Teslim Tarihi : 22 Temmuz 2019

Savunma Tarihi : 02 Ağustos 2019



ÖNSÖZ

Çalışma azmi ve değerli idealleri ile beni kendi mesleği olan kimya mühendisliğine heveslendiren ve her daim destekleyen canım annem Hatice KANMAZ'a, huzur veren sevgisi ile yanımda olan, çalışırken keyif de alabilmeyi öğreten sevgili babam Ahmet Zeki KANMAZ'a sonsuz teşekkür ederim.

Lisans-yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca sosyal ve akademik hayatla ilgili kıymetli fikirleri ve destekçi tutumu başta olmak üzere, bana her koşulda yola devam etmem gerektiğini gösteren çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Jülide HIZAL YÜCESOY'a sonsuz saygı ve sevgi ile teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca değerli bilgilerini paylaşan sevgili hocam Doç. Dr. Didem SALOĞLU DERTLİ'ye desteği ve ilgisi için teşekkürlerimi sunarım.

Birlikte, Analitik Kimya AR-GE Laboratuvarı'nda, çalışma imkanı bulduğum ve hiçbir desteğini esirgemeyen başta canım arkadaşım Ferdi OZAN'a ve diğer çalışma arkadaşlarım Umay ÇINARLI, Caner GÜVEN ve Mehmet ACAR'a teşekkür ederim.

Üniversite hayatım boyunca bana yoldaş olan ve fikirleri ile durumları farklı açılardan değerlendirmemi sağlayan canım dayım Rıfat DİLSİZ'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, varlığı ile hayatımı anlamlandıran sevgili kardeşim Nilüfer Satenay KANMAZ'a sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz 2019

Nergiz Zeynep KANMAZ

(Kimya ve Süreç Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Uranyum.....	2
1.2 Hümik Asit	2
1.3 Kitosan	3
1.4 Adsorpsiyon	4
1.4.1 Adsorpsiyon izotermi.....	4
1.4.2 Adsorpsiyon kinetiği	6
1.4.3 Adsorpsiyon termodinamiği.....	8
1.5 Uranyum ile İlgili Adsorpsiyon Çalışmaları	9
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	15
2.1 Materyal	15
2.2 Ch/PVA ve Ch/PVA/HA Hidrojellerinin Hazırlanması.....	16
2.3 Hidrojellerin Karakterizasyonu	17
2.4 pH Duyarlılığı	18
2.5 Dinamik Şişme/Büzülme Davranışı	18
2.6 Şişme Kinetiği ve Difüzyon Katsayısı	18
2.7 Uranil Kalibrasyon Denemeleri	19
2.8 Potansiyometrik Titrasyon	20
2.9 Kesikli ve Kolon Adsorpsiyon Denemeleri.....	20
2.10 Desorpsiyon Denemeleri	21
3. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	23
3.1 Ch/PVA ve Ch/PVA/HA Hidrojellerinin Karakterizasyonu.....	23
3.2 Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:(3 ve 5) Hidrojellerinin pH Duyarlılığı.....	29
3.3 Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:(3 ve 5) Hidrojellerinin Dinamik şişme/büzülme davranışı	30
3.4 Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:(3 ve 5) Hidrojellerinin Fosfat Tamponunda Şişme Davranışı	31
3.5 Fosfat Tamponunda Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:(3 ve 5) Hidrojellerin Şişme Kinetik Çalışması	32
3.6 Ch/PVA ve Ch/PVA/HA: (3 ve 5) Hidrojellerinin Difüzyon Katsayısı	35
3.7 Hidrojellerin Çapı ve Spesifik Yüzey Alanı	36
3.8 Zeta Potansiyeli	37
3.9 Kalibrasyon	38

3.10 Potansiyometrik Titrasyon.....	39
3.11 Kinetik Denemeleri	41
3.12 İzoterm Denemeleri	44
3.13 pH Denemeleri.....	48
3.14 Kolon Denemeleri	49
3.15 Desorpsiyon Denemeleri	51
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	53
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	63



KISALTMALAR

Ch	: Kitosan
Ch/PVA	: Kitosan/PVA Kopolimeri
Ch/PVA/HA:0,5	: Kütlece %0,5 Hümik Asit Katkılanmış Kitosan/PVA Kompoziti
Ch/PVA/HA:1	: Kütlece %1 Hümik Asit Katkılanmış Kitosan/PVA Kompoziti
Ch/PVA/HA:2	: Kütlece %2 Hümik Asit Katkılanmış Kitosan/PVA Kompoziti
Ch/PVA/HA:3	: Kütlece %3 Hümik Asit Katkılanmış Kitosan/PVA Kompoziti
Ch/PVA/HA:5	: Kütlece %5 Hümik Asit Katkılanmış Kitosan/PVA Kompoziti
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTG	: Diferansiyel Termal Gravimetre
FTIR	: Fourier Dönüřümlü Kızılötesi (Fourier Transform Infra Red)
HA	: Hümik Asit
Lnr	: Lineer
LOD	: Limit of Detection
LOQ	: Limit of Quantity
NaAc	: Sodyum Asetat
PVA	: Polivinil Alkol
PZC	: Sıfır Yük Noktası
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TLM	: Üçlü Katman Modeli
WHO	: Dünya Saęlık �rg�t�



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 için n ve k değerleri.....	33
Çizelge 3.2 : Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 için 20 °C'de başlangıç şişme oranı, teorik ve deneysel denge şişme oranları.....	35
Çizelge 3.3 : Hidrojellerin çap ve spesifik yüzey alanı değerleri.....	37
Çizelge 3.4 : Kalibrasyon parametreleri.....	39
Çizelge 3.5 : Ch/PVA/HA:3 için pseudo birinci ve ikinci derece kinetik parametreler.....	42
Çizelge 3.6 : Ch/PVA/HA:3 için partikül içi difüzyon, Bangham ve Elovich kinetik parametreleri.....	43
Çizelge 3.7 : Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 için hesaplanan izoterm parametreleri.....	48



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Uranil nitrat heksahidrat.....	2
Şekil 1.2 : Hümik asit için önerilen yapı [9].....	3
Şekil 1.3 : Kitin ve kitosanın yapısı [15].....	4
Şekil 2.1 : Ch/PVA- Ch/PVA/HA hidrojellerinin hazırlanması.....	16
Şekil 2.2 : Ch/PVA/HA hidrojelinin temsili reaksiyon mekanizması.....	17
Şekil 2.3 : Uranil-Arsenazo(III) kompleksi [55, 56].	20
Şekil 3.1 : HA, Ch/PVA ve Ch/PVA/HA FT-IR spektrumları.....	23
Şekil 3.2 : Ch/PVA ve Ch/PVA/HA hidrojellerinin TGA termogramları.....	24
Şekil 3.3 : Ch/PVA ve Ch/PVA/HA hidrojellerinin DTG eğrileri.....	25
Şekil 3.4 : Ch/PVA ve Ch/PVA/HA hidrojellerinin DSC eğrileri.....	26
Şekil 3.5 : Ch/PVA ve Ch/PVA/HA hidrojellerinin SEM eğrileri.....	28
Şekil 3.6 : Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 hidrojellerinin 20 °C’de pH 1,5, pH 7,5 ve pH 11’de şişme kapasite değerleri.....	29
Şekil 3.7 : Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 hidrojellerinin 20 °C’de pH’a bağlı şişme/büzülme davranışları.....	30
Şekil 3.8 : İ Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 hidrojellerinin 20 °C’de şişme davranışları.....	31
Şekil 3.9 : Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 hidrojellerinin 20 °C’de pH 7,5 fosfat tamponunda $\log(t) - \log(S/Seq)$ grafiği.....	32
Şekil 3.10 : Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 hidrojellerinin 20°C’de pH 7,5 fosfat tamponunda $t - \log(1 - (S/Seq))$ grafiği.....	33
Şekil 3.11 : Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 hidrojellerinin 20 °C’de pH 7,5 fosfat tamponunda $t - t/S$ grafiği.....	34
Şekil 3.12 : Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 hidrojellerinin 20 °C’de pH 7,5 fosfat tamponunda $S/Seq - t^{1/2}$ grafiği.....	35
Şekil 3.13 : Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 hidrojellerinin pH 7,5 fosfat tamponunda şişme dengesine sıcaklığın etkisi.....	36
Şekil 3.14 : Zeta potansiyeli grafiği.....	38
Şekil 3.15 : Kalibrasyon grafiği.....	39
Şekil 3.16 : Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 için pH titrasyon grafiği.....	40
Şekil 3.17 : Süre ile azalan uranil konsantrasyonu grafiği.....	41
Şekil 3.18 : Psedo 1. derece kinetik model.....	42
Şekil 3.19 : Psedo 2. derece kinetik model.....	42
Şekil 3.20 : Elovich kinetik model.....	43
Şekil 3.21 : Partikül içi difüzyon kinetik model.....	44
Şekil 3.22 : Ch/PVA için lineerleştirilmiş Langmuir izoterm grafiği.....	45
Şekil 3.23 : Ch/PVA için lineerleştirilmiş Freundlich izoterm grafiği.....	45
Şekil 3.24 : Ch/PVA/HA:3 için lineerleştirilmiş Langmuir izoterm grafiği.....	46
Şekil 3.25 : Ch/PVA/HA:3 için Freundlich izoterm grafiği.....	46

Şekil 3.26 : Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 hidrojelleri için izoterm eğrileri.	47
Şekil 3.27 : Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 için su fazındaki uranil konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak dağılım katsayısı grafiği.....	47
Şekil 3.28 : Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 için pH-%adsorpsiyon grafiği.	49
Şekil 3.29 : Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 için kolon denemelerine ait breakthrough eğrisi.	50
Şekil 3.30 : 0,1 M NaNO ₃ ile elüsyon sonuçları.....	51
Şekil 3.31 : 0,1 M NaAc ile elüsyon sonuçları..	52



URANİL KATYONLARININ HÜMİK ASİT İMMOBİLİZE KİTOSAN/PVA KOMPOZİTİ ÜZERİNDE ADSORPSİYON VE DESORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Uranyum, önemli bir enerji kaynağı potansiyeli olması ile birlikte yeraltı suyu, toprak ve sediman gibi çevresel sistemlerde önemli bir radyoaktif kirleticidir. Kirleticilerin uzaklaştırılmasında çeşitli yöntemler kullanılmakla birlikte adsorpsiyon, ucuz ve kolay uygulanabilir bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. Kil, doğal veya sentetik polimerler gibi adsorbanlar, sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, uranil katyonu için yüksek affiniteye sahip, hümik asit ve kitosan gibi doğal biopolimerlerden sentezlenmiş yeni bir adsorban üretilmiş ve bu adsorban üzerinde uranil katyonunun adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışma, iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada, kitosan/PVA hidrojel matrisine kütlece farklı oranlarda hümik asit immobilize edilerek sentezlenen materyallerin çeşitli yöntemlerle karakterizasyonu yapılmış; pH duyarlılığı, şişme/büzülme davranışı, şişme kinetiği ve difüzyon katsayısı belirlenmiştir. İkinci aşamada ise, kütlece %3 oranında hümik asitle immobilize edilmiş adsorban üzerinde uranil adsorpsiyonuna ait, dengeye ulaşılma süresi, izoterm tipi, maksimum adsorpsiyon pH' sı gibi başlıca parametreler belirlenmiştir. Ch/PVA/HA:3'ün uranil katyonu için adsorpsiyon kapasitesi, kesikli test ve kolon kapasitesi olarak tayin edilmiş, adsorpsiyon kinetiğinin pseudo 2. derece kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Ayrıca sodyum asetat ve sodyum nitrat çözeltileri ile desorpsiyonu çalışılmıştır. Tüm sonuçlar Ch/PVA üzerinde uranil adsorpsiyonundan elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır. Kütlece %3 oranında hümik asit içeren biopolimerik adsorbanın uranil iyonlarının mobilizasyonunu engellediği belirlenmiştir.



INVESTIGATION OF ADSORPTION AND DESORPTION PROPERTIES OF URANYL CATIONS ON HUMIC ACID IMMOBILIZED CHITOSAN/PVA COMPOSITE

SUMMARY

Uranium is an important radioactive pollutant in environmental systems such as groundwater, soil and sediment, with an important energy source potential. Although various methods are used to remove of pollutants, adsorption stands out as an inexpensive and easily applicable method. Adsorbents such as clay, natural or synthetic polymers are commonly used to remove metal ions from aqueous solutions.

In this study, a novel adsorbent with high affinity for uranyl cation was synthesized from natural biopolymers such as humic acid and chitosan, and adsorption of uranyl cation on this adsorbent was investigated. The study consists of two stages: In the first stage, the humic acid with different proportions was embedded into chitosan/PVA hydrogel matrix, and the synthesized materials were characterized by using various methods such as pH sensitivity, swelling/deswelling behaviour, swelling kinetics and diffusion coefficient determination. In the second stage, the equilibrium time, isotherm type and maximum adsorption pH were specified for uranyl adsorption on the 3% (by mass) HA embedded adsorbent. Adsorption capacity of Ch/PVA/HA:3 for uranyl cation was determined as batch test and column capacity and adsorption kinetics were found to be compatible with the pseudo second order kinetic model. In addition, desorption with sodium acetate and sodium nitrate solutions were studied. All results were compared with those of obtained from uranyl adsorption on Ch/PVA. As a result, it was determined that the biopolymeric adsorbent containing 3% (by mass) humic acid inhibited the mobilization of uranyl ions.



1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusu ve mevcut enerji kaynaklarının yetersizliği bilimi yüksek potansiyelde enerji temin edilebilecek kaynaklara yöneltmektedir. Bu sebeple, modernleşmenin ve endüstriyel faaliyetlerin hızla artması nükleer enerjinin birçok ülkede ilgi görmesini sağlamaktadır.

Uranyum dahil olmak üzere radyonüklidler, hem kimyasal hem de radyoaktif kirlenmeye neden olan ağır metallerdir. Uranyumun ekosisteme girişi, insan faaliyetleri ile, özellikle uranyum cevheri madenciliği ve fosfatlı gübrelerin kullanımıyla toprağın, suyun ve havanın kirlenmesi yoluyla gerçekleşmektedir. Yer altı ve yüzey sularında kolayca mobilize olur ve bu mobilizasyon, uranyumun besin zincirine katılmasıyla sonuçlanır. Uzun bir yarılanma ömrüne sahip olması ve nükleer enerji üretimi için oldukça fazla kullanılmasından dolayı toprak, kaya ve yüzey sularında uranyum daima bulunmaktadır.

Katı-sıvı adsorpsiyonu ile sıvı radyoaktif atıklardan eser miktarda bulunan elementler ayrılabilir. Bu sebeple sorpsiyon prosesi, yeraltı sularındaki uranyum konsantrasyonunu belirleyen temel ayırma prosesi olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon verimini etkileyecek başlıca etkenlerden biri olan adsorban seçimi büyük önem taşımaktadır. Su fazında bulunan düşük konsantrasyonlardaki uranyumun giderimi için, uranyuma seçici, hızlı sonuç veren ve ortama karşı yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık gösteren adsorbanlara rağbet vardır.

Ağır metal iyonlarını tutan hidrofilik gruplar içeren polimerik ve kopolimerik malzemeler, çeşitli çevresel ve endüstriyel atık problemlerinin çözümleri için uygulanmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, hidrojellerin, yani zayıf bir şekilde çapraz bağlanmış hidrofilik polimerlerin, çeşitli anorganik iyonların giderimini sağlayan etkili adsorbanlar olduğunu göstermiştir. Hidrojel olarak sentezlenen kompozit sistemlerle metal katyonlarının adsorpsiyonu yüksek verimle ve seçicilikle giderim sağlamaktadır.

1.1 Uranyum

Uranyum, atom numarası 92, molekül ağırlığı ise 238,0289 g.mol⁻¹ olan, en ağır doğal olarak bulunan elementtir. Rafine edildiğinde uranyum, dövülebilir, gümüş-beyaz, hafif paramanyetik, kuvvetli elektropozitif, zayıf elektrik iletken ve yüksek yoğunluğa (20 oC'de 18,95 g.cm⁻³) sahip radyoaktif bir metaldir. Camı çizmeye yeterli ve yaklaşık olarak titanyum, rodyum, mangan ve niyobyuminkine eşit bir Mohs sertliğine sahiptir [1, 2].

Uranyum, havada oksitle kaplanır, hızla kararır ve metallerin birçoğuyla katı çözeltiler ve intermetalik bileşikler oluşturabilir [3]. Uranyum 3+, 4+, 5+ ve 6+ oksidasyon basamağında bulunur, fakat en çok bulunduğu oksidasyon basamağı 4+ ve 6+'dır. 6+ oksidasyon basamağındaki uranyum türleri toprakta, karbonat, fosfat veya sülfat iyonları gibi birçok ligand ile birlikte kuvvetle adsorbe edilir. Şekil 1.1'de uranil kationunun oldukça yüksek affinitesinin olduğu nitrat iyonu ile birlikte oluşturduğu suda çözünebilir, sarı-yeşil kristal görünüme sahip uranil nitrat heksahidrat bileşiği verilmiştir.

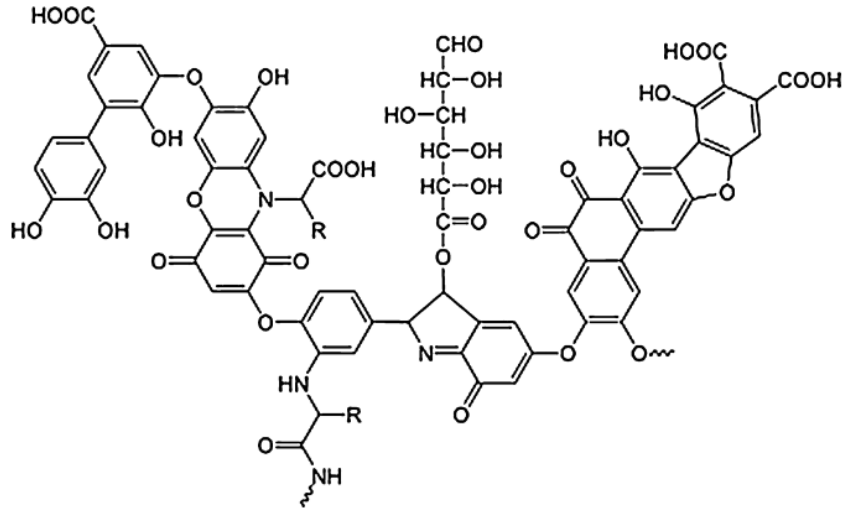


Şekil 1.1: Uranil nitrat heksahidrat.

1.2 Hümik Asit

Hümik maddelerin oluşumu doğada fotosentezden sonra gerçekleşen ikinci önemli proses olarak bilinmektedir. Karbon bileşiklerinin en stabil formu olarak bilinen hümik maddeler ve kil mineralleri arasında oluşan kompleks yapılar, toprak ve

sedimanların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini önemli ölçüde etkiler [4, 5]. Hümik asitler, toprakta, ölmüş bitki ve hayvan artıklarının hümifikasyonu sonucu oluşan organik makro moleküller olup asidik sulu çözeltilerde çözünmezken bazik ortamda koloidal çözelti oluştururlar [6]. Amfifilik karakterleri nedeniyle, hümik asitler nötr veya asidik koşullarda nötr-miseller denilen misel benzeri yapılar oluşturur [7, 8]. Oluştığı kaynağa göre hidroksil, karboksil, amin, fenolik, polifenolik ve poliolik yapılar içerebilir (Şekil 1.2) [9, 10]. Bu fonksiyonel grupların tamamı donör karakterde olduğundan, hümik asitler ağır metal katyonlarıyla stabil kompleksler oluşturabilmektedirler. Bu özelliğiyle sulardan ağır metal katyonlarının gideriminde kullanılmıştır [11-14].



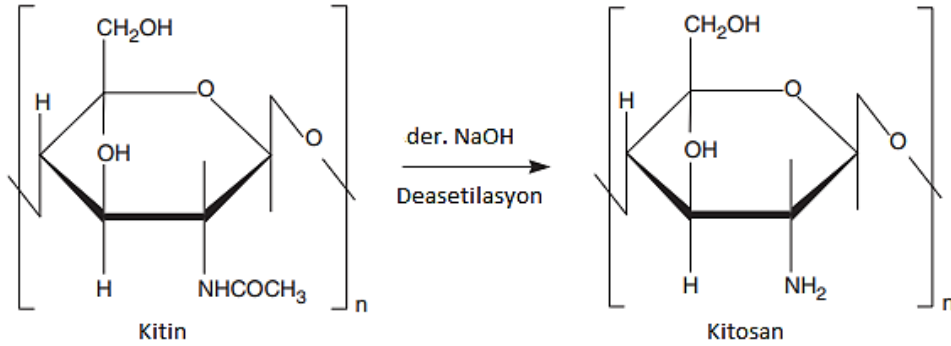
Şekil 1.2: Hümik asit için önerilen yapı [9].

1.3 Kitosan

Kitosan, kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarında çok miktarda mevcut olan kitinin deasetilasyonu ile elde edilmektedir (Şekil 1.3) [15]. Kitin ise yeryüzünde selülozdan sonra en fazla bulunan doğal bir biyopolimer olup D-glukozamin ve N-asetil-D-glukozaminin kopolimeridir.

Kitosan, kovalent veya iyonik çapraz bağlayıcılarla çapraz bağlanmış birçok reaktif amin ve serbest hidroksil fonksiyonel gruba sahiptir. Çok sayıda amin grubu içerdiğinden, kitosan ve türevleri kimyasal işlemler için biyo-kompozit olarak yaygın şekilde uygulanmıştır [16-18]. Etkin bir adsorban olduğu için kullanım alanları genelde bu amaca yöneliktir. Endüstriyel atıksularda bulunabilen ve çöktürülerek uzaklaştırılması zahmetli olan ağır metallerin kitosanla adsorplanarak

uzaklaştırılması mümkündür [19-23]. Toksik olmamasının yanında biyoaktif özelliklerinin de bulunması kitosanın son dönemlerde oldukça fazla uygulamada yaygın bir şekilde kullanılmasını sağlamaktadır.



Şekil 1.3: Kitin ve kitosanın yapısı [15].

1.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerine bir veya birden fazla iyon ya da molekülün birikmesi ve böylelikle konsantrasyonunun artmasıdır. Sorpsiyon ise adsorpsiyon ve absorpsiyonun aynı anda meydana geldiği veya ayırt edilemediği durumlarda kullanılan bir terimdir. Adsorpsiyon prosesinin üzerinde gerçekleştiği katı yüzeye adsorban, temas yüzeyinde biriken maddeye ise adsorbat denir.

Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır ve temel olarak adsorbat ve adsorban arasındaki çekim kuvvetleri ile farklılık gösterirler. Fiziksel adsorpsiyonda çekim kuvvetleri uzun mesafeli ve Van der Waals bağları ile gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorbat molekülleri adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girmektedir.

