

**BENTONİT/ZEOLİT- POLİ(2- HİDROKSİ ETİL METAKRİLAT)  
VE POLİ (AKRİLAMİD-KO-MALEİK ASİT)  
KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE METAL  
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**RECEP AKKAYA  
DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
2009**

**CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BENTONİT/ZEOLİT- POLİ(2- HİDROKSİ ETİL METAKRİLAT)**  
**VE POLİ (AKRİLAMİD-KO-MALEİK ASİT)**  
**KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE METAL**  
**ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**RECEP AKKAYA**

**DOKTORA TEZİ**

**TEZ DANIŞMANI**  
**DOÇ. DR. ULVİ ULUSOY**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**SİVAS**  
**2009**

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 00.00.2008 tarihli ve 000 sayılı toplantısında kabul edilen Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

Eğitimimin bu düzeye gelmesinde büyük katkıları olan, vefakar ve cefakar canım annem Muhsine AKKAYA'ya ve her zaman yanımda olan hayat arkadaşım, eşim Birnur AKKAYA'ya ithaf ediyorum...

Bu alışma Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Ulvi ULUSOY

ye : Prof. Dr. Baki HAZER

ye : Doç. Dr. Ali BOZTUĞ

ye : Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN

ye : Yrd. Doç. Dr. H.Bayram ZENGİN

#### ONAY

Bu tez çalışması, 15/09/2009 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri yeleri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

## ÖNSÖZ

Bu Tez Yazım Kılavuzu Cumhuriyet Üniversitesi Fen ve Sağlık Bilimleri Enstitülerine ait lisansüstü tezlerin formatının güncellenmesi ve ortak bir standarda kavuşturulması amacıyla hazırlanmıştır. Uzun zaman önce gündeme gelen ve yılların çalışmasının bir ürünü olan bu kılavuzun hazırlanmasında önerileri ile katkıda bulunan tüm anabilim dalı başkanlıklarına ve büyük emeği geçen tüm enstitü yöneticilerine içtenlikle teşekkür ederiz.

Tez Yazım Kılavuzu Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 24-09-2008 tarih ve 7 sayılı kararı ile kabul edilerek yürürlüğe girmiştir.

## ÖZET

### BENTONİT/ZEOLİT- POLİHİDROKSİETİL METAKRİLAT VE POLİAKRİLAMİT-KO-MALEİK ASİT KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE METAL ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Recep AKKAYA

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ulvi ULUSOY

2009, 143 sayfa

Bu araştırmanın temel amacı Bentonit (B) ve Zeolit (Z) minerallerinin hidrojel polimerlerden Polihidroksietil metakrilat (PHEMA) ve Poliakrilamid-ko-maleik asit (PAA-MA) ile oluşturdukları kompozitlerini hazırlamak, karakterize etmek ve bu yapıların adsorban özelliklerini  $UO_2^{2+}$ (Uranil),  $Tb^{3+}$  (Terbiyum) ve  $Th^{4+}$  (Toryum) için araştırmaktır. PHEMA-Z ile ilgili ön çalışmalar, bu yapının adsorban özelliğinin olmadığını gösterdiğinden, PHEMA-Z ilgi dışı bırakılmıştır. PHEMA-B kompozitinde inert bir hidrojel olan PHEMA adsorban özellikteki B için konukçu (host) konumunda iken, PAA-MA-B/Z kompozitlerinde adsorban niteliğe de sahip olan PAA-MA hidrojel B ve Z'nin konuğu (guest) ilişkisindedir.

Polimerlerin hazırlanmasındaki işlemler kullanılan prosedür, kompozitlerin hazırlanmasında da kullanılmış ve kompozitler, B veya Z içeren süspansiyon ortamında çözünmüş halde bulunan ilgili monomerlerin polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Hazırlanan PHEMA, PAA-MA ve kompozitlerin yapısal karakterizasyonunda FT-IR, TGA, SEM, BET-Porozite ve sıfır yüzey yük noktası (SYN) ile ilgili veri ve analiz sonuçları kullanılmıştır.