1.4.1 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarı ile adsorbatın denge konsantrasyonunun fonksiyonunu ifade eden eğrilerdir [24]. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan adsorbat çözeltisiyle belirli ve sabit miktarda adsorbanın, sabit sıcaklık ve pH'ta temas getirilmesi ile yapılan denemelerden elde edilmiş adsorbatın denge konsantrasyonlarına karşı adsorbanın birim kütlede adsorplanan madde miktarı arasında bir grafik çizilir. Adsorplanan maddenin miktarı, adsorban ve adsorbatın yapısal özelliklerine, konsantrasyonuna ve çalışma sıcaklığına bağlıdır.

Adsorpsiyon prosesinde deneysel verileri incelemek için genel olarak kullanılan denklemler, Langmuir, Freundlich ve Brunauer-Emmet-Teller tarafından geliştirilmiştir ve kendi isimleriyle bilinmektedir.

Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif ucun varlığını ve bu sebeple yüzdede enerjisi sabit tek bir tabaka (monolayer) oluştuğunu kabul eder. Adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde doymun bir tabaka oluşturması üzerine adsorpsiyon işleminin sonlandığı kabul edilir.

Langmuir eşitliği Eşitlik 1.1 ve Eşitlik 1.2 'deki şekilde ifade edilmektedir:

$$Q_e = (Q_{\max} \cdot \alpha_L \cdot C_e) / (1 + \alpha_L \cdot C_e) \quad (1.1)$$

$$Q_e = (K_L \cdot \alpha_L \cdot C_e) / (1 + \alpha_L \cdot C_e) \quad (1.2)$$

Denklemden C_e , adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonunu ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); Q_e , birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarını ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L , adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabiti ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), α_L adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit, ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); Q_{\max} , adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ifade etmektedir.

Langmuir denkleminin logaritması alındığı takdirde Eşitlik 1.3'deki gibi lineerleştirilmiş formu elde edilir:

$$C_e / Q_e = 1 / K_L + (\alpha_L / K_L) \cdot C_e \quad (1.3)$$

Burada, C_e / Q_e değerine karşılık C_e değerlerinin grafiğe dökülmesiyle elde edilen doğrunun eğimi α_L / K_L değerini ve kesim noktası $1 / K_L$ değerini ifade etmektedir.

Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, çok tabakalı yüzey temeline dayanan ve konsantrasyonun artması ile adsorpsiyonun da arttığını öngören bir modeldir. Doymunluğa ulaşma sözü konusu olmadığı için maksimum adsorpsiyon kapasitesinden ve sabit bir yüzey enerjisinden bahsedilememektedir. Freundlich eşitliği adsorplanan adsorbat miktarının üstel bir fonksiyon olduğu eşitliktir. Heterojen yüzeyli bir adsorban, çözeltiyle temas ettiğinde önce adsorbata affinitesi yüksek olan aktif mevkilerde tutunma olurken, diğer kısımlarda adsorpsiyon daha sonra gerçekleşir. Burada bir

çeşit kademeli adsorpsiyon olmaktadır ve adsorpsiyon süresince farklı etkin kısımlar ortaya çıkmaktadır. Freundlich izotermi Eşitlik 1.4'teki şekilde matematiksel olarak ifade edilebilmektedir:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

Burada, Q_e , m kütledeki adsorbanın adsorpladığı madde miktarını (mg.g^{-1}); C_e , adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonunu (mg.L^{-1}); K_F , ve n adsorban ve adsorplanan madde ile sıcaklığa bağlı sabitleri ifade etmektedir. ' $1/n$ ' ifadesi, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. $1/n$ değerinin sıfıra yakın olması yüzeyin heterojen olduğunu belirtmektedir.

Freundlich izoterm denkleminin lineerleştirilmesi için eşitliğin her iki yanını da logaritması alınır ve Eşitlik 1.5'deki hale gelir:

$$\log Q_e = \log K_F + (1/n) \cdot \log C_e \quad (1.5)$$

$\log Q_e - \log C_e$ değerlerinin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i ifade etmektedir.

Brunauer-Emmet-Teller izotermi

Brunauer-Emmett-Teller (BET) modeli çok tabakalı adsorpsiyonu tarif etmektedir. BET izotermi, adsorbatın yüzeyinde birden fazla tabaka oluştuğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izotermine her bir tabakaya uygulanmış şekli olarak bilinmektedir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler söz konusu izoterm denklemlerinden türetilmiş lineer denklemlere uygulanmaktadır. Bir veya daha fazla izoterm, deneysel verilerle uygunluk gösterebilmektedir.

1.4.2 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde, maksimum adsorpsiyona ulaşılması için gereken adsorbat-adsorban temas süresi belirlenmelidir. Kinetiğin anlaşılması adsorpsiyon prosesine etkisi olan parametreleri aydınlatmayı kolaylaştırmaktadır.

Adsorpsiyon, gerçekte bir adsorbat molekülünün çözeltiden katı yüzeye kütleli transferine dayanan bir süreçtir. Adsorpsiyon işleminde adsorbatın kütle transferi birkaç adımda gerçekleşir;

- i. Bir katı bir sıvı içerisine konulduğunda, katı-sıvı ara-yüzünün ötesinde elektriksel çift-tabaka oluşur. Üçlü Katman Modeli (TLM) genellikle adsorban-su arayüzünü açıklamak için kullanılır [25]. Çözelti ile dış Helmholtz düzlemi arasında adsorbat konsantrasyon gradyanı bulunduğundan, adsorbat iyonları veya molekülleri çözeltiden adsorban yüzeyine taşınır. Bu adım adsorpsiyon prosesinin en hızlı gerçekleşen adımıdır [26].
- ii. Dış Helmholtz tabakasına ulaşan adsorbat molekülleri, adsorbat iyonların veya moleküllerin spesifik olarak adsorbe edildiği iç Helmholtz tabakasına aktarılır. Bu iki aşama dış yüzey adsorpsiyonu olarak tanımlanır [27].
- iii. Dış yüzeyin adsorpsiyonu doyumluğa ulaştığında, adsorbe edilen iyonlar veya moleküller yüzeyden partikülün içine yayılabilir ve yeni adsorpsiyon mevkileriyle karşılaşabilir [28].

Pseudo 1. derece reaksiyon modeli

Lagergren eşitliği (Eşitlik 1.6):

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1/2.303) \cdot t \quad (1.6)$$

k_1 , Lagergren veya pseudo 1. dereceden, adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1}); Q_e , birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı ($mg \cdot g^{-1}$); Q_t , t zamanda adsorplanan madde miktarı ($mg \cdot g^{-1}$) olarak ifade edilir. $\log(Q_e - Q_t)$ değerlerinin t'ye karşı grafiği çizilerek k_1 değeri elde edilir.

Pseudo 2. derece reaksiyon modeli

Pseudo 2. derece reaksiyon modelinde, adsorbat molekülleri ile adsorban arasında elektron yer değişimi veya paylaşımı ile kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği kabulü yapılır.

Ho eşitliği (Eşitlik 1.7):

$$t/Q_t = [1/(k_2 \cdot Q_e^2)] + (1/Q_e) \cdot t \quad (1.7)$$

k_2 , H_0 veya pseudo 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$); Q_e , birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1}); Q_t , t zamanda adsorplanan madde miktarıdır (mg.g^{-1}). t/Q_t 'nin t değerine karşı grafiği çizilir ve k_2 değeri bulunur.

Partikül içi difüzyon modeli

Adsorpsiyon prosesindeki difüzyonu incelemek amacıyla partikül içi difüzyon modeli kullanılmaktadır (Eşitlik 1.8). Mekanizma olarak, partikül içi transfer hızı adsorbanın dış yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyondan daha yavaştır [29].

$$Q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (1.8)$$

Burada k_i , intrapartikül difüzyon hızı sabitidir ve C ise kesişim noktasıdır.

Elovich modeli

Çoğunlukla adsorpsiyon işleminin kinetik değerlendirmesinde kullanılan diğer bir model de Elovich (Roginsky-Zeldovich) modelidir. Adsorpsiyon hız sabiti ve desorpsiyon sabiti dikkate alınarak kimyasal adsorpsiyon mekanizmasını açıklar ve basitçe aşağıdaki şekilde ifade edilir (Eşitlik 1.9);

$$Q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha \cdot \beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t) \quad (1.9)$$

Q_t , herhangi bir t zamanındaki adsorbat miktarıdır, α , başlangıç adsorpsiyon oranıdır ($\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{dk})^{-1}$) ve β , yüzey aktivasyon enerjisi (E_a) ile ilişkili olan desorpsiyon sabitidir ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$). Düşük aktivasyon enerjisi (E_a) difüzyon kontrollü proses olan fizisorpsiyonu, yüksek aktivasyon enerjisi ise kimyasal bir proses olan kemisorpsiyonu göstermektedir [30].

1.4.3 Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon entalpisi adsorbat molekülleri ile adsorban yüzeyi arasındaki bağın kuvvetini net bir şekilde açıklayan önemli bir parametredir. Sabit basınç altında gerçekleşen bir reaksiyonun entalpi değeri (ΔH°), absorpladığı enerjiye eşittir. Adsorpsiyonun termodinamik özelliklerini belirleyebilmek için adsorpsiyon denemesi, adsorbat konsantrasyonu, pH, temas süresi ve adsorban kütlesi sabit kalmak şartıyla farklı sıcaklıklarda tekrarlanarak gerçekleştirilir. Böylelikle adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olduğu sonucuna varılır.

1.5 Uranyum ile İlgili Adsorpsiyon Çalışmaları

Yuşan [31], çalışmasında, ham ve hidroklorik asit ile modifiye edilerek hazırlanmış diatomit adsorbanlarla sulu çözeltilerden uranyum uzaklaştırılmasında pH etkisi, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği incelemiştir. Her iki adsorban için de maksimum uranyum adsorpsiyonuna pH 6'da ulaşıldığını belirlemiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin pseudo ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Prosesin 40-60 °C sıcaklık aralığında endotermik olduğu saptanmıştır.

Wang ve diğ. [32], epiklorohidrin ile çapraz bağlı kitosan sentezleyip kesikli adsorpsiyon denemeleri ile sulardan uranyum giderimi çalışmışlardır. Langmuir izotermine ve pseudo 2. dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiği bulunmuştur. Çalışma sonucunda çapraz bağlı kitosanın uranyum adsorpsiyonu için uygun bir adsorban olduğu ifade edilmiştir.

Li ve diğ. [33], doğal toprak örnekleri üzerine pH'ı, sıvı/katı oranını, sıcaklığı ve temas süresini değiştirerek ve iyonlar, kolloidler, mineraller varlığındaki uranyum(VI) adsorpsiyonunu incelemiştir. Adsorpsiyon denge süresi 24 saat olarak, % 90'dan fazla U(VI) oda sıcaklığında, pH 7'de 100 mg toprak ile 10 mg.L⁻¹ konsantrasyonda adsorbe edildiği bulunmuştur.

Zengin [34], çalışmasında maleik anhidrit-ard-stireni atık sulardan uranil giderimi için kullanmış, kopolimer boyutunun artışı ile uranil iyonunun adsorpsiyonunun azaldığını gözlemlemiştir. Artan sıcaklık ile tutulma oranının da artış gösterdiği ve uranil iyonu adsorpsiyonunun kimyasal olduğu belirtilmiştir.

Arda ve diğ. [35], UO₂²⁺ katyonunun kaolinit bazlı kil mineralleri üzerine adsorpsiyonunu, sabit negatif yüklü yüzey türlerine kalıcı bağlanmaları içeren iki bölgeli bir model kullanılarak modellemiştir. Uranilin, çıplak UO₂²⁺ (hidrolize olmamış) iyonu olarak kaolinit yüzeyine bağlandığını ifade etmişlerdir.

Nekhunguni ve diğ. [36], adsorban olarak sulu ferrik oksitle modifiye edilmiş zeolit (HFOMZ) kullanarak sulu çözeltilerden uranyum(VI) giderimi çalışmışlardır. U(VI)'nın HFOMZ üzerine adsorpsiyonunun, sulu ferrik oksit yüzeylerin uranil iyonları ve hidroksil bölgeleri ile zeolit kenar bölgeleri arasındaki karmaşıklığın bir sonucu olarak gerçekleştiği belirtilmiştir.

Sadeghi ve Sheikhzadeh [37], U(VI)'nin giderimi için kimyasal olarak modifiye edilmiş birçok adsorban da kullanmışlardır. Bu modifiye edilmiş adsorbanlar, U(VI) iyonları ile kompleksleşebilen oksijen ve azot gibi donör atomları içermektedir. Az miktarda U(VI) uzaklaştırılmıştır ve müreksit kaplı silika jel adsorban kullanılarak önceden konsantre edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve dedeksiyon limiti (LOD) sırasıyla 1,13 mmol.g⁻¹ ve 1 g.L⁻¹ olarak bulunmuştur.

Bir başka çalışmada, Aydın ve Soylak [38], 9-fenil-3-floron ile şelatlandıktan sonra Duolite XAD 761 reçinesinden geçirilerek U(VI) 'nın HCl çözeltisi ile kantitatif olarak elüe edilmesini incelemiştir. Böylece yüksek önderiştirme faktörü ve düşük LOD elde edilmiştir.

Youssef [39], sulu çözeltiden uranyum(VI) adsorpsiyonunda, yüksek spesifik yüzey alanına sahip sodyum bentonit kilinin teorik kapasitesini yaklaşık 12 mg.g⁻¹ bulmuştur. En iyi sonuçları, 200 mg.L⁻¹ başlangıç uranyum konsantrasyonu ile 120 dakikalık çalkalama süresi, pH 4,2 olan koşullar altında elde etmiştir. Adsorban yüzeyine yüklenen uranyum, elüsyon çözeltisi olarak 1 M CH₃COONa kullanılmasıyla yaklaşık % 90 geri kazanılmıştır.

Liu ve diğ. [40], 2-pikolilamin ile modifiye edilmiş poli (stiren-ko-maleik anhidrit) reçinesi (PA-PSMA) sentezlenmiş ve karakterize etmişlerdir. SEM sonuçlarına göre, mikro küre yapıdaki reçinenin ortalama çapı yaklaşık 200 nm olarak elde edilmiştir. Büyük taneli kürelerin U(VI)'un atık sularından kolay giderilmesi açısından avantajlı olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği açısından incelendiğinde kimyasal sorpsiyona karşılık gelen pseudo ikinci derece modele uyduğu gözlemlenmiştir. pH 5-6 aralığında 0,2 g.L⁻¹ oranında giderimin %100'e ulaştığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda endotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bir proses olduğu ifade edilmiştir. pH 5,30'da ve 298 K'de elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 518,39 mg.g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Dolatyari ve diğ. [41], çalışmalarında SBA-15 mesopoz silika parçacıklarını kaplayan N-propilsalisilaldimin ve etilen diamin propilpazidililamin Schiff baz ligandları ile katı faz ekstraksiyonu ile U(VI) ayrıştırılması ve ön-konsantre edilmesi gerçekleştirmiştir. Böylece, uranil iyonlarının Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Cr³⁺, Ba²⁺, Fe³⁺ ve Eu³⁺ gibi birçok iyondan seçici olarak ayrılması gerçekleştirilmiştir.

Abdi ve diğ. [42], polietilen glikol, sodyum dodesil benzen sülfonat, setil trimetil amonyum bromür yüzey aktif olarak ve demir(III) klorür oksitleyici ajan olarak kullanılarak kimyasal bir yöntemle polipirol sentezlemiştir. Çeşitli yüzey aktif maddelerin sentezlenen polimerler üzerindeki etkisi ve bunların uranyum adsorpsiyonu üzerindeki performansı araştırılmıştır. Maksimum uranyum giderimi, pH 5'te, optimum miktarda adsorban 0,05 g ve dengeye ulaşma süresi 7 dakika olarak belirlenmiştir. İzoterm karakterinin Freundlich modele uyum gösterdiği, maksimum adsorpsiyon kapasitesi de 87,72 mg.g⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

Guo ve diğ. [43], TBP-SBA-15, -amino propil trietoksi silan ve tributülfosfat ile işlevselleştirilmiş SBA-15 ile sentezlenmiştir. SBA-15, büyük bir BET spesifik yüzey alanına (734,5 m².g⁻¹) ve kanal yapısına sahip iyi bir inorganik adsorbandır. FT-IR analizi, amino ve fosforil gruplarının SBA-15'in yüzeyine başarıyla katıldığını ortaya koymuştur. TBP-SBA-15, geniş bir pH aralığında yüksek uranyum adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. TBP-SBA-15 üzerine U(VI) adsorpsiyonunun pseudo ikinci dereceden kinetik ve Freundlich izoterm parametreleri, adsorpsiyon mekanizmasının esas olarak kimyasal adsorpsiyon veya güçlü kompleksleştirme etkisi ile açıklanabileceği sunulmuştur.

Kam ve diğ. [44], jel bileşiminin, adsorban miktarının ve çözeltinin pH'ının % 0-3 mol maleik asit içeren N-izopropil akrilamid / maleik asit kopolimerik hidrojelleri üzerindeki uranil iyon alım kapasitesi araştırılmıştır. Hidrojel yapısındaki maleik asit miktarının artması ile uranil gideriminin 18,5 mg.g⁻¹'den 94,8 mg.g⁻¹'a yükseldiği gözlemlenmiştir.

Lv ve diğ. [45], MgO/karbon adsorbantı, tek aşamalı Mg-MOF-74 pirolizasyonu ile sentezlenmiş ve sulu çözeltiden U(VI) uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Karakterizasyon sonuçlarından, kompozitin gözenekli bir yapıya sahip olduğu bildirilmiştir. MgO/karbonun U(VI)'a karşı adsorpsiyon performansı, kesikli denemelerle incelenmiştir. Sonuçlar, MgO/karbonun U(VI)'u hızlı ve etkili bir şekilde uzaklaştırabildiğini ve literatürde bildirilen diğer adsorban materyallerden çok daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi (777,51 mg.g⁻¹) sergilediğini göstermiştir. Ayrıca kinetik parametreleri doğrultusunda partikül içi difüzyon modeline uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. MgO/karbonun U(VI)'ya karşı adsorpsiyon kapasitesi, geniş spesifik yüzey alanı ve gözenekli yapısından dolayı büyük ölçüde desteklendiği belirtilmiştir. Zeta potansiyeline ve XPS analizine

dayanarak, U(VI) giderimi için olası mekanizmanın yüzey kompleksleşmesi ve elektrostatik çekim ile açıklanmıştır.

Christoua ve diğ. [46], sulu çözeltilerden U(VI) giderimi için adsorban olarak PVP/kitosan katkılı nanofiber kullanmışlardır. Sentezlenen nanofiberler adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında FT-IR ve SEM ile incelenmiş, metal iyon konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi gibi çeşitli parametrelerin adsorpsiyon etkinliği üzerindeki etkisi, kesikli deneylerle araştırılmıştır. Malzemenin lifli yapısından ve katkılanmış nanofiber yapıları üzerinde polar grupların (örneğin karbonil grupları) varlığından kaynaklı U(VI)'a affinitesinin olduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ($Q_{max} = 167 \pm 25 \text{ g.kg}^{-1}$, pH 6,0) bunlara bağlı olarak artış gösterdiği belirtilmiştir. Geri dönüşüm deneyleri ile adsorbanın %10'dan daha az verimlilik kaybıyla dört kere daha kullanılabilmesi elde edilmiştir.

El-Maghrabi ve diğ. [47], mikrodalga-destekli yöntem kullanılarak manyetik modifiye hidroksiapatit nanopartikül (MNHA) sentezlemiş ve uranyum(VI) iyonlarının atık sulardan adsorpsiyonunu değerlendirmişlerdir. Hazırlanan nanopartikülün karakterizasyon çalışmaları için TEM, XRD, FT-IR, BET yüzey alanı ölçümleri ve manyetiklenme eğrileri ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun optimum pH'ı 5,0 ve dengeye gelme süresi 25°C sıcaklıkta 120 dk olarak elde edilmiştir. Kinetik olarak pseudo birinci derece modele ve izoterm karakteri olarak da Langmuir modele uyduğu tespit edilmiştir. Termodinamik olarak endotermik, tersinmez ve kendiliğinden gerçekleşen bir adsorpsiyon işlemi olduğu belirtilmiştir. U(VI) iyonlarının gideriminin adsorban yüzeyindeki fosfat grupları ile kompleks oluşumu sayesinde gerçekleştirdiği ifade edilmiştir. U(VI) iyonlarının desorpsiyonu için HCl, NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃ ve CH₃COONa gibi farklı elüentler incelenmiştir. Maksimum desorpsiyon verimliliğini %89'lük bir geri kazanımla Na₂CO₃ ile elde etmişlerdir. Yaklaşık %12,5'lik bir kapasite kaybıyla dört adsorpsiyon döngüsü için tekrar kullanılabilmesi belirtilmiştir.

Bu çalışmada, kitosan/polivinil alkol (Ch/PVA) ve kütlece farklı oranlarda (%0,5-5) yapıya hümik asit eklenmesi ile pH duyarlı hidrojeller elde edilmiştir. Her bir hidrojel için FT-IR, SEM, TGA ve DSC ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalara ek olarak, ortam pH'ının etkisi, termal stabilite ve şişme özellikleri açısından incelenmiştir. Sulu çözeltilerden uranil gideriminde adsorban olarak Ch/PVA ve yapıda kütlece %3 hümik asit immobilize kitosan/polivinil alkol hidrojeli

(Ch/PVA/HA:3) kullanılmıştır. Hümik asit katkılı Ch/PVA biyokompoziti bu çalışmada ilk defa adsorpsiyon amaçlı kullanılmaktadır. Adsorpsiyonun kinetik karakteri, başlangıç uranil konsantrasyonunun etkisi, pH etkisi ile birlikte bu paramaterelere adsorbanların yüzey asitliğinin etkisi potansiyometrik titrasyon eğrisi ve süspansiyonun zeta potansiyeli dikkate alınarak araştırılmıştır. Uranil iyonlarının yüklü adsorbanlardan desorpsiyonu ise liç çözeltisi olarak NaNO_3 ve NaCH_3COO çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.





2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Materyal

Çalışmada kullanılan, uranilnitrat heksahidrat ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), arsenazo-III disodyum tuzu (2,7-bis(2-arsenophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid), konsantre perklorik asit, asetik asit (%100), hidroklorik asit (%37), sodyum asetat, sodyum hidroksit, nitrik asit Merck'ten; deasetillenmiş (%85) kitosan, polivinil alkol (hidroliz derecesi: % 87-89 mol; moleküler ağırlık: 8.500–12.000), glutaraldehit (%25) Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Toz hümik asit(%85) numunesi, Arifiye/Sakarya turbası NaOH ile ekstraksiyon edildikten sonra saflaştırma için HCl ile çökeltilerek hazırlanmıştır.

Denemeler esnasında aşağıda listelenmiş laboratuvar ekipmanları kullanılmıştır.

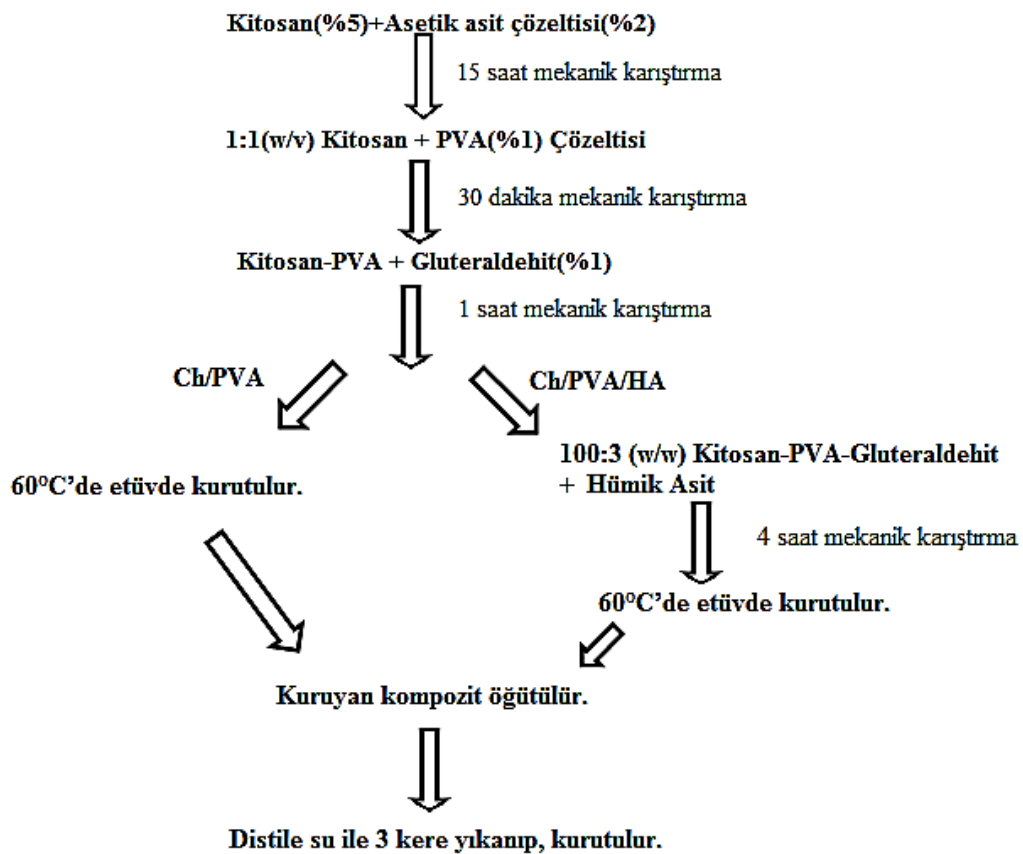
- Analitik terazi (Mettler Toledo XS105DU)
- Mekanik karıştırıcı (IKA RW20 D S000)
- Ultra saf su cihazı (MES mp MINIpure)
- Etüv (BINDER ED115)
- Öğütücü (Sinbo SCM 2934)
- Fourier-transform Infrared FT-IR (Perkin Elmer FT-IR spectrum One B Spectrometer)
- Termal gravimetrik analiz-TGA (Perkin Elmer)
- Taramalı elektron mikroskopu-SEM (ESEM-FEG/EDAX Philips XL-30)
- Diferansiyel taramalı kalorimetri-DSC (Diamond DSC)
- Vorteks (Select Bioproducts)
- pH metre (ORION 5 STAR)
- Otomatik titratör (SI Analytics 1400)
- Zeta potansiyeli cihazı (Stabino/Nanoflex)
- Rotatör (Wisemix RT-10)
- Santrifüj (Scilogex DMO-412)
- Spektrofotometre (JENWAY 6850 UV/Vis Spectrophotometer)

2.2 Ch/PVA ve Ch/PVA/HA Hidrojellerinin Hazırlanması

5 g kitosan (Ch) %2 asetik asit çözeltisi ile oda sıcaklığında %5 (w/v) 15 saat boyunca mekanik olarak karıştırılmıştır. %1'lik polivinil alkol (PVA) çözeltisi ultra saf su ile 80°C'ye ısıtılarak hazırlanmıştır. 50 g viskoz %5'lik kitosan çözeltisi ve 50 mL %1'lik PVA çözeltisi 30 dakika boyunca mekanik karıştırılmıştır.

Sonrasında 8 mL %1'lik (v/v) gluteraldehit, kitosan/PVA çözeltisine eklenerek oda sıcaklığında 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Kütlece %3 hümkik asit içeren kitosan/PVA hidrojelinin elde edilmesi için 100 g kitosan/PVA-gluteraldehit çözeltisine 3 g hümkik asit (HA) tozu ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 4 saat karıştırılmıştır.

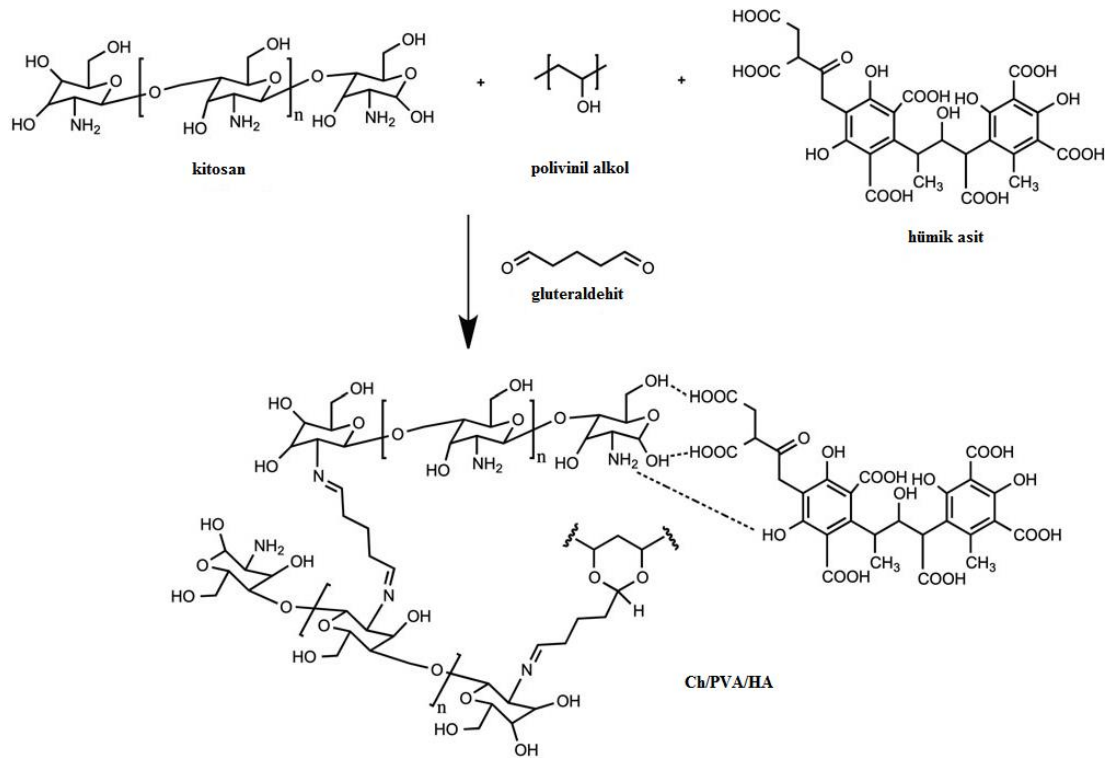
Bu aşamadan sonra, hidrojel petri kabına alınıp 60°C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş hidrojel öğütülmüş ve 3 kere distile su ile yıkandıktan sonra kurutulup muhafaza edilmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Ch/PVA- Ch/PVA/HA hidrojellerinin hazırlanması.

2.3 Hidrojellerin Karakterizasyonu

Kitosan, PVA, glutaraldehit, temsili hümik asit moleküllerinin yapıları ve bu yapılardan sentezlenen kompozitin temsili reaksiyon mekanizması Şekil 2.2’de verilmiştir. Hümik asitin, Ch/PVA ve Ch/PVA/HA hidrojellerinin moleküler yapıları IR spektrometresi (Perkin Elmer FT-IR spektromu One B Spektrometresi) ile tanımlanmıştır. Her bir bileşenin IR spektrumları, yapılardaki fonksiyonel grupları incelemek için gerçekleştirilmiştir ve spektrumlar, 2 cm^{-1} çözünürlükte en az 32 tarama ile kaydedilmiştir. Hidrojellerin termal karakterizasyonu, termogravimetrik analiz ile gerçekleştirilmiştir. 10-20 mg numune, Perkin Elmer, Diamond DSC marka bir TGA kullanılarak azot altında, oda sıcaklığından 600°C sıcaklığa $10^{\circ}\text{C.dk}^{-1}$ hızda sıcaklık artışı ile ısıtılmıştır. Camsı geçiş sıcaklığı ve hidrojellerin erime sıcaklıkları, Diamond DSC kullanılarak belirlenmiştir. 10 mg örnek, alüminyum kaplanmış örnek kaplarına yerleştirilmiştir ve daha sonra örnek tutucusuna yerleştirilmiştir. Numune daha sonra azot atmosferi altında 0°C ‘den 300°C sıcaklığa $10^{\circ}\text{C.dk}^{-1}$ arttırılarak ısıtılmıştır. Hidrojellerin mekanik çekme ölçümleri oda sıcaklığında yaklaşık $10 \times 40 \times 2.0 \text{ mm}^3$ boyutlarında ve 50 mm.dk^{-1} sabit test hızında oda sıcaklığında bir Zwick/Roell üniversal test cihazı ile belirlenmiştir. Numunelerin yüzey karakterizasyonu SEM (ESEM-FEG / EDAX Philips XL-30) ile incelenmiştir.



Şekil 2.2: Ch/PVA/HA hidrojelinin temsili reaksiyon mekanizması.

2.4 pH Duyarlılığı

Ch/PVA ve Ch/PVA/HA jellerinin pH duyarlılığı, 2 gün boyunca ortamın pH'ı 1,5-11 arasında değiştirilerek izlenmiştir. Jellerin şişme kapasiteleri gravimetrik olarak değerlendirilmiştir. Şişme kapasitesi (S) denklemi, Eşitlik 2.1'de belirtilmiştir:

$$S = (m_t - m_o)/m_o \quad (2.1)$$

m_t , herhangi bir zamanda şişme sonrası hidrojel kütlesidir ve m_o kuru hidrojel kütlesidir [48].

2.5 Dinamik Şişme/Büzülme Davranışı

Ch/PVA ve Ch/PVA/HA hidrojellerinin pH'a bağlı şişme/büzülme karakterizasyonu, ortam pH'ının 1,5 ve 11'de oda sıcaklığında çalışılmıştır. İlk tartımı alınarak kaydedilen hidrojeller, pH 1,5'te 60 dakika boyunca her bir dakikada tartılmıştır. Sonra, şişen hidrojeller NaOH çözeltisine aktarılıp, pH 11'de 60 dakika tutulmuş ve yine her bir dakikada tartılmış, kaydedilmiştir [49].

2.6 Şişme Kinetiği ve Difüzyon Katsayısı

Güç yasası denklemi(the power law), şişme kinetik parametrelerinin belirlenmesi ve kütle transfer tipinin açıklanması için, Ch/PVA ve Ch/PVA/HA hidrojellerinin şişme oranlarına uygulanmıştır. Hidrojellerin şişme mekanizması, Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$S/S_{eq} = k \cdot t^n \quad (2.2)$$

S, herhangi t bir zamanında şişme kapasitesi, S_{eq} , dengedeki şişmesi kapasitesi, k, sabittir ve n, kütle transferinin difüzyon üssüdür [50-52]. Ayrıca hidrojellerin şişme davranışını belirlemek için birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modeller kullanılmıştır. Birinci dereceden kinetik model için, herhangi bir t zamanında şişme oranı ($S_{eq}-S$) ile orantılıdır ve ayrıca, ikinci dereceden kinetik model için t/S , t ile orantılıdır. Modellerin performansını karşılaştırmak için kök ortalama kare (root mean square) hataları hesaplanmıştır [53].

Kısa süreli yaklaşım yöntemiyle (short time approximation) Ch/PVA ve Ch/PVA/HA hidrojellerinin difüzyon katsayısı belirlenmiştir. Kısa süre yaklaşım yöntemi, seçilen bir çözücü içinde hidrojellerin şişmesinin ilk %60'ı için geçerlidir ve difüzyon katsayısına Fick yasasının türev formu uygulanabilir. Difüzyon katsayısını hesaplamak için Eşitlik 2.3 kullanılmıştır:

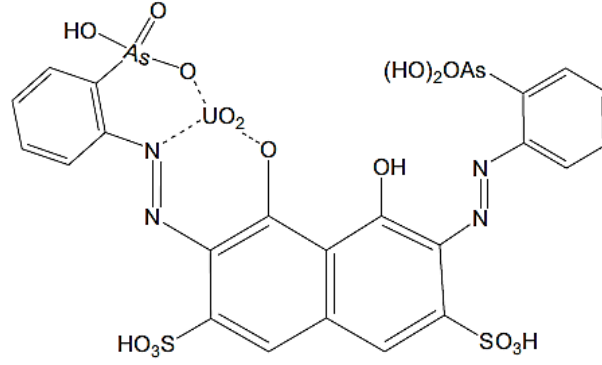
$$F = \frac{S}{S_{eq}} = 4 \left[\frac{Dt}{\pi r^2} \right]^{0,5} \quad (2.3)$$

D, $\text{cm}^2.\text{dk}^{-1}$ cinsinden difüzyon katsayısını, t, dakika cinsinden zamanı, r, cm cinsinden hidrojel yarıçapını ve S/S_{eq} , t zamanında hidrojele yayılan çözücünün fraksiyonunu ifade etmektedir [50,53].

Son olarak, sıcaklığın Ch/PVA ve Ch/PVA/HA hidrojellerinin şişme kapasitelerine etkisi incelenmiştir. Hidrojellerin şişme kapasitesi, sıcaklığın şişme kapasitesi üzerindeki etkisini belirlemek için 20°C, 40°C ve 60°C'de takip edilmiştir. Hidrojeller fosfat tamponuna batırılmış ve 2 gün boyunca 20°C, 40°C ve 60°C'de tutulduktan sonra şişme kapasiteleri Eşitlik 2.1 ile hesaplanmıştır.

2.7 Uranil Kalibrasyon Denemeleri

Farklı konsantrasyonlarda standart çözeltileri hazırlamak için 1000 ppm uranil stok çözeltisi kullanılmıştır. Kalibrasyon deneyleri için 5-30 ppm arasında başlangıç konsantrasyonlarında standart uranil çözeltileri hazırlanmıştır. 1 mL uranil çözeltisi üzerine 4 mL arsenazo(III) reaktifi (70 mg arsenazo(III), 1 L 3 M HClO₄ içerisinde çözdürülerek hazırlanmıştır.) eklenmiştir. Uranil ve arsenazo(III) kompleksinin kimyasal yapısı literatürde Şekil 2.3'teki gibi belirtilmiştir (Orabi, 2013; Savvin, 1961). Sonrasında, uranil çözeltisi yerine çözücüsü olan sudan 1 mL alınarak aynı şekilde hazırlanan referans çözeltiye karşı 651 nm'de absorbansı kaydedilir [54]. Tüm kalibrasyon deneyleri üç paralel olarak çalışılmış ve dört gün boyunca tekrarlanmıştır.



Şekil 2.3: Uranil-Arsenazo(III) kompleksi [55, 56].

2.8 Potansiyometrik Titrasyon

Adsorbanlar, oda sıcaklığında ve süspansiyon konsantrasyonu 10 g.L^{-1} de sabit tutularak $0,6 \text{ mL.dk}^{-1}$ titrasyon hızında titre edilmiştir. İlk olarak asidimetrik titrasyon ile $0,1\text{M HCl}$ kullanılarak pH 'e getirilmiştir. Sonrasında $0,1\text{M NaOH}$ ile pH 10'a çıkarılarak alkalimetrik titrasyon gerçekleştirilmiştir. Adsorban süspansiyonların pH değişimine karşılık yüzey türlerinin molar konsantrasyonlarına ait grafik elde edilmiştir.

2.9 Kesikli ve Kolon Adsorpsiyon Denemeleri

Uranil adsorpsiyonunun kinetik denemeleri $0,1 \text{ g Ch/PVA/HA:3}$ hidrojel, $10 \text{ mL } 50 \text{ ppm } \text{UO}_2^{2+}$ çözeltisi ile, süspansiyonun doğal pH'ında 5-60 dakika arasında değişen temas süresinde rotatörde 15 rpm 'de karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir süre için 3 tekrarlı çalışılmıştır. Karışım süzülerek arsenazo(III) ile 651 nm 'de spektrofotometrik olarak ölçülmüştür.

İzoterm denemelerinde çalışılan çözeltilerin başlangıç konsantrasyonları $50\text{-}600 \text{ ppm}$ arasında ayarlanmıştır. Tüm denemelerde katı/sıvı oranı, 10 g.L^{-1} de tutulmuştur. Her bir farklı konsantrasyon için 3 tekrarlı çalışılmıştır. Süspansiyonun süzülmesinden sonra, arsenazo(III) reaktifi kullanılarak uranil konsantrasyonları hesaplanmak üzere UV-Vis spektrofotometre ile 651 nm 'de ölçülmüştür.

Adsorpsiyonun pH bağımlılığı, 25° C 'de 30 dakika boyunca Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 ile 30 ppm uranil çözeltisi eklenerek, her bir numunenin pH'ı, $0,1$ veya 1 M HCl ve $0,1 \text{ NaOH}$ kullanılarak 1 ile 8 arasında ayarlanmış ve incelenmiştir.

Çalışma konsantrasyonları için uranile ait çökme eşik pH'ı, Eşitlik 2.4 kullanılarak hesaplanmıştır [35]. Böylece, uranilin deneysel koşullarda çökmesi önlenmiştir.

$$\text{pH}^* = 0,876\text{pM}_t + 2,943 \quad (2.4)$$

pH^* , çökme eşik pH'ı ve M_t , uranilin toplam molar konsantrasyonunu (mol.L^{-1}) ifade etmektedir. Uranil adsorpsiyon sisteminin denge pH değeri pH 4,5 civarındadır.

Kolon denemeleri için, 9,5 mm çaplı ve 25 cm^3 hacimli cam bürete 2 g adsorban (Ch/PVA- Ch/PVA/HA:3) doldurulmuştur. Kolondan 1000 mL 300 ppm uranil çözeltisi geçirilmiştir. Tüm deneyler oda sıcaklığında üç kez art arda ve pH 4,5 ile 5 arasında yapılmıştır. Tüm deneylerde akış hızı, $1,2 \text{ mL.dk}^{-1}$ 'ya ayarlanmıştır ve kolon çıkışından alınan her parça çözeltiliye pH ölçümü gerçekleştirilmiştir. Toplanan örneklere arsenazo(III) yöntemi kullanılarak uranil konsantrasyonu ölçülmüştür.

2.10 Desorpsiyon Denemeleri

İlk olarak, rotatörde 30 dakika boyunca, deney tüplerine 0,1 g tartılan adsorbanlar 10 mL 500 ppm uranil çözeltisi ile ayrı ayrı yüklenmiştir. Süre sonrasında, 4500 rpm'de 10 dakika santrifüjlendikten sonra, adsorplanan uranil miktarını belirlemek için santrifügatta uranil konsantrasyonu ölçülmüştür. Uranil yüklü adsorbanlar 2 mL distile su ile vortekslenerek yıkanıp, tekrar santrifüjlenmiştir. Sonrasında, her bir kuru numune 10 mL 0,1 M NaNO_3 ve 0,3 M NaAc çözeltileri ile farklı temas sürelerinde rotatörde karıştırılmıştır. Bu aşamadan sonra, numuneler santrifüjlenmiş ve santrifügatta uranil iyonu konsantrasyonu (C_1) ölçülmüştür. Tüm denemeler iki kez tekrarlanmıştır. Desorpsiyon yüzdesi Eşitlik 2.5 ve 2.6 üzerinden hesaplanmıştır.

$$Q_{DE} = \frac{C_1 V}{W} \quad (2.4)$$

$$\text{Desorpsiyon Yüzdesi} = \left[\frac{Q_{DE}}{Q_E} \right] 100 \quad (2.4)$$

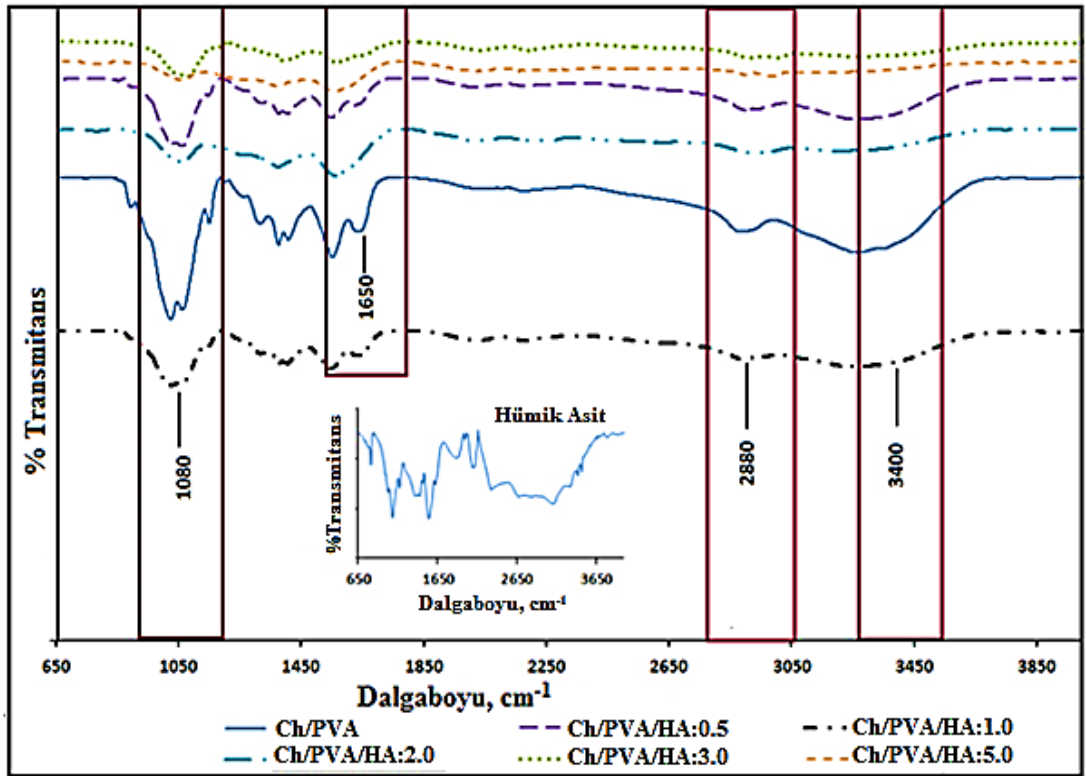
Q_{DE} desorbe edilen uranil iyon miktarı (mg.g^{-1}), V liç çözeltisinin hacmi (L) ve W adsorbanın kütlesini (g) ifade etmektedir.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

3.1 Ch/PVA ve Ch/PVA/HA Hidrojellerinin Karakterizasyonu

FT-IR analizi, hümik asit, kitosan ve polivinil alkol molekülleri arasındaki etkileşimi açıklamak için gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1: HA, Ch/PVA ve Ch/PVA/HA FT-IR spektrumları.