PAA-MA ve kompozitlerin  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  için adsorban özellikleri; adsorpsiyonun pH, derişim, zaman (kinetik), sıcaklık (termodinamik), iyonik şiddet, seçiciliğe bağlılık açısından incelenmiş ve alınan sonuçlardan yararlanarak ilgili karakteristik parametreler türetilmiştir. İlgilenilen iyonlar için tekrar kullanılabilirlik ve deniz suyundan adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır.  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  ölçümlerinde UV-VIS Spektrofotometrik,  $Tb^{3+}$  ölçülmesinde ise Gama-spektrometrik yöntemler kullanılmıştır.  $Tb^{3+}$  ölçümlerinde TAEK'e bağlı

Çekmece Nükleer Araştırma Merkezi'nde nötron aktivasyonu ile elde edilen radyoaktif  $^{160}\text{Tb}$  izotopu izleyici olarak kullanılmıştır.

FT-IR, XRD, TGA, SEM, BET-porozite ve SYN analiz sonuçları kompozit oluşumu ile ilgili kesin kanıtlar sunmuş, yapıların polimer/mineral hibrit oluşumundan çok biri organik (PHEMA veya PAA-MA) diğeri inorganik özellikteki (B veya Z) iki faz içeren bir karışım olduğu kanısına varılmıştır.

Adsorpsiyonun pH ile değişimi araştırması, tüm adsorbanlar için adsorplanan miktarın artan pH ile arttığını göstermiş, bulunan adsorpsiyon miktarları ilgilenilen minerallerin PHEMA ve PAA-MA ile kompozit olarak kullanımının adsorpsiyon kapasitelerini anlamlı bir şekilde artırdığını kanıtlamıştır.

Adsorpsiyonun derişimle değişiminin incelenmesi sonucu elde edilen izotermilerin tümünün Giles sınıflandırmasındaki L veya H tipte olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, kullanılan kompozitlerin tüm iyonlara olan yüksek adsorpsiyon ilgisi olarak nitelendirilmiştir. Deneysel izotermilerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modellerine uyumundan türetilen parametreler bu ilgiyi kanıtlamıştır.

Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili araştırma sonuçları adsorpsiyonun yalancı ikinci derece modelle açıklanabileceğini göstermiştir. İkinci derece hız denkleminde uyum ve Weber-Morris modelinden iki doğrusal bileşen elde edilmesi; adsorpsiyonun derişime bağlı, kimyasal olduğunu ve hız belirleyen basamağın iyon değişimi/kompleks oluşumu olduğunu kanıtlamıştır. İlgilenilen iyonlar için Boyd denkliği ile hesaplanan difüzyon katsayılarının oldukça küçük değerlerde olması ise bunun kanıtı olarak değerlendirilmiştir.

Adsorpsiyon entalpi ve entropi değişim değerleri, adsorpsiyonun, araştırması yapılan tüm adsorbanlar ve tüm iyonlar için ısı alan ( $\Delta H > 0$ , endotermik), entropi artışı ( $\Delta S > 0$ ) olduğunu, serbest entalpi ( $\Delta G$ ) değerleri ise adsorpsiyon sürecinin beklenildiği gibi kendiliğinden yürüdüğünü göstermiştir. DR modelinden türetilen serbest enerji ( $E_{DR}$ ) değerlerinin  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  değerinden büyük bulunması adsorpsiyonunun serbest enerji açısından da tüm adsorbanlar için kimyasal olduğunu kanıtlamıştır.

Kompozitlerin yeniden kullanılabilirlikleri ile ilgili sonuçlar; PHEMA-B, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'nin tekrar kullanılabilir olduğunu, PAA-MA



kopolimerinin ise kimyasal kararsızlık nedeniyle olarak etkin kullanılamayacağını göstermiştir.

Adsorbanlara  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  adsorpsiyonunun  $CaCl_2$  derişimine bağı iyonik şiddetle değişimi incelemesi, ortam iyon şiddetinin PHEMA-B'ye  $UO_2^{2+}$  ve  $Tb^{3+}$  adsorpsiyonunun anlamlı bir şekilde azalttığını, ancak  $Th^{4+}$  adsorpsiyonunu etkilemediğini göstermiştir. İyonların PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye olan ilgisi iyonik şiddet artışından etkilenmemiştir.

Adsorbanların ilgili iyonlar için seçicilik araştırması; tüm adsorbanlar için iyon seçiciliğın, artan iyon yükü ile azalan bir şekilde  $UO_2^{2+}>Tb^{3+}>Th^{4+}$  sıralamasında olduğunu göstermiştir.

Kompozitlerin, ilgilenilen iyonları içeren deniz suyu ve saf sudan adsorpladıkları miktarlarının kıyaslanması sonucunda, tüm kompozitlerin adsorpsiyon etkinliğinin  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  için değişmediğı, ancak deniz suyundan gerçekleşen adsorpsiyonun  $UO_2^{2+}$  için azaldığı görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Kompozit, Adsorpsiyon, Polihidroksietil Metakrilat, Poliakrilamid-Ko-Maleikasit, Bentonit, Zeolit, Uranyum, Terbiyum, Toryum, Kinetik, Termodinamik, İzotop Seyreltme Yöntemi

## ABSTRACT

### PREPARATION OF BENTONITE/ZEOLITE-POLYHYDROXYETHYL METHACRYLATE AND POLYACRYLAMIDE-CO-MALEIC ACID COMPOSITES AND INVESTIGATION FOR THEIR ADSORPTIVE FEATURES FOR METAL IONS

Recep AKKAYA

PhD Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ulvi ULUSOY

2009, 143 pages

The principle aim of this investigation was the preparation and characterization of the composites formed from Bentonite (B) and Zeolite (Z) minerals, and polyhydroxyethyl methacrylate (PHEMA) and polyacrylamide-co-maleic acid (PAA-MA) hydrogel polymers, and to investigate their adsorptive features for  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Th}^{4+}$ . PHEMA-Z was out of concern, since the preliminary investigations with PHEMA-Z showed that this structure had inert features for the adsorption. While in the PHEMA-B, PHEMA as an inert hydrogel enrolled as the host for the adsorbent B, in the PAA-MA-B/Z composites, PAA-MA having also adsorption quality was the host for B or Z guest.

The procedures used in obtaining the polymers were also applied in preparation of the composites by direct polymerization of the monomers of interests dissolved in the suspension of B or Z. The prepared PHEMA, PAA-MA and the composites were characterized with the data and analysis results obtained from FT-IR, TGA, SEM, BET-porosity and Zero Point of Surface Charge (SYN).

The adsorptive features of PAA-MA and the composites were investigated in view of the dependency on pH, concentration, time (kinetics), temperature (thermodynamics), ionic strength and selectivity, and the related parameters were derived from the obtained results. The reusability and the adsorption from sea water for the ions of interests were also investigated. UV-Vis spectrophotometry was used for determination of  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{Th}^{4+}$ , Gamma spectrometry was employed for measurement of  $\text{Tb}^{3+}$ .  $^{160}\text{Tb}$  produced in Çekmece Nuclear Reactor of TAEK was used as isotopic tracer in  $\text{Tb}^{3+}$  determination.

The results of FT-IR, TGA, SEM, BET-porosity and SYN analysis presented certain evidences for the formation of composites, it was impressed that the composites were the mixtures composed of two phases composing of organic (PHEMA or PAA-MA) and inorganic (B or Z) phases rather than the formation of polymer/mineral hybrid.