Şekil 3.1, HA, Ch/PVA ve Ch/PVA/HA jellerinin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. 1020 cm^{-1} 'deki pik, HA'nın polisakkaritlerinin C-O esnemesine, yaklaşık 1160 cm^{-1} 'deki yoğun pik, COOH gruplarının C-O esnemesine ve O-H deformasyonuna ve aril eterlerin ve fenollerin C-O esnemesine bağlanmaktadır. 1385 cm^{-1} 'deki pik, CH_2 ve CH_3 gruplarının C-H deformasyonu ile ve 1400 ve 1460 cm^{-1} 'deki bantlar, HA'da O-H deformasyonu ve C-O'nun gerilmesi ile açıklanmaktadır.

1540 cm^{-1} 'deki kuvvetli pik alifatik C-H deformasyonu olarak belirlenmiştir. COOH'nin C=O gerilmesinden kaynaklı yaklaşık 1880 cm^{-1} 'de yoğun bir bant

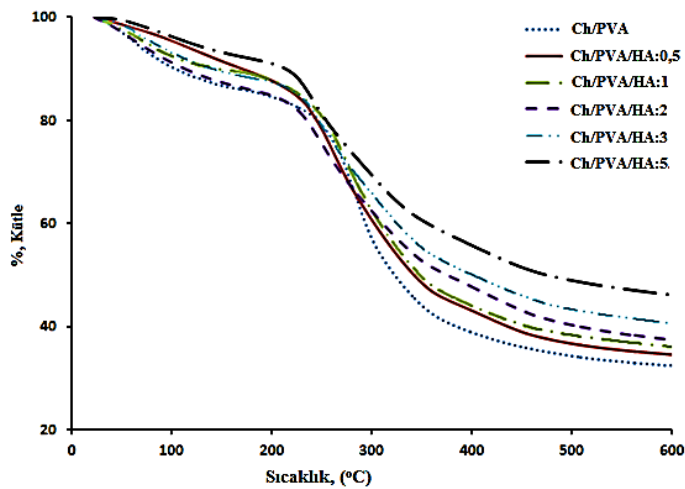
bulunur ve 3310 ve 3110 ve 2660 cm^{-1} 'de varolan geniş bantlar HA'nın asimetrik ve simetrik alifatik C-H gerilmesine bağlanmaktadır [57, 58].

3400 cm^{-1} 'e yakın maksimum kuvvete sahip olan geniş bant O-H ve N-H gerilmesini temsil eder ve yaklaşık 2880 cm^{-1} 'deki bant Ch'den C-H gerilme titreşimi ile tanımlanır. 1650 cm^{-1} 'deki karakteristik pik, Ch'deki amin gruplarının N-H bağı ile ilişkilidir ve 2900 ve 1080 cm^{-1} 'e yakın adsorpsiyon piki sırasıyla PVA'nın C-H ve C-O gerilme titreşimi ile belirtilmektedir [59, 60].

Ch/PVA ile karşılaştırıldığında Ch/PVA/HA jellerinin FT-IR spektrumlarında çeşitli farklılıklar ortaya çıkmıştır. Yaklaşık 3400 cm^{-1} (O-H grubu), 2880 cm^{-1} (C-H aralığı), 1650 cm^{-1} (N-H grubu amin grubu bağı) ve 1080 cm^{-1} (C-O grubu) bandı HA katkılıktan sonra son derece zayıflamıştır. 1650 cm^{-1} 'e yakın pik, Ch'nin amin grupları ve glutaraldehitin aldehit grupları arasındaki reaksiyonla oluşan imin bağından C=N gerilme titreşimi ile açıklanmaktadır.

1080 cm^{-1} 'deki bant, glutaraldehitin PVA'nın hidroksil grubu ile reaksiyonuna bağlı olarak asetal bağı ile ilişkilidir. Ch/PVA/HA:(3 ve 5) jeller, dalgalanmalarda önemsiz bir frekans sergilemiştir, bu, Ch/PVA ve HA arasında kimyasal etkileşimin olduğunu göstermektedir [61, 62].

Ch/PVA'nın N-H ve O-H grupları ve HA'nın O-H grupları arasındaki hidrojen bağı etkileşimi, HA'nın matriste tutunmasında önemli bir faktördür. Bu nedenle, hem HA, hem de Ch/PVA'da bulunan azot ve oksijen içeren gruplar arasındaki hidrojen bağlanması gömme işleminden kaynaklanmaktadır.

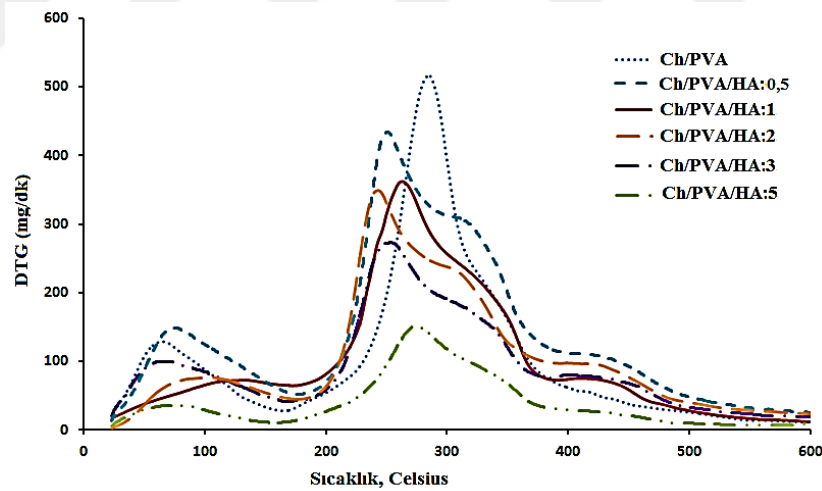


Şekil 3.2: Ch/PVA ve Ch/PVA/HA hidrojellerinin TGA termogramları.

Hidrojellerin termal stabiliteleri TGA ile doğrulanmıştır (Şekil 3.2). Ch/PVA/HA jellerinin char veriminin(char yield), Ch/PVA'ninkinden çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ch/PVA, sıcaklık arttırıldığında termal olarak kararlı değildir ve numunenin %65'i 400°C'den önce ayrıştırılmıştır.

HA'nın matrise tutunmasından sonra, char verimi değerleri neredeyse 400°C'nin üzerinde %40-45'e ulaşmıştır. Char verim oranları, Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:(3 ve 5) için sırasıyla %35, %40 ve %45 olarak bulunmuştur. En yüksek tortu ve en düşük bozunma oranı Ch/PVA/HA:5'da hesaplanmıştır. Ch/PVA/HA:(3 ve 5) için daha yüksek termal stabilite, HA ve Ch/PVA arasındaki kapsamlı etkileşime bağlanabilir. HA'nın Ch/PVA ağ sistemine katkısı olarak hidrojel zincirlerinin azalan moleküler esnekliği gösterebilir.

Orta noktadaki bozunma sıcaklığı, artan HA oranı ile artmıştır. T_{d50} değerleri, Ch/PVA, Ch/PVA/HA: (3 ve 5) için 310 °C, 400 °C ve 480 °C olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.2). T_{d50} değerindeki en yüksek artış ve en düşük kalıntı ve bunun yanı sıra en düşük bozunma oranı %5 HA katkılanan jel için elde edilmiştir.



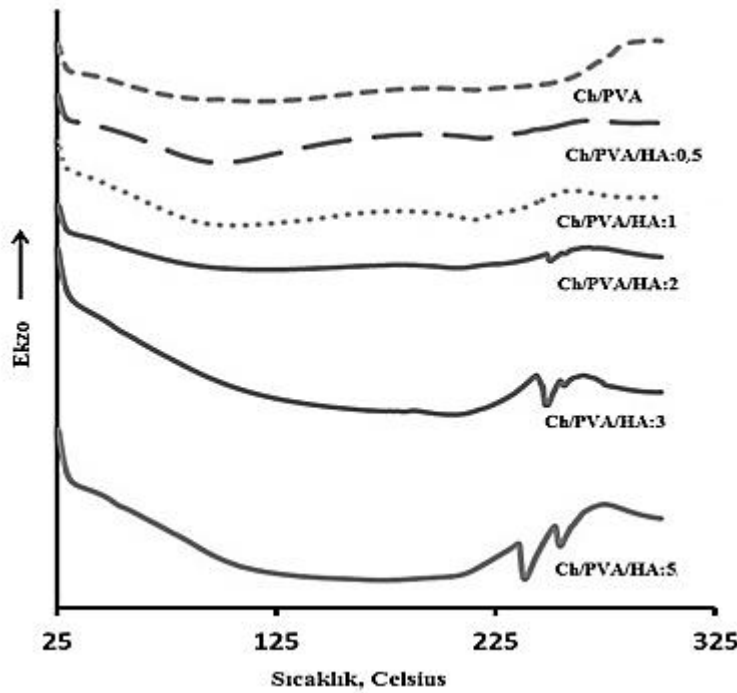
Şekil 3.3: Ch/PVA ve Ch/PVA/HA hidrojellerinin DTG eğrileri.

Şekil 3.3'teki DTG eğrilerinden anlaşılacağı üzere, Ch/PVA, Ch/PVA/HA jellerine kıyasla 25-600°C sıcaklık aralığında daha hızlı bir şekilde bozunmuştur. Ch/PVA için ağırlık kaybı, suyun uzaklaştırılması ve polimer matrisin uç zincir gruplarının bozunmasından kaynaklanmaktadır.

Ch/PVA/HA jelleri, HA içeriğinin arttırmasına rağmen azalan bir bozunma oranıyla 25-100°C sıcaklık aralığında su içeriğini kaybetmiş ve daha sonra 200°C'nin üzerinde yapıdaki uç grupları ile bozunmuştur [63, 64].

Şekil 3.3, Ch/PVA/HA hidrojenleri için dört bozunma aşaması göstermektedir. İlk aşama 100-200°C, ikinci aşama 200-280°C arasında, üçüncü kısım yaklaşık 300°C civarında, dördüncü kısım ise 400-500°C arasındadır. 100-300°C arasında Ch/PVA için sadece iki bozunma aşaması tespit edilmiştir. DTG eğrilerinin karşılaştırması ile ikinci bozunma bölgesi, tüm jeller için PVA'nın bozunmasından kaynaklanmaktadır. Tüm hidrojenler daha düşük bir bozunma oranına, bozunma sıcaklığına ve maksimum ağırlık kaybında nispeten geniş bir pike sahiptir.

Ch/PVA matrisi, Ch/PVA/HA:5 jelinden 3,41 kat daha fazla bozunma oranına sahiptir. Aynı zamanda Ch/PVA/HA:0,5 jeli, en düşük termal stabiliteye sahiptir ve termal stabilite, HA ve Ch/PVA arasında minimize edilmiş bir sinerjiye dayanarak hidrojenin inhibe edilmiş moleküler esnekliğe yol açabilir. Ch/PVA/HA hidrojenlerinin, Ch/PVA'ya kıyasla daha yüksek bir char verimi ile daha yüksek bir termal stabiliteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Termal kararlılıktaki bu artış, Ch/PVA ve jel zincirlerinin kısıtlı moleküler mobilitesi arasındaki etkileşimin artmasıyla ilişkilendirilebilir.



Şekil 3.4: Ch/PVA ve Ch/PVA/HA hidrojenlerinin DSC eğrileri.

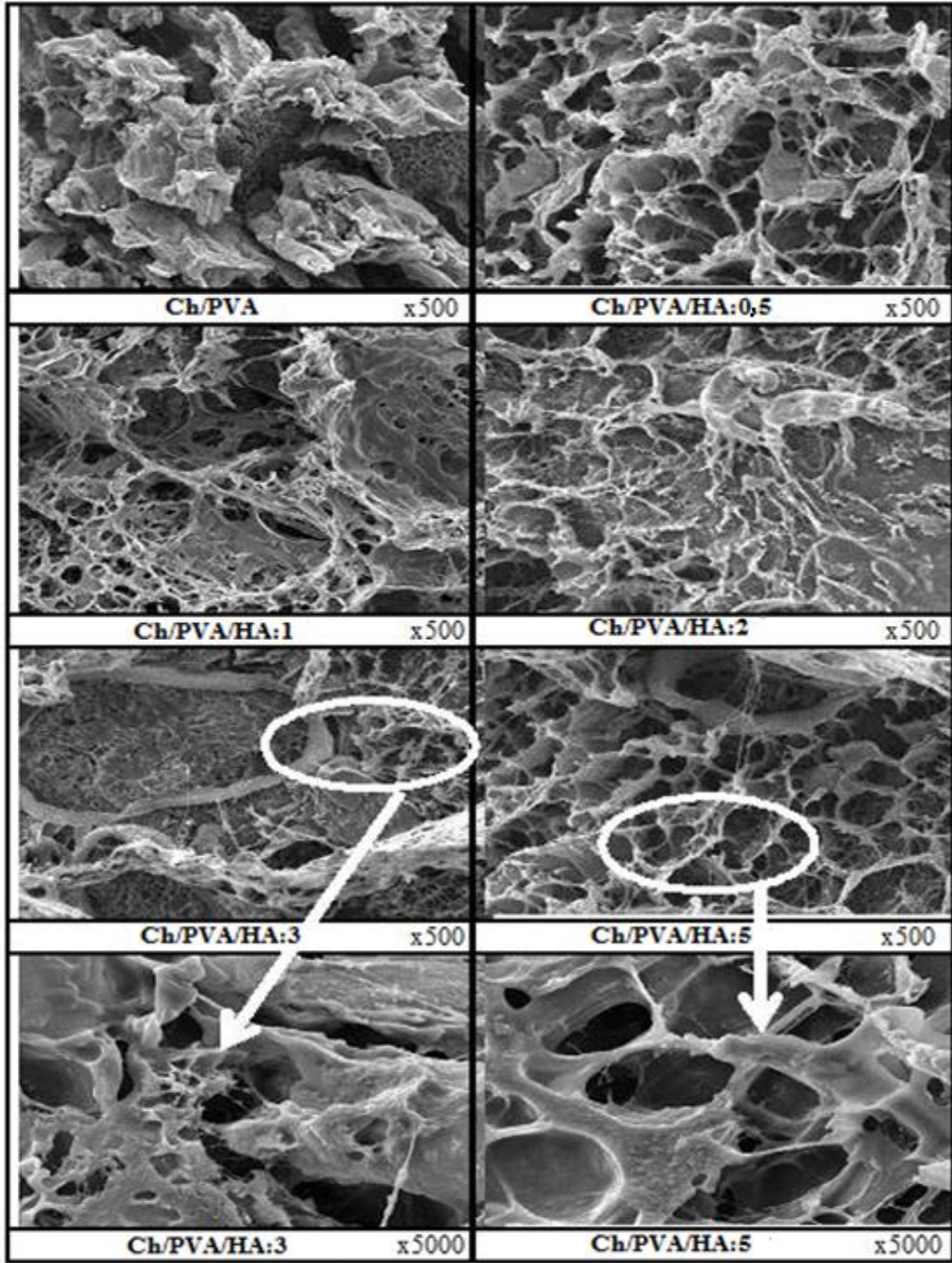
Hidrojellerin DSC analizleri, azot atmosferi altında 0-300°C arasında yapılmıştır (Şekil 3.4). Geniş endotermik pikler, 25-120°C arasında ortaya çıkmıştır ve 220°C'deki geniş pik noktası, sırasıyla Ch'nin ve PVA'nın erime noktasıyla ilişkilidir.

Şekil.3.4'te gösterildiği gibi, Ch/PVA/HA:(2, 3 ve 5) hidrojellerinin DSC eğrileri, PVA'nın erime bölgesinde diğerlerinininkine kıyasla önemli farklılıklar göstermiştir. Yaklaşık 235°C ve 260°C'de iki farklı erime pik noktası göstermişlerdir. Bu, PVA moleküllerinin zincir düzeninde değişikliklere yol açan yüksek HA içeriğine bağlanabilir. Dolayısıyla, ilgili pikler, HA ile yüksek etkileşime sahip olan polimer kristallerinin erimesine bağlanabilir. Bu iki pik noktası, en yüksek HA miktarını içeren Ch/PVA/HA:5 DSC termogramında çok daha belirgindir [65-67].

HA'nın mekanik özellikler üzerindeki etkisini gözlemlemek için Ch/PVA ve Ch/PVA/HA hidrojellerinin elastik modülü incelenmiştir. En düşük elastik modül değerleri, Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:0,5 için sırasıyla 981±47 ve 1016±34MPa olarak bulunmuştur. Buna karşılık, Ch/PVA/HA:5 en yüksek elastik modül değerine (1835±23MPa) sahiptir. Mekanik davranıştaki bu önemli değişiklik, yüksek çapraz bağlama oranına ve yüksek HA ve Ch/PVA etkileşimlerine bağlanabilir.

Hem termal, hem de mekanik analizlere göre, en düşük miktarda HA katkılı Ch/PVA jeli, en düşük termal stabiliteye ve elastik modüle sahiptir. Ch/PVA polimer ağı içerisindeki düşük HA içeriği, düşük moleküler etkileşimlerden dolayı artan zincir esnekliğine işaret etmektedir.

Şekil 3.5, Ch/PVA ve Ch/PVA/HA hidrojellerin yüzey morfolojilerini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, Ch/PVA yüzeyi, tamamen HA bulunduran bir yapıya dönüştürülmüştür. Jelin topaklı dış yapısı, aglomera parçacıkları artan HA içeriği ile yaklaşık 20-40 µm arasında değişen büyüklükte küçük gözenekler içerecek şekilde yüzeyi değiştirmiştir. Ayrıca jelde HA'nın artmasıyla gözenek boyutu azalmış, fakat gözenek sayısı önemli ölçüde artmıştır.



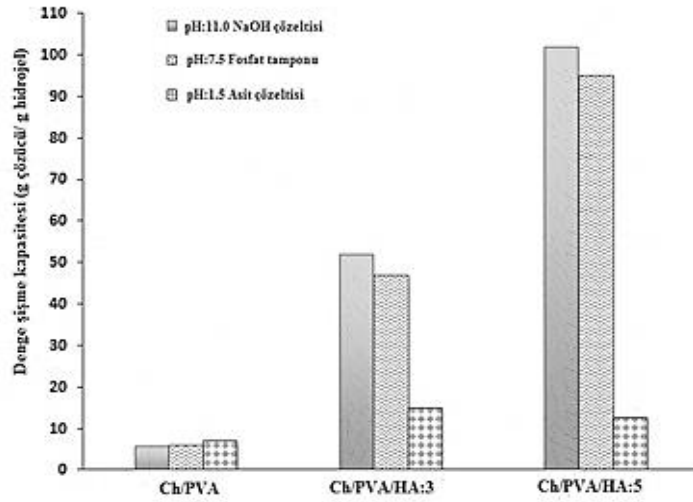
Şekil 3.5: Ch/PVA ve Ch/PVA/HA hidrojenlerinin SEM eğrileri.

Ch/PVA/HA:(3 ve 5) için SEM mikrograflarında makro aglomeratlar çok sayıda yardımcı birim (60-100 μm) ile görünmektedir. SEM sonuçlarına göre, HA molekülleri yan yana toplanmış ve polimer matrisinde artan HA içeriğine sahip moleküler kümeler yaratmıştır.

Karakterizasyon sonuçlarına göre, spesifik bantlar Ch/PVA/HA:(3 ve 5) için düşük miktarda HA içeren jellerden çok daha güçlüdür. Düşük HA içeriğine sahip jeller, Ch/PVA ve HA arasında çok zayıf bir etkileşime ve sinerjiye sahip olduğu

açıklanabilir. Ayrıca bu jellerin termal stabiliteleri önem taşımasa da moleküllerin etkileşimlerini kısıtlayabilmektedir.

Ch/PVA'nın yüzey morfolojisi, polimer matrisine düşük miktarda HA katkılıandıktan sonra etkili bir şekilde değişmemekte ve çözücüyü almak için açık gözenekler oluşmamaktadır. Bu nedenle, diğer şişme deneyleri, pH duyarlı şişme davranışının ve şişme/büzülme çevrimlerinin belirlenmesi, şişme hızı sabiti, şişme üssü, başlangıç şişme hızı ve difüzyon katsayısı belirlenmesi Ch/PVA/HA: (3 ve 5) ile yapılmıştır.



Şekil 3.6: Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 hidrojenlerinin 20 °C’de pH 1,5, pH 7,5 ve pH 11’de şişme kapasite değerleri.

3.2 Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:(3 ve 5) Hidrojellerinin pH Duyarlılığı

Ortamın pH değeri, Ch/PVA/HA jellerinin şişme davranışları üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Ch/PVA/HA jelleri, farklı pH'larda şişme kapasitelerinde ciddi farklılıklar göstermektedir. Jellerin pH duyarlılığını analiz etmek için farklı pH'lardaki şişme davranışları oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Tüm jeller, pH 1,5'te daha az miktarda ve pH 11'de maksimum seviyede şişme derecelerine ulaşmıştır.

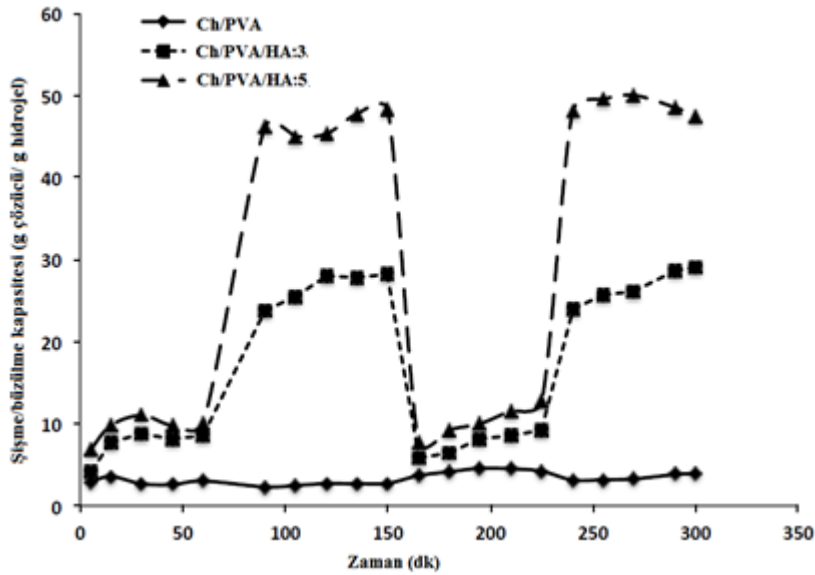
Ch/PVA/HA hidrojenleri üzerindeki karboksilik asit molekülleri, asidik pH koşullarında protonlanmış aside dönüştürülmüş ve şişme oranının düşmesine neden olmuştur; dolayısıyla, pH 1,5 çözeltisinde Ch/PVA/HA:(3 ve 5) şişme kapasiteleri minimum elde edilmiştir. Aynı zamanda, asidik pH koşullarında, Ch/PVA/HA

jellerinde ayrışan karboksilik asit gruplarının varlığı nedeniyle, çok fazla hidrojen bağı olmasından dolayı polimer zincirlerinin gevşemesini sınırlandırmıştır.

Fosfat tamponunda (pH 7,5), iyonize yan gruplar, itme kuvvetleri ve daha yüksek şişme oranları nedeniyle şişme kapasiteleri önemli ölçüde artmıştır.

pH değeri 11'e yükseltildikten sonra, karboksilik asit grupları kısmen iyonize edildi ve polimer zincirleri arasında elektrostatik itme meydana getirerek jellerin şişmesine yol açan birçok hidrojen bağı kırılır.

Ortam pH'ı 7,5 ve 11 iken jellerin şişme kapasiteleri (Şekil 3.6) yaklaşık olarak aynıdır ve pH 1,5 çözeltisi ile karşılaştırıldığında çok yüksektir. Bu nedenle, bu aşamadan sonraki şişme deneyleri sadece fosfat tamponu kullanılarak yapılmıştır.

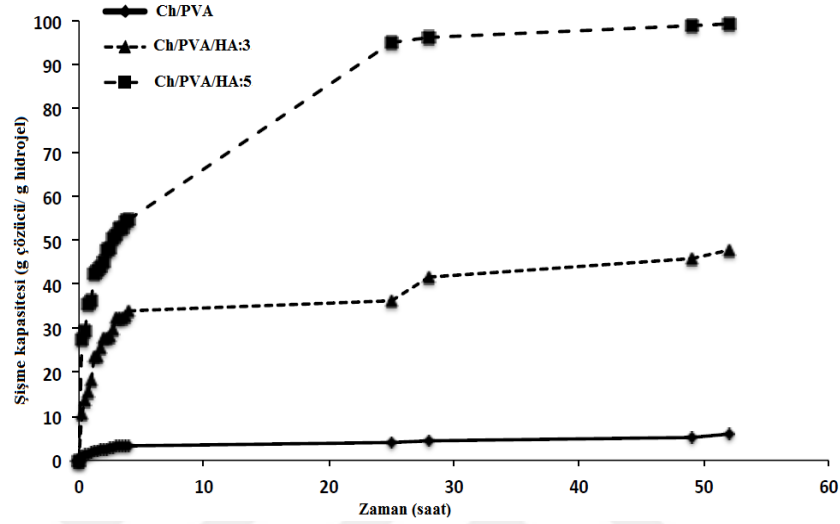


Şekil 3.7: Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 hidrojellerinin 20 °C'de pH'a bağlı şişme/büzülme davranışları.

3.3 Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:(3 ve 5) Hidrojellerinin Dinamik şişme/büzülme davranışı

Ch/PVA ve Ch/PVA/HA jellerinin dinamik şişme/büzülme davranışını değerlendirmek için, jellerin S_{eq} değerleri asidik ve bazik pH'ta incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.7'de sunulmuştur. Ch/PVA/HA:(3 ve 5) jelleri, asidik koşullardan (pH 1,5), bazik koşullara (pH 11) olan pH değişimi esnasında hızlı bir şekilde adsorplama/desorplama gerçekleştirmiştir.

Asidik pH koşullarında, anyonik karboksilat grupları protonlanır ve polimerik ağın çökmesine neden olur. pH'ın 11'e yükselmesi ile birlikte, karboksilik asit gruplarının iyonlaşması meydana gelir ve hidrojen bağları kopar. Gruplar arasındaki itici etki hidrojinin şişmesini arttırarak daha yüksek bir şişme oranı elde edilmesine neden olmaktadır.



Şekil 3.8: Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 hidrojellerinin 20 °C'de şişme davranışları.

3.4 Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:(3 ve 5) Hidrojellerinin Fosfat Tamponunda Şişme Davranışı

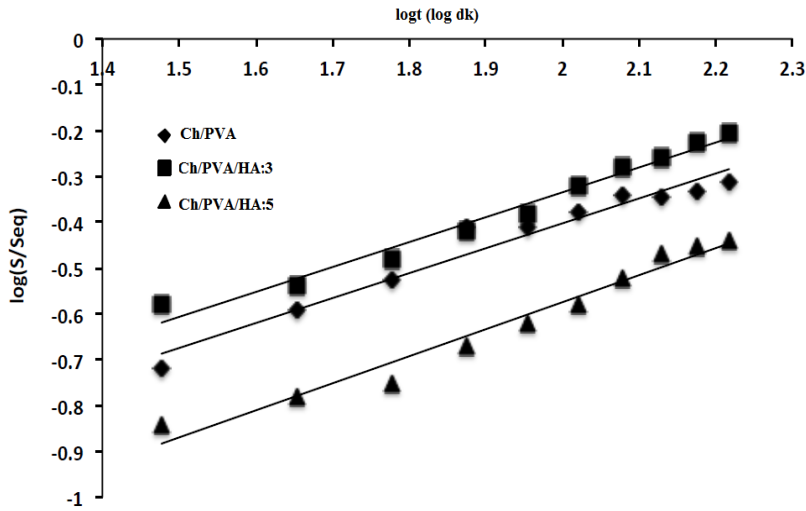
Şekil 3.8'de Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:(3 ve 5) hidrojellerinin pH 7,5 fosfat tamponunda zamana bağlı dinamik şişme davranışı gösterilmiştir. Şekilde gösterildiği gibi, fosfat tampon çözeltisinde, tüm jeller yaklaşık 24 saatte şişme dengesine ulaşmıştır. Ch/PVA/HA:5 hidrojinin fosfat tamponunu absorblaması diğer hidrojellerinkinden daha fazladır. $S_{eqCh/PVA}$ 5,9 g.g⁻¹ iken, $S_{eqCh/PVA/HA:(3 ve 5)}$ sırasıyla 47,7 ve 99,2 g.g⁻¹ bulunmuştur.

Ch/PVA hidrojelinde şişme denemelerinin tüm aşamasında yavaş bir hıza sahip olmuştur. Ch/PVA/HA:(3 ve 5), denemelerin ilk aşamasında yüksek bir şişme oranına sahiptir. Fosfat tampon emilim oranları 6 saat sonra önemli ölçüde artmıştır ve jeller, en yüksek şişme değerlerine ulaşmıştır. HA miktarının artmasıyla Ch/PVA matrisinin şişme için oldukça uygun hale gelmesi ve fosfat tamponunun daha iyi difüze olması ile sonuçlanmıştır.

3.5 Fosfat Tamponunda Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:(3 ve 5) Hidrojellerin Şişme Kinetik Çalışması

Jellerin kinetik profilleri, Fick yasası kullanılarak modellenmiştir. Fick yasası, jel zincirlerinin gevşeme derecesine bağlıdır. Hidrojel zincirleri yüksek mobilite ve çözücü difüzyon oranına sahip olduğunda, bu mekanizma Fickian kütle transferi olarak gösterilir. Buna karşılık, jel zincirleri çözücünün difüzyonuna izin vermek için yeterince hareketli değildir; bu model Fickian olmayan kütle transferi olarak ifade edilebilir.

Fick yasası, birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik denklemler şişme verisine ve difüzyon üssüne (n), difüzyon sabitine (k) ve Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:(3 ve 5)'nin başlangıç şişme hızına uygulanarak hesaplanmıştır. Aktarım olaylarının tipleri Eşitlik 2.2 kullanılarak belirlenmiştir. Eşitlikte, Fickian kütle transferinin bir tanımı olarak n değeri 0,5'tir. n , 0,5 ile 0,89 arasında iken, Fickian olmayan bir taşıma mekanizmasını ifade etmektedir [68]. Şişme üslerinin (n) değerlendirilmesinde S_{eq} değerleri kullanılmıştır.



Şekil 3.9: Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 hidrojellerinin 20 °C'de pH 7,5 fosfat tamponunda log(t)- log(S/Seq) grafiği.

Şekil 3.9'da $\log\left(\frac{S}{S_{eq}}\right)$ 'ye karşı log(t) grafikleri sunulmuştur. n ve k değerleri çizgilerin eğiminden ve kesişiminden hesaplanmış ve Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. Tüm jeller için n değerlerinin 0,5'in üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Ch/PVA, Ch/PVA/HA:(3 ve 5) hidrojellerinin n ve k değerleri sırasıyla 0,59; 0,54; 0,54 ve 1,42; 1,49; 1,75.

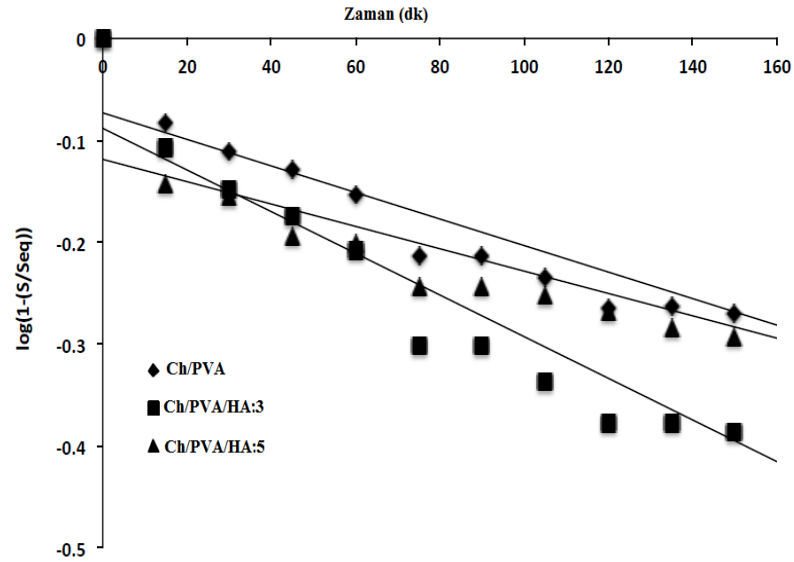
Doğrusal regresyon katsayısı (R^2) değerleri 0,95 ile 0,97 arasında, model hatası ise %5-6,5 arasındadır.

Çizelge 3.1: Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 için n ve k değerleri.

	Ch/PVA	Ch/PVA/HA:3	Ch/PVA/HA:5
<i>n</i>	0,54	0,54	0,59
<i>K</i>	1,42	1,49	1,75
Model Hatası(%)	5	6,5	5,8

Bu sonuçlar, Fick yasasının fosfat tamponundaki jellerin şişme davranışının belirlenmesinde kullanılabileceğini göstermiştir. n değerleri 0,5 ile 0,89 arasındadır; kütle transfer modeli Fickian olmayan tip olarak tanımlanır.

Bu nedenle jellerdeki fosfat tampon difüzyon mekanizması Fickian olmayan bir modeldir ve difüzyon hızı zincir gevşeme oranından daha azdır. Ch/PVA'daki HA içeriği ile birlikte yapıda bulunan bir dizi makromoleküler zincir artışı, fosfat tampon moleküllerinin jele hızlı bir şekilde yayılmasına izin vermemiştir.

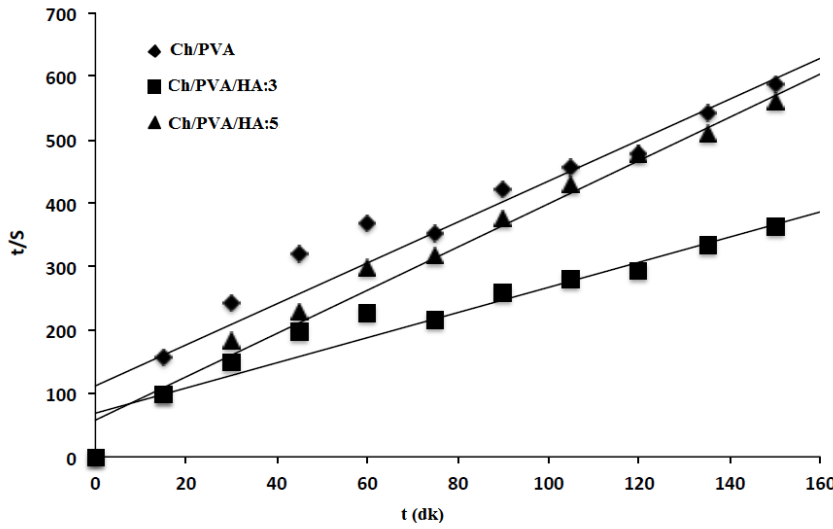


Şekil 3.10: Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 hidrojjellerinin 20°C'de pH 7,5 fosfat tamponunda t- log(1-(S/Seq)) grafiği.

Hidrojjellerin şişme kinetiği birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modellerle incelenmiştir. Birinci dereceden kinetik için, herhangi bir zamanda t şişme oranı ($S_{eq}-S$) ile orantılıdır. Şişme oranı Eşitlik 3.1'deki gibi açıklanmıştır:

$$\log(1 - S/S_{eq}) = K_t \quad (3.1)$$

$\log\left(1 - \frac{S}{S_{eq}}\right)$ t'nin bir fonksiyonu olarak grafiği düz bir çizgi verir (Şekil 3.10). K değerleri Ch/PVA, Ch/PVA/HA:(3 ve 5) için 0,0010, 0,0013 ve 0,002 olarak hesaplanmıştır. Doğrusal regresyon katsayısı değerleri 0,84 ile 0,94 arasında, model hatası ise %28-32 arasındadır (Eşitlik 2.2). Model hata sonuçlarının yüksek olmasından dolayı, birinci dereceden kinetik model, jellerin şişme davranışları için uygun değildir.



Şekil 3.11: Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 hidrojellerinin 20 °C'de pH 7,5 fosfat tamponunda t- t/S grafiği.

İkinci dereceden kinetik model, hidrojellerin şişmesini açıklamak için yaygın olarak kullanılmaktadır.

$$t/S = A + B_t \quad (3.2)$$

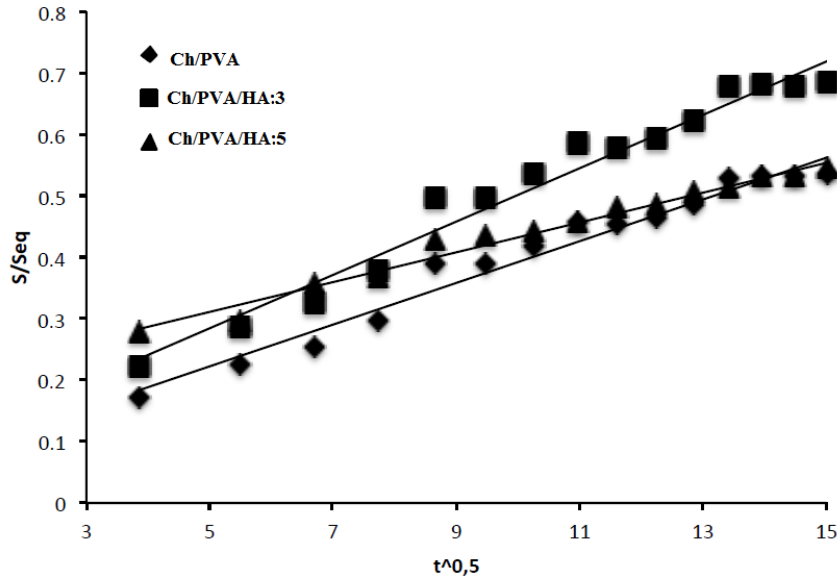
İkinci mertebeden kinetik model için, Şekil 3.11'de Eşitlik 3.2'den elde edilen sonuçlarla $\left(\frac{t}{S}\right)$ 'nin t(dk) grafiği verilmiştir. S, herhangi bir zamanda şişme kapasitesidir, $A = \left(\frac{1}{ds/dt}\right)_0$, jelin başlangıç şişme hızıdır ve $B=1/S_{max}$, teorik denge şişme derecesinin tersidir (Şekil 3.11 ve Çizelge 3.2).

Ch/PVA/HA:(3 ve 5) için benzer şişme eğri eğimi elde edilmiştir. Çizelge 3.2'den, başlangıç Ch/PVA/HA:(3 ve 5) şişme hızları, Ch/PVA'ninkinden daha büyüktür. Doğrusal regresyon katsayıları 0,98 ile 0,99 arasında ve ayrıca model hatası % 7,1-12

arasındadır. Ch/PVA/HA:(3 ve 5) S_{eqteo} değerleri hemen hemen S_{eqden} değerleri ile aynıdır. İkinci dereceden kinetik modelin, Ch/PVA/HA hidrojenlerinin şişme davranışları için uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 3.2: Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 için 20 °C’de başlangıç şişme oranı, teorik ve deneysel denge şişme oranları.

	Ch/PVA	Ch/PVA/HA:3	Ch/PVA/HA:5
$\left(\frac{1}{dS/dt}\right)_o$	57,75	68,69	111,8
S_{eq} (teorik)	0,28	0,33	0,508
S_{eq} (deneysel)	0,26	0,29	0,467
Model Hatası(%)	7,1	12	8,2

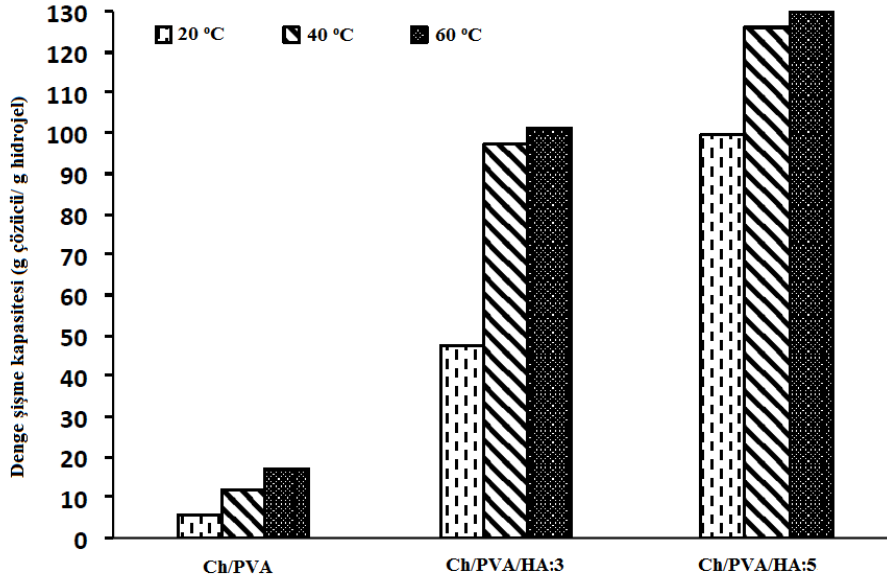


Şekil 3.12: Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 hidrojenlerinin 20 °C’de pH 7,5 fosfat tamponunda $S/Seq - t^{1/2}$ grafiği.

3.6 Ch/PVA ve Ch/PVA/HA: (3 ve 5) Hidrojellerinin Difüzyon Katsayısı

Ch/PVA/HA:(3 ve 5) için $\frac{S}{Seq} - t^{1/2}$ grafiği Şekil 3.12’de verilmiştir. Difüzyon katsayısı (D) eğrinin eğiminden hesaplanmıştır [69]. Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:(3 ve 5) için D değerleri sırasıyla $1,15 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{dk}^{-1}$, $2,26 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{dk}^{-1}$ ve $3,69 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{dk}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Difüzyon katsayılarının jeldeki HA miktarı ile orantılı artış gösterdiği bulunmuştur. Bu yüzden, fosfat tamponunun Ch/PVA/HA jellerine difüzyon hızı, Ch/PVA'dan daha hızlı olmuştur.



Şekil 3.13: Ch/PVA, Ch/PVA/HA:3 ve Ch/PVA/HA:5 hidrojjellerinin pH 7,5 fosfat tamponunda şişme dengesine sıcaklığın etkisi.

Bir hidrojjelin şişme davranışı, doğrudan sıcaklıktan etkilenir. Sıcaklık, jellerin hem moleküler hareketliliğini hem de kütle transfer hızını değiştirir. Sıcaklığın Ch/PVA/HA jellerinin S_{eq} üzerindeki etkisi, 20-60 °C aralığındaki ortam sıcaklığında incelenmiştir. Sonuçlar Şekil.3.13'te gösterilmiş ve Ch/PVA/HA:(3 ve 5)'nin S_{eq} değeri yükselen bir sıcaklık ile arttığını bildirmiştir.

40 °C'deki S_{eq} değeri, 20 °C'dekinden yaklaşık olarak iki kat daha yüksektir. H bağlarının sıcaklığın yükselmesiyle kırıldığı ve dolayısıyla S_{eq} miktarını arttırdığını söylemek mümkündür. Artan sıcaklık ile S_{eq} 'deki artış, polimer zincirlerinin yüksek termal mobilitesinden kaynaklanmaktadır. Polimer zincirleri artan kinetik enerji nedeniyle daha hızlı hareket etmesinden dolayı, fosfat tamponunun difüzyon işlemi etkili bir şekilde gerçekleşmiştir.

3.7 Hidrojellerin Çapı ve Spesifik Yüzey Alanı

Hidrojjellerin çapları ve spesifik yüzey alanı sonuçları Çizelge 3.3'te verilmiştir. Ch/PVA hidrojjelinin çapı 852,50 µm ve spesifik yüzey alanı 0,008 m².g⁻¹ iken, artan HA miktarı ile çapın küçüldüğü ve spesifik yüzey alanının da arttığı görülmektedir.

Maksimum spesifik yüzey alanı Ch/PVA/HA:3 için $0,509 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ bulunmuş ve HA içeriği daha da arttıkça azalma göstermiştir. Minimum çap da yine Ch/PVA/HA:3 ile $32,11 \text{ }\mu\text{m}$ olarak elde edilmiştir ve tanecik çapı HA içeriğinin %3'ten fazla arttığı durumda artış göstermiştir. Bu sebeple adsorpsiyon denemeleri hümik asit katkısız Ch/PVA hidrojel ve kütlece %3 hümik asit katkılı Ch/PVA/HA:3 hidrojel ile denenmiş sonuçlar karşılaştırılmıştır.

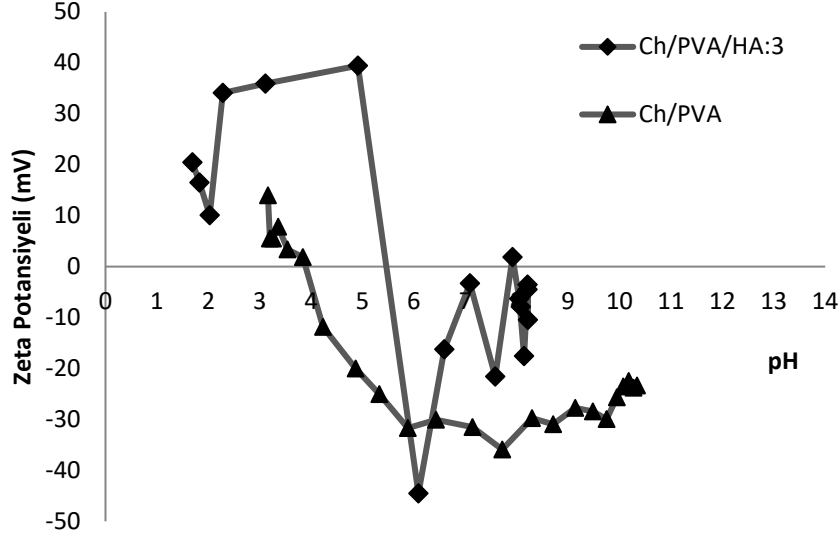
Çizelge 3.3: Hidrojellerin çap ve spesifik yüzey alanı değerleri.