The investigation for adsorption dependency on pH showed that the adsorbed amount were increased with increasing pH for all the adsorbents and that the use of the minerals as composites with the PHEMA and PAA-MA was meaningfully increased the adsorption capacities.

All isotherms obtained from the adsorption dependency on concentration were of L and H type of Giles classification. These results qualified that all adsorbents had high affinity to the ions of interest. The parameters obtained from Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radsushkevich models were proved the quality of this affinity.

The results of investigations related to the adsorption kinetics indicated that the sorption process could be explained by the second order kinetic model. The fitness to the second order model and the provision of lines with two components from Weber-Morris model proved the facts that the adsorption process was concentration dependent, chemical and the rate defining step was ion exchange/complex formation. For which, the obtained diffusion parameters with ignorable values from Boyd equation were of evidences.

The values of enthalpy and entropy changes showed that the overall adsorption process had endothermic ( $\Delta H > 0$ ) and increasing entropy ( $\Delta S > 0$ ), and it was spontaneous ( $\Delta G < 0$ ) as expected. Free adsorption energy values derived from Dubinin-Radushkevich model were higher than  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , this was also evidence for the chemical characteristics of sorption process.

The results associated with the reusability of the composites implied that all composites were reusable, but the PAA-MA due to its chemical instability.

Investigation for the dependency of adsorption of  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  on ionic strength dependent to  $\text{CaCl}_2$  concentration showed that the ionic strength of the medium significantly decreased the adsorption of  $\text{UO}_2^{2+}$  on to PHEMA-B but had no affect on  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Th}^{4+}$  adsorption. The affinity of ions to PAA-MA and its composites were not influenced from the ionic strength.

In selectivity studies showed that all adsorbents had selectivity in the order of  $\text{UO}_2^{2+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Th}^{4+}$  so that the capacity decreased with the increasing ionic charge.

From the comparison of the amounts adsorbed ions from sea water and pure water containing the interested ions, it was seen that the affinity of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Th}^{4+}$  was not changed, but that of  $\text{UO}_2^{2+}$  was decreased, for all adsorbents.

**Key Words:** Composite, Adsorption, Polyacrylamide-Co-Maleic Acid, Polyhydroxyethyl Methacrylate, Bentonite, Zeolite, Uranium, Terbium, Thorium, Kinetic, Thermodynamic, Isotopic Tracer

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanması, gerçekleştirilmesi ve tezin hazırlanması aőamalarında, bana engin akademik bakıő açısı, bilimsel birikim ve tecrübelerinden yararlanma imkanı veren tez danıőmanım Sayın Doç. Dr. Ulvi ULUSOY'ya rehberliği, teővikleri, önerileri, tavsiyeleri, yardımları, yapıcı eleőtirileri ve değerli katkılarından dolayı en derin teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca F-231 nolu projemize maddi olarak sağlayan CÜBAP'a teşekkür ederim. Kimya bölüm başkanlığına teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
EKLER DİZİNİ	xx
KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Adsorpsiyon	4
2.1.1 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	6
2.1.2 Adsorpsiyon İzotermi	8
2.2 Bentonit Hakkında Genel Bilgi	10
2.3 Zeolit Hakkında Genel Bilgi	14
2.4 Poliakrilamid-ko-maleikasit kopolimeri ve Polihidroksietilmetakrilat	17
2.5 Kompozit Malzemeler	21
2.6 Nanokompozit Malzemeler	21
2.7 Uranyum, Toryum ve Terbiyum	23
2.8 Radyoizotop ( <sup>160</sup> Tb)	25
3. DENEYSEL TEKNİK	26
3.1. Deneylerin Yapıldığı Yer ve Tarih	26
3.2 .Kullanılan Kimyasallar	26
3.3. Kopolimer ve Kompozitlerin Hazırlanması	27
3.3.1. Optimizasyon Araştırmaları	27
3.3.2. PHEMA Polimerinin Hazırlanması	29
3.3.3. PHEMA-B Hazırlanması	29
3.3.4. PAA-MA Hazırlanması	29
3.3.5. PAA-MA-B Hazırlanması	30
3.3.6. PAA-MA-Z Hazırlanması	30
3.4. Hazırlanan Materyallerin Yapısal Analizi	30
3.4.1. FT-IR Analizleri	30