Hidrojeller	d(0,5)- (μm)	Spesifik Yüzey Alanı ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Ch/PVA	852,50	0,008
Ch/PVA/HA:0,5	750,66	0,0103
Ch/PVA/HA:1	549,10	0,0142
Ch/PVA/HA:2	182,75	0,219
Ch/PVA/HA:3	32,11	0,509
Ch/PVA/HA:5	427,18	0,015

3.8 Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli, çözeltideki potansiyel fark $|\pm 30| \text{ mV}$ dışında ise süspansiyon stabildir. Zeta potansiyelinin 0 olduğu nokta 0 yük noktasıdır. Ch/PVA için süspansiyon pH 5'ten sonra -30 mV 'tan aşağı inmiş ve stabil olmuştur (Şekil 3.14). Ch/PVA/HA:3 süspansiyonunun pH 2-6,5 arasında stabil olduğu görülmektedir, bunun dışındaki noktalarda stabil değildir.

Ch/PVA hidrojel 0 yük noktasında stabil değildir. Ch/PVA/HA:3 için ise 0 yük noktasında $+30\text{mV}$ 'tan -30mV 'ta düşüş gözlemlenir ve yüzey yükü pozitiften negatife dönüşmektedir. Hümik asitte sadece polifenolik yapılar değil şeker ve poliol grupları da mevcuttur ve OH^- iyonları ile hidrojen bağı oluşturmaktadır. Ch/PVA hidrojeline HA'nın immobilizasyonu partikül süspansiyonlarının kararlı hale geçmesine sebep olmuştur.

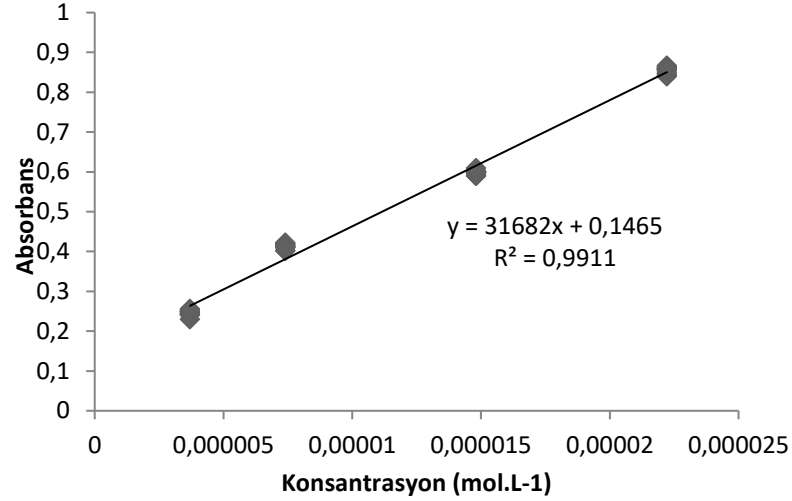


Şekil 3.14: Zeta potansiyeli grafiği.

Her iki hidrojel de, çalışılan pH da pozitif potansiyel farkına sahip olmasından dolayı yüzeydeki potansiyelin çözelti potansiyelinden yüksek olması anlamına gelmektedir. İki hidrojel için de sulu çözeltideki doğal pH'ı yaklaşık 4,5 ki bu pH da Ch/PVA/HA:3 için zeta potansiyeli + 38,6 mV; Ch/PVA için ise -12,8 mV bulunmuştur. Çalışma pH'ında Ch/PVA/HA:3 pozitif yüklü, Ch/PVA negatif yüklüdür.

3.9 Kalibrasyon

Arsenazo(III) ile spektrofotometrik uranyum tayin metodu [54] kullanılarak gerçekleştirilen kalibrasyon denemelerinden elde edilen veriler incelenmiş, kalibrasyon grafiği Şekil 3.15'te verilmiş, grafikten elde edilen denklem, determinasyon katsayısı, LOD ve LOQ değerleri ise Çizelge 3.4'te verilmiştir. Kalibrasyon verileri %95 güven aralığında yer almaktadır.



Şekil 3.15: Kalibrasyon grafiği.

Çizelge 3.4: Kalibrasyon parametreleri.

Kalibrasyon Denklemi	Abs. = 31682 C + 0,146
R²	0,991
LOD (mol/L)	1,57x10 ⁻⁵
LOQ (mol/L)	4,76x10 ⁻⁵

3.10 Potansiyometrik Titrasyon

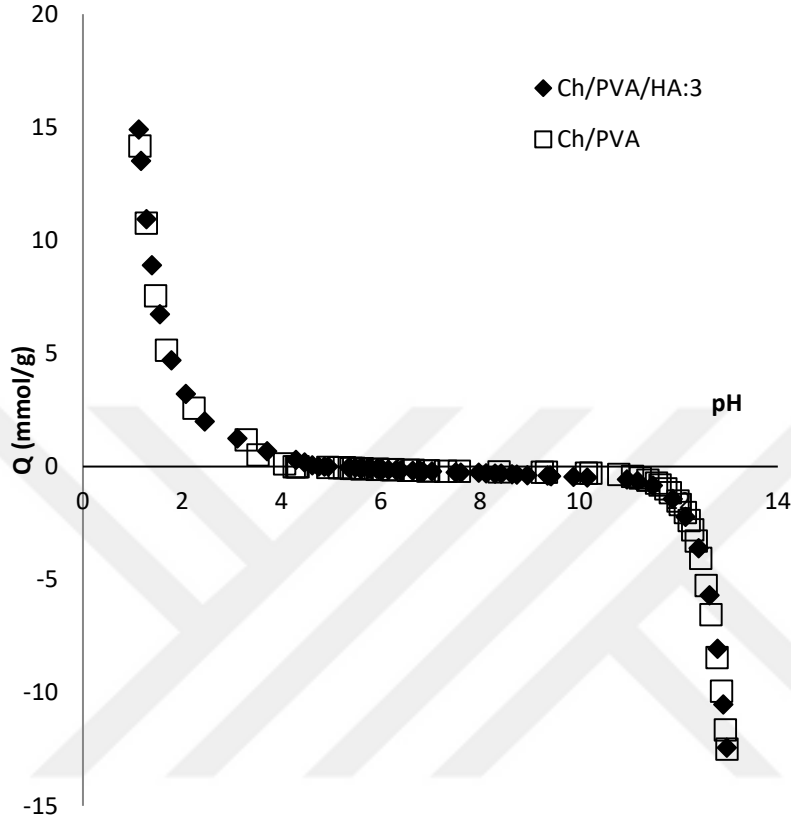
Titration eğrisinin x eksenini kestiği nokta adsorban yüzeyinin nötr olması demektir. Bu noktada okunan pH değeri sıfır yük noktasına (PZC) karşılık gelmektedir. Adsorban yüzeyi pH < pHPZC olduğunda pozitif yüklü, pH > pHPZC olduğunda ise negatif yüklüdür.

0,1g adsorban/10mL distile su konsantrasyonundaki süspansiyonlarda kullanılan Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3'ün titrasyon grafiği Şekil 3.16'da verilmiştir. Grafikteki değerler Eşitlik 3.3'teki denklem üzerinden hesaplanmıştır. Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 süspansiyonu için titrasyon eğrisindeki herhangi bir noktada;

$$C_A - C_B + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = [\equiv \text{FeOH}_2^+] - [\equiv \text{FeO}^-] \quad (3.3)$$

yazılabilmektedir. '[OH⁻], [H⁺], [≡FeOH₂⁺], [≡FeO⁻]' ifadeleri birim hacimdeki çözünen maddeleri içermekle birlikte yüzey türlerinin molar konsantrasyonlarını (mol.L⁻¹), C_A ve C_B ise süspansiyona ilave edilen asit veya bazın, denklemin diğer tarafındaki ifadeler de α-FeOOH ile bağlanan H⁺ konsantrasyonunu (mol.L⁻¹),

belirtmektedir. Gerçek yüzey yükü, toplam eklenen asit veya baz ile adsorbanın kullanılan miktarı için dengedeki H^+ ve OH^- iyon konsantrasyonları arasındaki farktan pH'nin fonksiyonu olarak hesaplanabilmektedir.



Şekil 3.16: Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 için pH titrasyon grafiği.

Hem Ch/PVA, hem de Ch/PVA/HA:3 için matriste kitosandan ve hem kitosan hem de hümik asitten kaynaklı hidroksil grupları mevcuttur. Her iki adsorban için de gerçekleştirilen pH titrasyonu sonucunda pH duyarlılığı gösteren bir karakter gösterdikleri gözlemlenmiştir. Hümik maddeler poliprotik zayıf asittir, pH'a bağlı davranış gösterirler. HA, farklı kimyasal ortama sahip farklı fonksiyonel gruplara sahip hidroksil, karboksil, amin ve fenolik gruplara sahip olması nedeniyle en az iki asidik sabite sahip olabilir. Ch/PVA/HA:3 hidrojel yapılarında kullanılan hümik asit numunesi, kimyasal ortamına göre pH 2 ve 6 civarında deprotonasyon yapabilen karboksil gruplara sahiptir [70]. Bu özelliği Ch/PVA/HA:3 için elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrisini doğrulamaktadır.

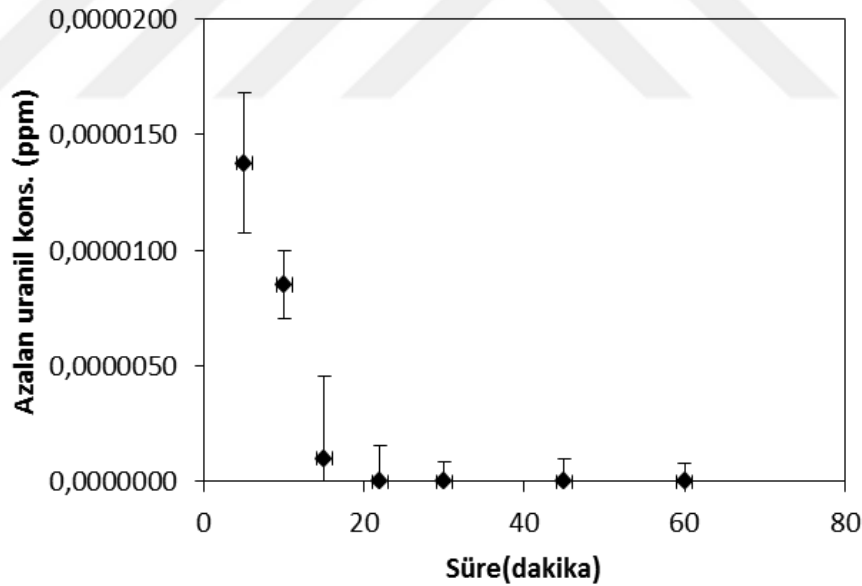
Potansiyometrik titrasyonda sıfır yük noktasının olduğu pH değerleri Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 zeta potansiyellerinin stabil olduğu pH aralığında elde edilmiştir. Adsorbanlar için zeta potansiyeli ve pH titrasyon sonuçları uyumlu çıkmıştır.

3.11 Kinetik Denemeleri

Kinetik çalışmalarında süreye bağlı olarak azalan uranil konsantrasyonu üzerinden sistemin maksimum adsorpsiyona ulaştığı zaman belirlenmiştir. Süre çalışmalarında başlangıç konsantrasyonu olarak 50 ppm uranil çözeltisi hazırlanmış ve 5, 10, 15, 22, 30, 45, 60 dk olarak kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon prosesinde sistem dengeye geldiği anda, adsorban maddenin birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı Eşitlik 3.4'teki gibi hesaplanmaktadır.

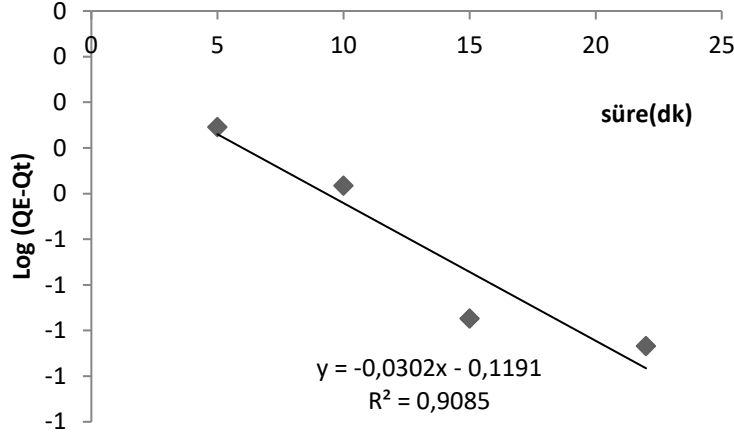
$$Q_e = (C_o - C_e).V/m \quad (3.4)$$

Grafikten belirlendiği üzere deneye ulaşma süresi 30 dk olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.17).

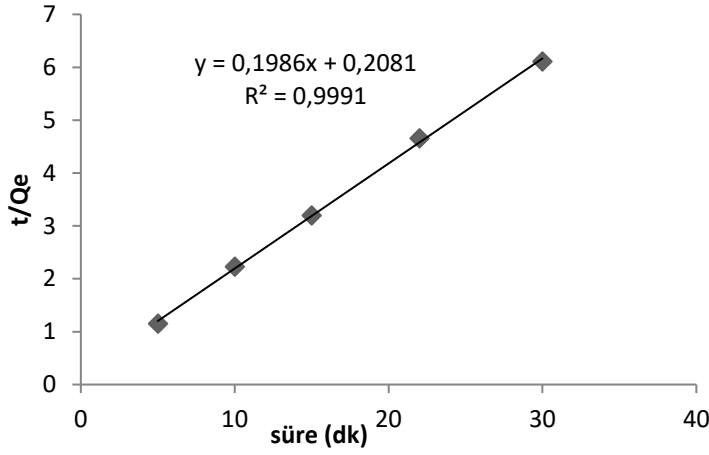


Şekil 3.17: Süre ile azalan uranil konsantrasyonu grafiği.

Psedo 1. derece ve psedo 2. derece kinetik modelleri çözelti fazından yüzeye kadar olan adsorpsiyonu yorumlamak için incelenmektedir. Kinetik denemelerinden elde edilen sonuçlara psedo 1. derece ve psedo 2. derece denklemleri uygulandığı durumda elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 3.18 ve Şekil 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.18: Psedo 1. derece kinetik model.



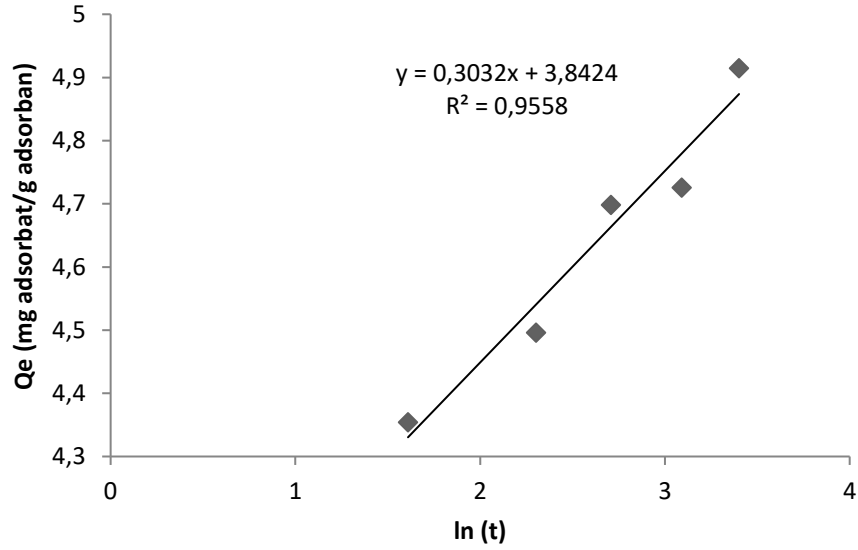
Şekil 3.19: Psedo 2. derece kinetik model.

Ch/PVA/HA:3 ile adsorpsiyon işleminde, çözeltilerden adsorban yüzeyine uranil transferi için k değeri yaklaşık 0,21 olarak elde edilmiş ve psedo ikinci derece modele uygun olduğu bulunmuştur. Benzer şekilde, işlevselleştirilmiş SBA-15 mezopor yapıda silika parçacıkları [41] ve sulu ferrik oksitle modifiye edilmiş zeolitler [36] üzerine uranil adsorpsiyon kinetiğinin psedo ikinci dereceden karakter gösterdiğini ifade etmiştir. Psedo birinci ve ikinci derece kinetik model denklemlerinden elde edilen parametreler Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5: Ch/PVA/HA:3 için psedo birinci ve ikinci derece kinetik parametreler.

	k_1 (dk) ⁻¹	k_2 g.(mg.dk) ⁻¹	Q_E cal. (mg.g ⁻¹)	R^2
Psedo birinci derece	0.069		0.76	0.908
Psedo ikinci derece		0.189	5.03	0.999

Şekil 3.20’de Ch/PVA/HA:3 için uygulanan Elovich kinetik modelinin grafiği verilmiştir. Elovich modeli heterojen sistemler için kimyasal adsorpsiyonu karakterize etmektedir [71]. Elovich model sabitleri Çizelge 3.6’da verilmiştir. R^2 değeri 0,956 olarak elde edilmiştir.

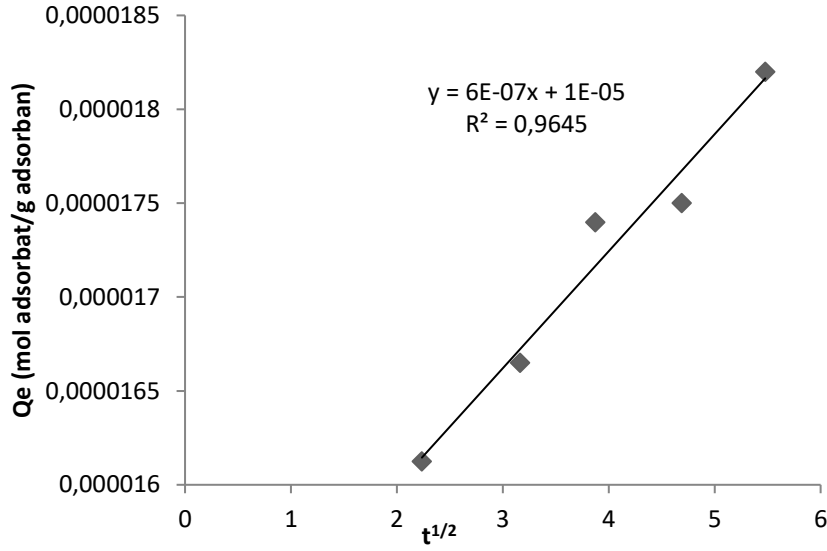


Şekil 3.20: Elovich kinetik model.

Çizelge 3.6: Ch/PVA/HA:3 için partikül içi difüzyon, Bangham ve Elovich kinetik parametreleri.

	k_i mg.dk ^{1/2} .g ⁻¹	k_0 L/(mg.L ⁻¹)	$\alpha_{Bangham}$	$\alpha_{Elovich}$ mg.(g.dk) ⁻¹	β g.mg ⁻¹	R^2
Partikül içi difüzyon	6x10 ⁻⁷					0.964
Bangham		-	-			0.547
Elovich				9.33x10 ⁴	3.30	0.956

Uranilin Ch/PVA/HA:3 üzerine adsorpsiyonunda kütle aktarım direnç etkilerinin belirlenmesi amacıyla deneysel verilere partikül içi difüzyon, Weber-Morris [$Q_t = K_i \cdot t^{1/2} + C$], modeli uygulanmış; farklı süreler için elde edilen partikül içi difüzyon hız sabiti ve regresyon katsayısı Çizelge 3.5’te sunulmuştur. Şekil 3.21’de Q_e 'ye karşı $t^{1/2}$ grafiği verilmiştir.



Şekil 3.21: Partikül içi difüzyon kinetik model.

3.12 İzoterm Denemeleri

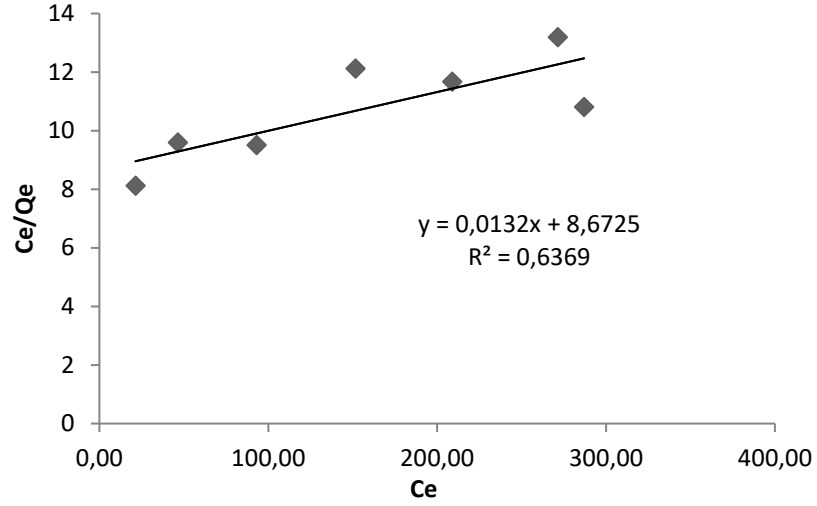
Adsorpsiyon izotermeleri ile yüzeye sorplanan adsorbat için denge şartları belirlenmektedir. Ch/PVA ile gerçekleştirilen izoterm denemeleri için elde edilen sonuçlara Eşitlik 1.3 ve Eşitlik 1.5'te belirtilen lineerleştirilmiş Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri uygulanmıştır. Grafikler Şekil 3.22 ve Şekil 3.23'de verilmiştir. Adsorpsiyon karakterinin hangi modele uygun olduğunu belirlemek için R² değerleri kıyaslanmıştır.

Lineerleştirilmiş Langmuir denklemi (Eşitlik 3.5):

$$C_e/Q_e = 1/(K_1 - Q_{\max}) + (1/Q_{\max}) \cdot C_e \quad (3.5)$$

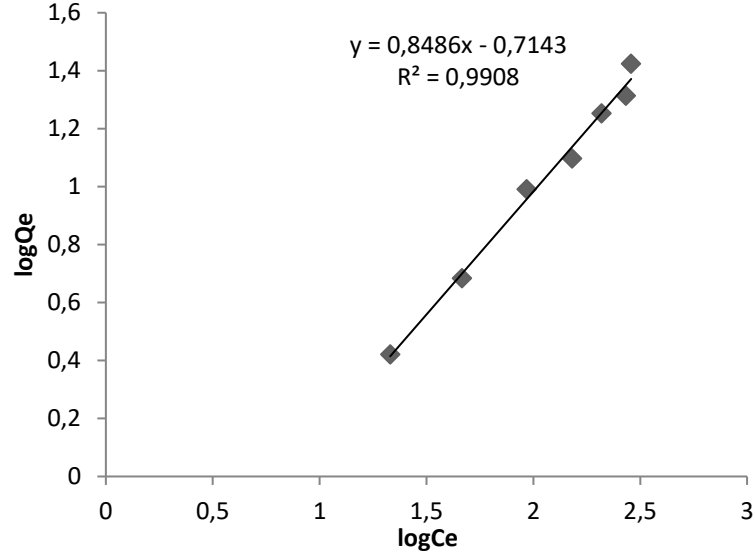
Lineerleştirilmiş Freundlich denklemi (Eşitlik 3.6):

$$\log Q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (3.6)$$



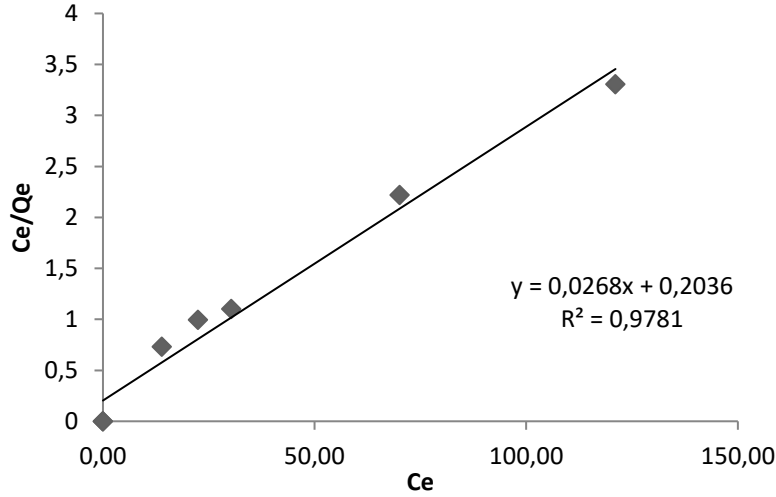
Şekil 3.22: Ch/PVA için lineerleştirilmiş Langmuir izoterm grafiği.

Langmuir denklemi uygulandığı takdirde R^2 değeri 0,637 olarak hesaplanırken, Freundlich denklemi için oluşturulan grafikten R^2 değeri 0,991 olarak hesaplanmıştır. Bu sebeple, Ch/PVA için uranil adsorpsiyon karakterinin, çok tabakalı adsorpsiyonu ifade eden Freundlich izoterm modeline uyduğu saptanmıştır.



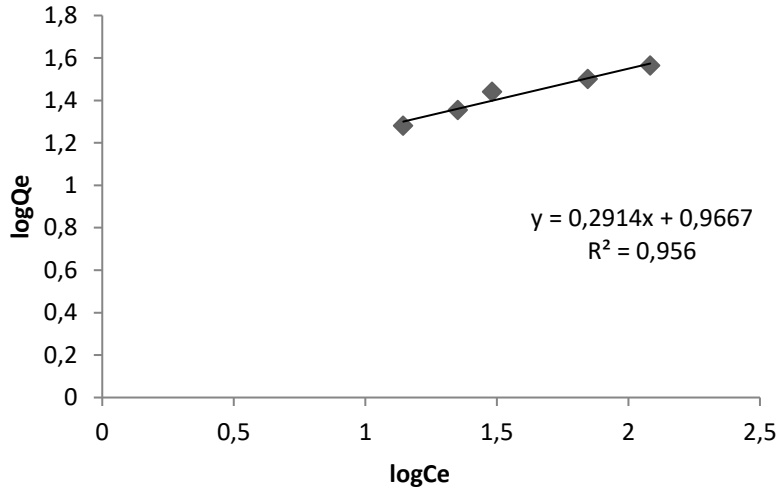
Şekil 3.23: Ch/PVA için lineerleştirilmiş Freundlich izoterm grafiği.

Ch/PVA/HA:3 ile gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon sonuçları için Langmuir denkleminde elde edilen R^2 değeri 0,978 iken, Freundlich denklemindeki değer 0,956 olarak bulunmuştur (Şekil 3.24, Şekil 3.25).



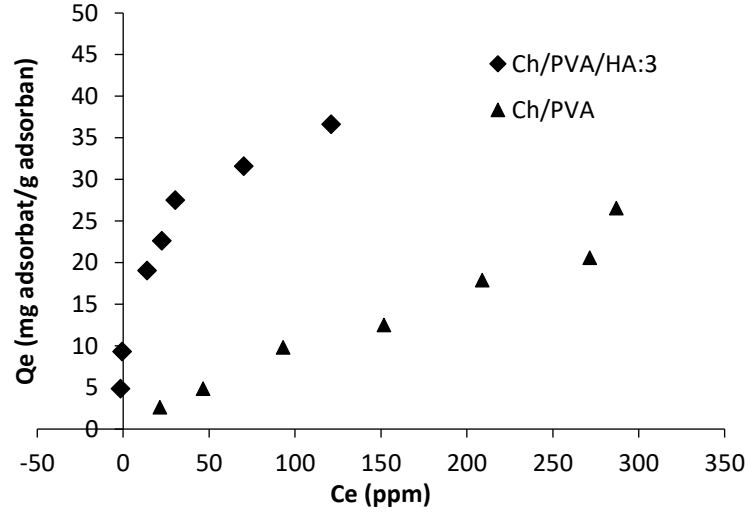
Şekil 3.24: Ch/PVA/HA:3 için lineerleştirilmiş Langmuir izoterm grafiği.

Yarıya HA eklenmesiyle birlikte adsorbanın izoterm karakteri değişim göstermiştir. Ch/PVA/HA:3 adsorbanı için uranil adsorpsiyonu tek tabakalı Langmuir modele uyumlu gerçekleşmiştir.



Şekil 3.25: Ch/PVA/HA:3 için Freundlich izoterm grafiği.

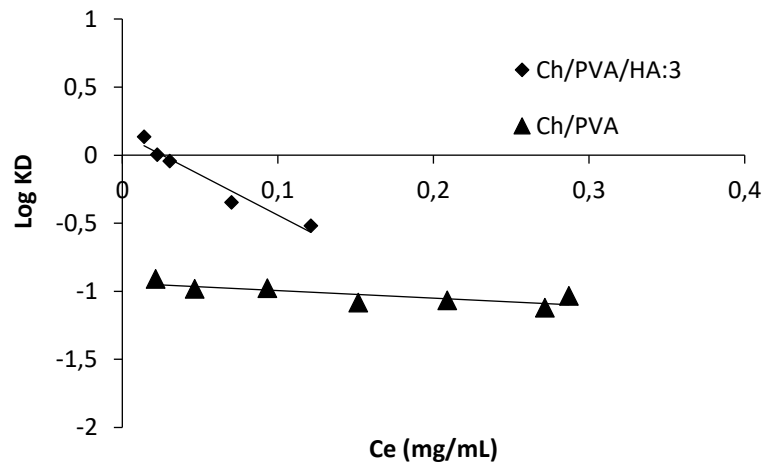
Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 hidrojelleri için denge uranil konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak adsorbe edilen uranil miktarı Şekil 3.26'te verilmiştir. Grafiğin incelenmesi ile Ch/PVA'nın ve Ch/PVA/HA:3'ün farklı adsorpsiyon karakterine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu ayırım, dağılım oranının ($\log(K_D)$) ve su fazındaki uranil konsantrasyonunun değişimi incelenerek de kolayca belirlenmektedir (Şekil 3.27).



Şekil 3.26: Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 hidrojenleri için izoterm eğrileri.

K_D değerleri katı fazdaki uranil miktarının (mg.g^{-1}), sıvı fazdaki miktara (mg.L^{-1}) bölünmesi ile hesaplanmıştır. Şekil 3.27'den görüldüğü gibi, Ch/PVA'nın dağılım oranları tüm denge uranil konsantrasyonlarında neredeyse sabittir. Aksine, Ch/PVA/HA:3 fazı ve sulu çözelti arasındaki uranil dağılımı keskin azalan eğri verir; Ch/PVA/HA:3 aktif yüzey alanlarının sulu çözeltilerde uranil yüklemesiyle aktif olarak artması anlamına gelmektedir [72].

Ch/PVA matrisi içindeki hümik asidin varlığı, uranil iyonlarını çözeltilerden uzaklaştırabilen, yüksek dağılım oranına sahip (4×10^{-1} - $4 \times 10^1 \text{ L.g}^{-1}$ arasında) etkili bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.27: Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 için su fazındaki uranil konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak dağılım katsayısı grafiği.

Her iki adsorban için de lineerleştirilmiş izoterm modellerinden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi Q_{\max} (mmol.g^{-1}), K sabiti, adsorpsiyon yoğunluğu n ve determinasyon katsayısı R^2 değerleri Çizelge 3.7’de verilmiştir.

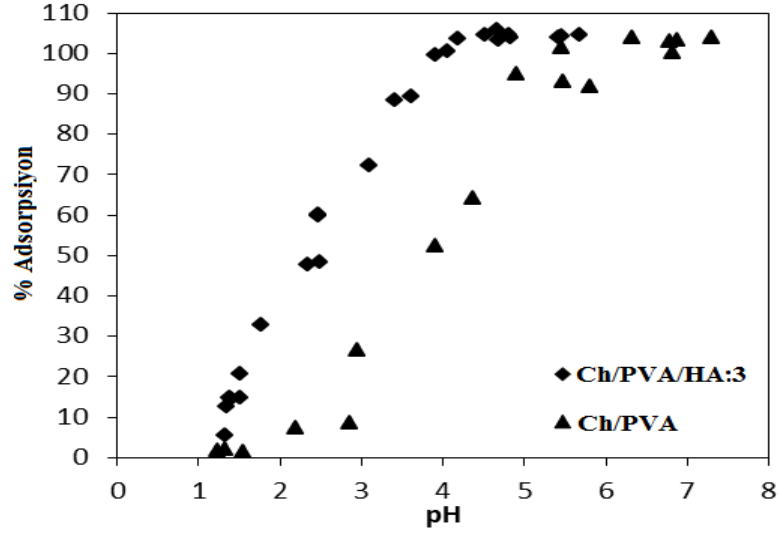
Çizelge 3.4: Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 için hesaplanan izoterm parametreleri

	Adsorban	Q_{\max} (mmol.g^{-1})	K	n	R^2
Lnr.Langmuir Model	Ch/PVA	0,280	0,0015		0,637
	Ch/PVA/HA:3	0,138	0,131		0,978
Lnr.Freundlich Model	Ch/PVA		0,290	1,65	0,991
	Ch/PVA/HA:3		9,262	3,43	0,956

3.13 pH Denemeleri

pH bağımlı denemeler sonucunda, adsorbe edilen uranil miktarının, metal benzeri adsorpsiyonu işaret eden pH artışı ile arttığı gözlemlenmektedir. Ch/PVA için maksimum adsorpsiyonun elde edildiği pH aralığı $2,0 < \text{pH} < 5,5$ iken, Ch/PVA/HA:3 için $1,3 < \text{pH} < 3,9$ olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.28).

Grafikten görüldüğü gibi, HA, Ch/PVA üzerine immobilize edildiğinde, maksimum adsorpsiyona ulaşmak için pH aralığı daralmaktadır. Bu sebeple, HA kaplı yüzeyin şelatlama maddesi olarak davrandığı varsayılabılır. Metal benzeri adsorpsiyona göre, bir metal kationun pozitif yükü olmasından dolayı düşük pH'larda adsorban yüzey tarafından tutulması oldukça düşüktür. pH artarken yüzey negatif yüklü hale gelmektedir ve böylece uranil iyonunun tutulması yavaş yavaş artış göstermektedir.



Şekil 3.28: Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 için pH-%adsorpsiyon grafiği.

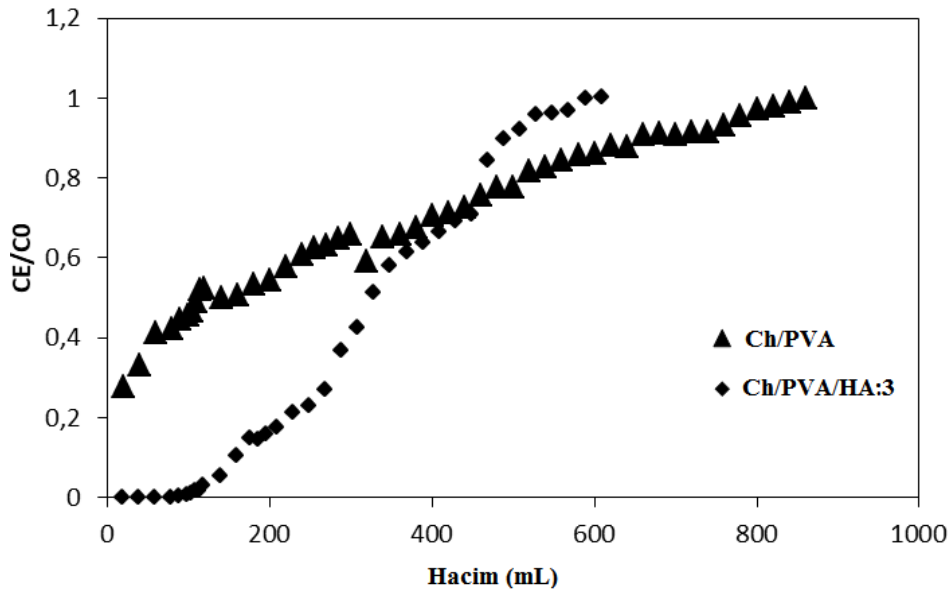
Grafikte maksimum adsorpsiyona ulaşılan pH aralığı 1,3 ile 3,9 arasında olduğundan, zeta potansiyeli sonucu tayin edilen 5,4 pH'taki sıfır yük noktası yüzeyin tam olarak yüksüz olduğu noktadır. Ancak uranil katyonu için, uranyumun koordinasyon sayısı 8 olduğundan ve oksijen atomları tarafından sadece 2 tanesi doldurulabildiğinden sulu çözeltisindeki su molekülleriyle işgal edilmiş 'd' ve 'f' orbitallerinin hümik asidin donör grupları tarafından doldurulması söz konusu olabilir. Maksimum adsorpsiyonun pH 5'ten sonra, yüzey eksi yüklü hale geçtiği için, yüzey tür dağılımı grafiklerinde başlangıç formunun deprotonasyonu ile oluşan tür konsantrasyonu $pH = pK_a - 1$ olduğu bölgede artmaya başlar. Dolayısıyla pH 3,5'tan sonraki bölgedeki artış zeta grafiği, titrasyon grafiği ve yüzey tür dağılım grafikleriyle örtüşmektedir.

pH, adsorban sıfır yük noktasını aştığında maksimum adsorpsiyon elde edilebilir. Tüm bu durumlar, adsorbanın sıfır yük noktası pH 5,4 olduğu ve yüzeyin yük yoğunluğunun bu $pH = pK_a \pm 1$ aralığının ötesinde çarpıcı biçimde değiştiği ile açıklanabilir. 30 ppm uranil çözeltisi için sınırlayıcı pH 6,4 olması göz önüne alındığında, uranil iyonu çalışma pH aralığında pozitif olarak yüklenir. Bu nedenle adsorpsiyon, negatif yüklü yüzey ile pozitif yüklü UO_2^{2+} arasındaki etkileşimle gerçekleşmelidir.

3.14 Kolon Denemeleri

Kesikli adsorpsiyon denemelerinden farklı olarak kolon denemelerinde adsorpsiyon prosesinin dinamik davranışı incelenmektedir. Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 için

yapılan kolon denemeleri sonucu elde edilen breakthrough eğrisi Şekil 3.29'da verilmiştir.



Şekil 3.29: Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 için kolon denemelerine ait breakthrough eğrisi.

Kolon denemelerinde maksimum adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 3.7 ile hesaplanmıştır.

$$Q_{\max} = [(C_o - C_e) \cdot V] / m \quad (3.7)$$

C_e , kolondan geçen çözeltilde kalan maddenin konsantrasyonu (mg.L^{-1}); C_o , kolondan geçirilen çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg.L^{-1}); V , kolondan geçirilen toplam çözelti hacmi (L), m kolondaki adsorbanın kütlece miktarı (mg); Q_{\max} , adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini (mg.g^{-1}) ifade etmektedir.

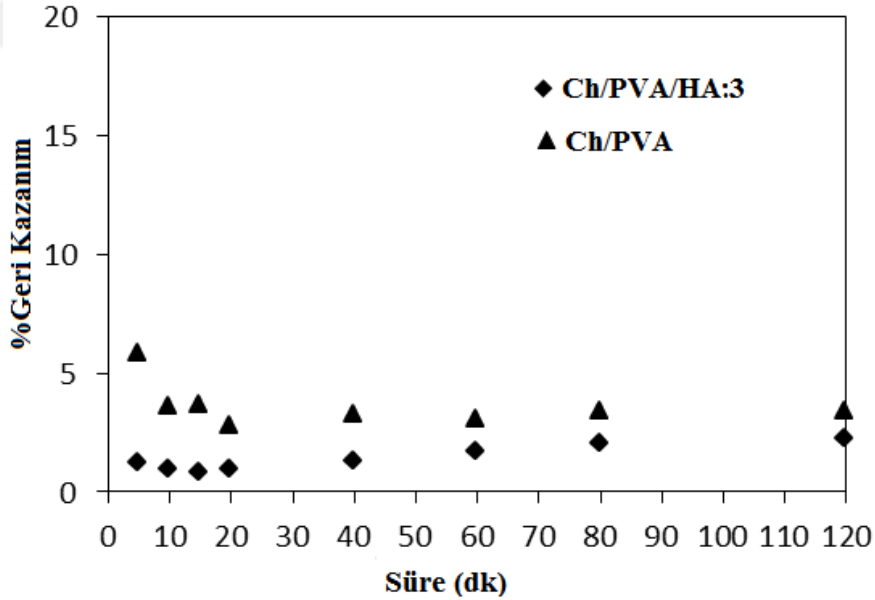
Kolon denemeleri sonucu Ch/PVA için maksimum adsorpsiyon kapasitesi $6,89 \text{ mmol.g}^{-1}$ olarak, Ch/PVA/HA:3 için $7,07 \text{ mmol.g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Bu değerler kesikli denemelerden elde edilen Q_{\max} 'larla kıyaslandığında yaklaşık 55 kat artış olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyon çalışmalarında kolon denemelerinden her zaman kesikli denemelerden daha yüksek kapasite sonuçları elde edilmektedir. Bunun sebebi kesikli denemelerde, çözelti ve adsorban arasında çalkalanmadan kaynaklı mekanik bir işlem gerçekleşmektedir. Bu çarpışma esnasında adsorpsiyon gerçekleşirken, yüzeye

tutunan adsorbattan bir miktar çözeltiye geçiş söz konusudur. Kolon sistemde gerçekleşen tutunmalarda bundan bahsedilemez. Kolondaki verimi etkileyen parametreler plato sayısı ve plato genişliği olarak incelenebilir. Her iki adsorban için de kolon kapasitesinin kesikli denemelerde elde edilen kapasiteden çok belirgin yüksek çıkması plato sayısı fazla dar ve uzun bir kolon sistemi ile çalışılması olarak açıklanabilmektedir. Endüstriyel çalışmalar için de kolon-havuz tipi sistemlerin kesikli sistemlere kıyasla uygulanabilirliğinin daha kolay ve ucuz olduğu belirtilebilir.

3.15 Desorpsiyon Denemeleri

Uranil yüklü adsorbanların inert elektrolit ortamında ve kompleksleyici ajan varlığında desorpsiyon davranışı araştırılmıştır. NaNO_3 ve NaCH_3COO (NaAc) çözeltileri, liç çözeltisi olarak seçilmiştir. NaAc ve HA çözeltileri, uranil katyonunun kompleks oluşturmaya yatkın olduğu donör gruplarını içermesinden dolayı seçilmiştir. NaNO_3 ve HA çözeltileri ise çevresel ortamlardaki suları (yüzey ve yer altı suları) taklit etmek üzere tercih edilmiştir.



Şekil 3.30: 0,1 M NaNO_3 ile elüsyon sonuçları.

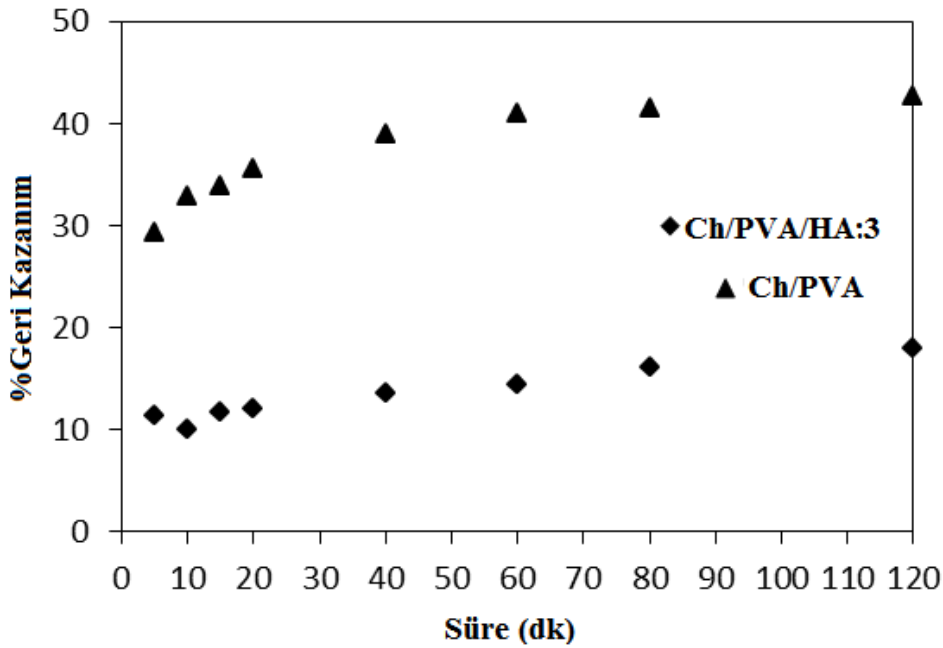
Sodyum asetatın liç çözeltisi olarak kullanıldığı durumda, uranil yüklenmiş Ch/PVA adsorbanından liç çözeltilerine olan uranil transferi miktarının, yüklenmiş Ch/PVA/HA:3'ünkinden yaklaşık 2,5 katı kadar daha fazla olduğu bulunmuştur

(Şekil 3.31). İki kez gerçekleştirilen elüsyon denemeleri sonucunda toplamda Ch/PVA/HA:3 için %18,5 iken, Ch/PVA %46'ya ulaşmıştır.

Doğal olarak kompleksleyici ajan (NaAc) varlığındaki elüsyon, NaNO₃ ile yapılan denemeye kıyasla daha yüksektir (Şekil 3.30 ve Şekil 3.31). Fakat uranil katyonunun affinitesi olmasına rağmen [73], yine de düşük bir elüsyon elde edilmiştir.

%0,01'lik HA çözeltisi ile gerçekleştirilen denemelerde yüklü Ch/PVA'dan çözelti fazına uranil geçişinin gözlemlendiği, fakat yüklü Ch/PVA/HA:3'ten desorpsiyonun hiçbir şekilde gerçekleşmediği ve HA katkılı adsorbanın uranil mobilizasyonunu kısıtladığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak uranilin, üretilen yeni HA katkılı Ch/PVA kompoziti üzerinde immobilizasyonunun sağlandığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon sonrası kontaminasyon minimum düzeye çekilmiştir. Yüzeyle olan bağlanmalar, fiziksel etkileşimlerden ziyade kimyasal etkileşimlerle olmuştur.



Şekil 3.31: 0,1 M NaAc ile elüsyon sonuçları.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, literatürde ilk defa olarak hümik asit katkılı kitosan/polivinil alkol kompoziti adsorban olarak sentezlenmiş, karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, şişme kinetiği incelenmiş ve Ch/PVA-Ch/PVA/HA:3 hidrojelere ile kıyaslamalı olarak sulardan uranil iyonu uzaklaştırılması çalışılmıştır. Ch/PVA/HA:3 hidrojelinin, hem Ch/PVA polimer zincirinden, hem de hümik asitten kaynaklı hidroksil ve amin gruplarına sahip olması nedeniyle, Ch/PVA/HA:3'nın uranil iyonlarını verimli, hızlı, seçici bir şekilde adsorplaması sağlanmıştır.

Sonuç olarak;

- ✓ HA molekülü, içeriğindeki karboksil, hidroksil gibi donör grupları dikkate alınarak yeni bir pH-duyarlı hidrojel elde etmek için Ch/PVA matrisine immobilize edilmiştir. Bu sayede hidrofobisitesi yüksek olan Ch/PVA kopolimerine hidrofilik karakter kazandırılarak su molekülleriyle olan etkileşimi artırılmış ve şişme kapasitesi yüksek bir kompozit jel elde edilmiştir. Ayrıca Ch/PVA/HA:3 jellerinin, gözenek çapı küçük ve gözenek sayısı yüksek olmasından dolayı çözücü difüzyonu için Ch/PVA jeline kıyasla daha cazip hale geldiği bulunmuştur.
- ✓ HA katkılı Ch/PVA jellerinin, pH'a duyarlı hidrojel olarak görev yapabileceği ve bunun sonucunda pH'a duyarlı hidrojellerin gerek biyoteknolojik uygulamalar ve gerekse sulardan metal giderimi için kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır.
- ✓ Ch/PVA hidrojel ve hidrojel yapısında kütlece %0,5'ten %5'e kadar farklı oranlarda hümik asit katkılı olduğunda elde edilen spesifik yüzey alanı ve tanecik çapı incelendiğinde, Ch/PVA/HA:3'ün en yüksek spesifik yüzey alanına ve en düşük tanecik çapına sahip olduğu ve bu sebeple adsorpsiyon için uygun olduğu belirlenmiştir.

- ✓ Hidrojellerin zeta potansiyelleri incelendiğinde maksimum adsorpsiyonun olduğu pH aralığında Ch/PVA dispersiyonu kararsız pozitif potansiyele sahip iken, Ch/PVA/HA:3 çoğunlukla kararlı ve yine pozitif potansiyelindedir. Sonuç olarak Ch/PVA hidrojeline HA'nın immobilizasyonu partikül dispersiyonlarının kararlı hale geçmesine sebep olmuştur.
- ✓ Ch/PVA ve Ch/PVA/HA:3 için gerçekleştirilen potansiyometrik titrasyon ile adsorbanların yüzey asitliği belirlenmiştir. Titrasyon sonucu bulunan sıfır yük noktası, zeta potansiyellerinin stabil olduğu pH aralığında elde edilmiştir.
- ✓ Kinetik çalışmalarında dengeye ulaşılma süresi 30 dk olarak belirlenmiştir. Ch/PVA/HA:3 için çözeltiden adsorban yüzeyine olan uranil iyon transferinin pseudo ikinci derece kinetik modele uygun olduğu gözlemlenmiştir. Partikül içi difüzyon modelinin adsorpsiyon için belirleyici bir adım olmadığı, buna karşılık Elovich modelinin adsorpsiyon kinetiğini belirleyen esas adım olduğu ifade edilebilir.
- ✓ Ch/PVA'nın çok tabakalı Freundlich modele, Ch/PVA/HA:3'ün ise tek tabakalı Langmuir izoterm modeline uygun olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu değiştikçe Ch/PVA'daki K_d değeri değişmemiştir. Yapıya HA eklenmesi ile K_d değerinde 10 kata kadar artış gözlemlenmiştir. Ch/PVA/HA:3 ile düşük konsantrasyonlarda yüksek adsorpsiyon elde edilmiştir.
- ✓ pH değişiminin adsorpsiyona etkisinin incelendiği denemelerde pH artışı ile % adsorpsiyonun artış gösterdiği ve metal benzeri adsorpsiyona uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca, yapıya HA katkılanmasıyla maksimum adsorpsiyona ulaşılan pH aralığı daralmıştır. pH denemeleri ile titrasyon ve zeta potansiyeli grafiklerinin uyumlu sonuçlar verdiği belirlenmiştir.
- ✓ Kolon denemeleri ile kesikli denemeler adsorpsiyon kapasitesi açısından kıyaslandığında Ch/PVA için de, Ch/PVA/HA:3 için de yaklaşık 55 kat yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Bu sebeple bu çalışmada uranil giderimi için endüstriyel alanda da uygulanabilirlik kolaylığı açısından kolon sistem önerilmektedir.

- ✓ Desorpsiyon denemeleri 0,1 M NaNO₃ ve NaCH₃COO (NaAc) çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. NaNO₃ ile gerçekleştirilen elüsyon denemelerinde, süreye bağlı %geri kazanımda, Ch/PVA için de, Ch/PVA/HA:3 için de %10'a dahi ulaşamamıştır. NaAc ile yapılan denemelerde ise Ch/PVA için %46'ya ulaşılırken, Ch/PVA/HA:3 %18,5'i geçememiştir. Bu durum yapıya HA katılmasının uranil iyonunun adsorpsiyon sonrasında da tutulmasını ve çevreye kontrolsüz bir şekilde kontamine olmamasını sağlamaktadır.
- ✓ Sonuç olarak uranilin, üretilen yeni HA katkılı Ch/PVA kompoziti üzerinde immobilizasyonunun sağlandığı ifade edilirken, ayrıca ağır metal ve hümik asit içeren yeraltı suyu ve kil yapılı topraklar gibi gerçek sistemlerdeki ağır metallerin davranışı açıklanabilmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] **Hill M.**, 2005. "Encyclopedia of Science & Technology- Uranium" 5th ed. ISBN 978-0-07-142957-3.
- [2] **Hammond, C. R.**, 2000. The Elements, in Handbook of Chemistry and Physics (PDF) (81st ed.). CRC press. ISBN 978-0-8493-0481-1.
- [3] **Zoelner T.**, 2009. Uranium: War, Energy, and the Rock That Shaped the World, USA.
- [4] **Schnitzer M., Kodama K.**, 1977. Reactions of minerals with soil humic substances in: J.B. Dixon, S.B.Weed(Eds.), Minerals in Soil Environments, Soil Science Society of America, Madison, WI, 741–770.
- [5] **Stevenson F.J.**, 1992. Comparison of soil humic substances with those of other environments in: Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, second ed., Wiley Canada, 54.
- [6] **Maccarthy P.**, 2001. The principles of humic substances: an introduction to the first principle, *Soil Science*, 166, 738–751.
- [7] **VonWandruszka R., Ragle C., Engebretson R.**, 1997. The role of selected cations in the formation of pseudomicelles in aqueous humic acid, *Talanta*, 44, 805–809.
- [8] **Von Wandruszka R.**, 2000. Humic acids: their detergent qualities and potential uses in pollution remediation, *Geochemical Transactions*, 1, 10.
- [9] **Stevenson F.J.**, 1994. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. Wiley, New York.
- [10] **Klučáková M. ve Pekař M.**, 2005. Solubility and dissociation of lignitic humic acids in water suspension, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 252, 157–163.
- [11] **Kerndorff H. ve Schnitz M.**, 1980. Sorption of metals on humic acid, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1701-1708.
- [12] **Barančíková G. ve Makovníková J.**, 2003. The influence of humic acid quality on the sorption and mobility of heavy metals, *Plant Soil Environment*, 49, 565–571.
- [13] **Sounthararajah D. P., Loganathan P., Kandasamy J., Vigneswaran S.**, 2015. Effects of humic acid and suspended solids on the removal of heavy metals from water by adsorption onto granular activated carbon, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12, 10475-10489.

- [14] **Havelcova M., Mizera J., Sykorova I., Pekar M.**, 2009. Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 559–564.
- [15] **Dutta J., Tripathi S., Dutta P.K.**, 2012. Progress in antimicrobial activities of chitin, chitosan and its oligosaccharides: a systematic study needs for food applications, *Food Science and Technology International*, 18, 3–34.
- [16] **Rinaudo, M.**, 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications, *Progress in Polymer Science*, 31, 603–632.
- [17] **Rinaudo, M.**, 2008. Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials, *Polymer International*, 57, 397–430.
- [18] **Sahariah, P. ve Masson, M.**, 2017. Antimicrobial chitosan and chitosan derivatives: A review of the structure–activity relationship, *Biomacromolecules*, 18, 3846–3868.
- [19] **Wu, F. C., Tseng, R. L., Juang, T. S.**, 2001. Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization. *Journal of Hazardous Materials*, 81, 167–177.
- [20] **Qu, R., Sun, C., Fang, M., Zhang, Y., Ji, C., Xu Q., Wang C., Chen H.**, 2009. Removal and recovery of Hg(II) from aqueous solution using chitosan-coated cotton fibers. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 717–727.
- [21] **Thayyath, S. A., Sreenivasan, R., Abdul Rauf, T.**, 2010. Adsorptive removal of thorium(IV) from aqueous solutions using poly(methacrylic acid)-grafted chitosan/bentonite composite matrix: Process design and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 368,13–22.
- [22] **Huang, G. L., Zhang, H. Y., Jeffrey, X. S., Tim, A. G. L.**, 2009. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions using cross-linked magnetic chitosan beads. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 2646–2651
- [23] **Wan, M. W., Kan, C. C., Buenda, D. R., & Maria, L. P. D.**, 2010. Adsorption of copper(II) and lead(II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand, *Carbohydrate Polymers*, 80, 891–899.
- [24] **Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.**, 1999. Adsorption by Powder & Porous Solids, Academic Press, San Diego, ABD.
- [25] **Leroy P., Revil A.** (2004). A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 270, 371–380.
- [26] **Erçağ A, Demirçivi P, Hizal J.**, 2015. Kinetic, isotherm and pH dependency investigation and environmental application of cationic dye adsorption on montmorillonite, *Desalination and Water Treatment*, 56, 2447-2456.
- [27] **Eren E.**, 2009. Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite, *Journal Hazardous Materials*, 88-93.

- [28] **Hızal J, Demirçivi P, Karadirek Ş, Apak R.**, 2016. Investigation of individual and competitive adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) on montmorillonite in terms of surface complexation and kinetic properties of Cu(II) adsorption, *Desalination and Water Treatment*, 57, 22441-22453.
- [29] **Weber, J.W.J. ve Morris, J.C.**, 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 31-60.
- [30] **Ogwada R.A. ve Spark D.L.**, 1986. Kinetics of Ion Exchange on Clay Minerals and Soil: I. Evaluation of Methods, *Soil Science Society of America Journal*, 50, 1158-1162.
- [31] **Yuşan S.**, 2017. U(VI) iyonlarının ham ve modifiye edilmiş diatomit üzerine adsorpsiyon özelliklerinin kinetik ve termodinamik olarak incelenmesi, *Journal of Celal Bayar University*, 13, 761-768.
- [32] **Wang G., Liu J., Wang X., Xie Z. ve Deng N.**, 2009. Adsorption of uranium(VI) from aqueous solution onto cross-linked chitosan, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1053-1058.
- [33] **Li X., Wu J., Liao J., Zhang D., Yang J., Feng Y., Zeng J., Wen W., Yang Y., Tang J., Liu N.** (2013). Adsorption and desorption of uranium(VI) in aerated zone soil, *Journal of Environmental Radioactivity*, 115, 143-150.
- [34] **Zengin H.**, 2017. Maleik anhidrit-ard-stiren kopolimerlerinde sulu çözeltilerden uranil iyonu adsorpsiyonu, *Cumhuriyet Science Journal*, 38, 581-587.
- [35] **Arda D., Hızal J., Apak R.**, 2006. Surface complexation modeling of uranyl adsorption onto kaolinite based clay minerals using FITEQL 3.2, *Radiochimica Acta*, 94, 835-844.
- [36] **Nekhunguni P.M., Tavengwa N.T., Tutu H.**, 2017. Sorption of uranium(VI) onto hydrous ferric oxide-modified zeolite: Assessment of the effect of pH, contact time, temperature, selected cations and anions on sorbent interactions, *Journal of Environmental Management*, 204, 571-582.
- [37] **Sadeghi S. ve Sheikhzadeh E.**, 2009. Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 861–868.
- [38] **Aydin F.A. ve Soylak M.**, 2007. Solid phase extraction and preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) on Duolite XAD761 prior to their inductively coupled plasma mass spectrometric determination, *Talanta*, 72,187–192.
- [39] **Youssef W.M.**, 2017. Uranium Adsorption from Aqueous Solution Using Sodium Bentonite Activated Clay, *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 8:349.
- [40] **Liu S., Yang Y., Liu T., Wu W.**, 2017. Recovery of uranium(VI) from aqueous solution by 2- picolylamine functionalized poly(styrene-co-maleic anhydride) resin, *Journal of Colloid and Interface Science*, 497, 385-392.

- [41] **Dolatyari L., Yaftian M.R., Rostamnia S.**, 2016. Removal of uranium(VI) ions from aqueous solutions using Schiff base functionalized SBA-15 mesoporous silica materials, *Journal of Environmental Management*, 169, 8-17.
- [42] **Abdi S., Nasiri M., Mesbahi A., Khani M. H.**, 2017. Investigation of Uranium (VI) Adsorption by Polypyrrole, *Journal of Hazardous Materials*, 332, 132-139.
- [43] **Guo X., Feng Y., Ma L. Gao D., Jing J., Yu J., Sun H., Gong H., Zhang Y.**, 2017. Phosphoryl functionalized mesoporous silica for uranium adsorption, *Applied Surface Science*, 402, 53–60.
- [44] **Kam E., Tasdelen B., Osmanlioglu A. E.**, 2012. Uranyl ion uptake capacity of poly(N-isopropylacrylamide/maleic acid) copolymeric hydrogel prepared by gamma rays, *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 618-621.
- [45] **Lv Z., Wang H., Chen C., Yang S., Chen L., Alsaedi A., Hayat T.**, 2019. Enhanced removal of uranium(VI) from aqueous solution by a novel Mg-MOF-74-derived porous MgO/carbon adsorbent, *Journal of Colloid and Interface Science*, 537, A1-A10.
- [46] **Christoua C., Philippoub K., Christoforoua T.K., Pashalidis I.**, 2019. Uranium adsorption by polyvinylpyrrolidone/chitosan blended nanofibers, *Carbohydrate Polymers*, 219, 298-305.
- [47] **El-Maghrabi H.H., Younes A.A., Salem A.R., Rabie K., El-shereafy E.**, 2019. Magnetically modified hydroxyapatite nanoparticles for the removal of uranium(VI): Preparation, characterization and adsorption optimization, *Journal of Hazardous Materials*, 378, 120703.
- [48] **Kanimozhi, K., Khaleel, S., Basha, S., Sugantha Kumari, V.**, 2016. Processing and characterization of chitosan/PVA and methylcellulose porous scaffolds for tissue engineering, *Materials Science and Engineering: C*, 2, 484–491.
- [49] **Dutta, S. ve Dhara, D.**, 2015. Improved swelling–deswelling behavior of poly (N-isopropyl acrylamide) gels with poly(N,N0-dimethyl aminoethyl methacrylate) grafts, *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 42749(1-10).
- [50] **Kim, S. J., Lee, K. J., Kim, S. I.**, 2004. Swelling behavior of polyelectrolyte complex hydrogels composed of chitosan and hyaluronic acid, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1097–1101.
- [51] **Porter, T. L., Stewart, R., Reed, J., Morton, K.**, 2007. Models of hydrogel swelling with applications to hydration sensing, *Sensors*, 7, 1980–1991.
- [52] **Ganji, F., Vasheghani-Farahani, S., Vasheghani-Farahani, E.**, 2010. Theoretical description of hydrogel swelling: A review, *Iranian Polymer Journal*, 19, 375–398.
- [53] **Kim, B., La Flamme, K., Peppas, N. A.**, 2003. Dynamic swelling behavior of pH-sensitive anionic hydrogels used for protein delivery, *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 1606–1613.

- [54] **Khan M.H., Warwick P., Evan N.**, 2006. Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid, *Chemosphere*, 63, 1165–1169.
- [55] **Orabi A.H.**, 2013. Determination of uranium after separation using solvent extraction from slightly nitric acid solution and spectrophotometric detection, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 6, 1–10.
- [56] **Savvin S.B.**, 1961. Analytical use of arsenazo III: determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements, *Talanta*, 8, 673–685.
- [57] **Chien, S. W. C., Huang, C. C., Wang, M. C.**, 2003. Analytical and spectroscopic characteristics of refuse compost-derived humic substances, *International Journal of Applied Sciences and Engineering*, 1, 62–71.
- [58] **Pospisilova, L. ve Fasurova, N.**, 2009. Spectroscopic characteristics of humic acids originated in soils and lignite, *Soil Water Research*, 4, 168–175.
- [59] **Paipitak, K., Pornpra, T., Mongkontalang, P., Techitdheer, W., Pecharapa, W.**, 2011. Characterization of PVA-chitosan nanofibers prepared by electrospinning, *Procedia Engineering*, 8, 101–105.
- [60] **Parida, U. K., Nayak, A. K., Binhani, B. K., Nayak, P.**, 2011. Synthesis and characterization of chitosan-polyvinyl alcohol blended with cloisite 30B for controlled release of the anticancer drug curcumin, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2, 414–425.
- [61] **Boroglu, M., Cavus, S., Boz, I., Ata, A.**, 2011. Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol) proton exchange membranes modified with 4,4-diaminodiphenylether- 2, 2-disulfonic acid, *Express Polymer Letters*, 5, 470–478.
- [62] **Ignat, M., Samoila, P., Cojocar, C., Sacarescu, L., Harabagiu, V.**, 2016. Novel synthesis route for chitosan-coated zinc ferrite nanoparticles as potential sorbents for wastewater treatment, *Chemical Engineering Communication*, 203, 1591–1599.
- [63] **Wilson, L. D., Mohamed, M. H., Headley, J. V.**, 2011. Surface area and pore structure properties of urethane-based copolymers containing β -cyclodextrin, *Journal of Colloidal Interface Science*, 357, 215–222.
- [64] **Wilson, L. D. ve Xue, C.**, 2013. Macromolecular sorbent materials for urea capture, *Journal of Applied Polymer Science*, 128, 667–675.
- [65] **Wang, Y. ve Hsieh, Y. L.**, 2010. Crosslinking of polyvinyl alcohol (PVA) fibrous membranes with glutaraldehyde and PEG diacylchloride, *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 3249–3255.
- [66] **Rodríguez-Núñez, J. R., Madera-Santana, T. J., Sánchez-Machado, D. I., López-Cervantes, J., Valdez S.H.**, 2014. Chitosan/hydrophilic plasticizer-based films: Preparation, physicochemical and antimicrobial properties, *Journal of Polymers and the Environment*, 22, 41–51.
- [67] **Cay, A., Miraftab, M., Kumbasar, E. P. A.**, 2014. Characterization and swelling performance of physically stabilized electrospun poly(vinyl

alcohol)/chitosan nanofibres, *European Polymer Journal*, 61, 253–262.

- [68] **Begam, T., Nagpal, A. K., and Singhal, R.**, 2003. A comparative study of swelling properties of hydrogels based on poly (acrylamide-co-methyl methacrylate) containing physical and chemical crosslinks, *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 779–786.
- [69] **Gierszewska-Druzynska, M., and Ostrowska-Czubenko, J.**, 2012. Mechanism of water diffusion into non-crosslinked and ionically crosslinked chitosan membranes, *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, 17, 59–66.
- [70] **Demirçivi P., Karadirek Ş., Anilanmert B., Tutar A., Hizal J., Apak R.**, 2015. Modeling of acidic and complexation properties of humic acids using the Irwing-Rossotti method, *Fresenius Environmental Bulletin*, 24, 4743-4750.
- [71] **Singha B. ve Das S.K.**, 2011. Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions: kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies, *Colloids and Surfaces: B, Biointerfaces*, 84, 221-232.
- [72] **Apak R., Tütem E., Hügül M., Hizal J.**, 1998. Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (Red muds and fly ashes), *Water Research*, 32, 430-440.
- [73] **Jong W.A., Apra E., Windus T.L., Nichols J.A., Harrison R.J., Gutowski K.E., Dixon D.A.**, 2005. Complexation of the carbonate, nitrate, and acetate anions with the uranyl dication: density functional studies with relativistic effective core potentials, *Journal of Physical Chemistry A*, 109, 11568-11577.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Nergiz Zeynep KANMAZ

Doğum Yeri ve Tarihi : Sakarya - 05.08.1992

E-Posta : nergizkanmaz@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Üniversite	Kimya ve Süreç Mühendisliği	Yalova Üniversitesi	2017
Lise	Sayısal	Gazi Anadolu Lisesi	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görev
2019-devam ediyor	Yalova Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2018-2019	ABB Kimya San. Tic. Ltd. Şti	AR-GE Mühendisi
2010-2016	Aksu Kimya Sanayi	İşletme Sahibi

YAYINLARI

Makale

1. Nergiz Kanmaz, Didem Saloglu, Julide Hizal, 2018: Humic acid embedded chitosan/poly (vinyl alcohol) pH-sensitive hydrogel: Synthesis, characterization, swelling kinetic and diffusion coefficient, Chemical Engineering Communications, Doi: <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1550396> .

Bildiri

1. Nergiz Kanmaz, Didem Saloğlu, Ayşem Arda, Jülide Hızal, Reşat Apak, “Uranil Removal From Aqueous Solution By Using Humic Acid Embedded Chitosan/Pva Composite”, *11th Aegean Analytical Chemistry Days, AACD2018, Chania*, p.128, 25-29 Eylül 2018.

Proje

1. “Uranil Katyonlarının Humik Asit İmmobilize Chitosan-PVA Kompoziti Üzerinden Solid Faz Ekstraksiyonu Metodu Kullanılarak Ayrılması”, Bilimsel Araştırma Projesi, Yalova Üniversitesi, 2018.