3.4.2.XRD Analizleri	31
3.4.3.SEM Görüntüleme	31
3.4.4.BET-Porozite Ölçümleri	31
3.4.5.TGA Analizleri	31
3.4.6.Su Tutma Özellikleri Araştırması	31
3.4.7.Materyallerin SYN Değerlerinin Saptanması	31
3.5.Sulu Çözeltilerden $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ Adsorpsiyonu	32
3.5.1.Sulu Çözeltilerde $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ Derişimlerinin Ölçülmesi	32
3.5.2.Adsorpsiyon-pH İlişkisinin Araştırılması	33
3.5.3.Adsorpsiyonun Derişimle Değişiminin Araştırılması	34
3.5.4.Adsorpsiyonun Zamanla Değişiminin (Kinetik) Araştırılması	34
3.5.5.Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin (Termodinamik) Araştırılması	34
3.5.6.Tekrar Kullanılabilirlik Araştırması	35
3.5.7.Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisini Araştırılması	35
3.5.8. $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ için Seçicilik Araştırması	35
3.5.9.Deniz suyundan Adsorpsiyon Araştırması	36
4.BULGULAR ve TARTIŞMA	37
4.1.Verilerin Değerlendirilmesi	37
4.1.1.Kompozitlerin XRD ile Yapısal Karakterizasyonu	37
4.1.2.Adsorpsiyon İzotermelerinin Değerlendirilmesi	37
4.1.3.Adsorpsiyonun Zamanla Değişiminin (Kinetik) Değerlendirilmesi	39
4.1.4.Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin (Termodinamik) Değerlendirilmesi	41
4.2.B, PHEMA ve PHEMA-B'nin Yapısal Karakterizasyonu	42
4.2.1.FTIR Analizleri	43
4.2.2.XRD Analizleri	44
4.2.3.Kompozit ve Bileşenlerinin SEM Görüntüleri	45
4.2.4.BET Yüzey Alanları ve Gözeneklilik (Porozite)	47
4.2.5.TGA Analizleri	47
4.2.6.B, PHEMA ve PHEMA-B yapılarının Su Tutma (Şişme) Özellikleri	49
4.2.7.PHEMA-B'nin SYN Değerinin Saptanması	49
4.3.PHEMA-B'ye $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ Adsorpsiyonunun pH, Derişim, Sıcaklık ve Zamanla Değişimi, Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisi, İyon Seçicilik, Tekrar Kullanılabilirlik ve Deniz suyundan	

Adsorpsiyon	50
4.3.1.Adsorpsiyonun pH ile Değişimi	50
4.3.2.Adsorpsiyonun Derişimle Değişimi	52
4.3.3.Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi (Kinetik) Araştırması	57
4.3.4.Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin (Termodinamik) Araştırılması	61
4.3.5.Tekrar Kullanılabilirlik Araştırması	63
4.3.6.Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisi	65
4.3.7.UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> için Seçicilik Araştırması	66
4.3.8.Deniz suyundan Adsorpsiyon Araştırması	67
4.4.B, Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'nin Yapısal Karakterizasyonu	68
4.4.1.FTIR Analizleri	68
4.4.2.XRD Analizleri	71
4.4.3.Kompozit ve Bileşenlerinin SEM Görüntüleri	75
4.4.4.BET Yüzey Alanları ve Gözeneklilik (Porozite)	78
4.4.5.TGA Analizleri	78
4.4.6.B, Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z' yapılarının Su Tutma (Şişme) Özellikleri	81
4.4.7.PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-MA-Z'nin SYN Değerlerinin Saptanması	82
4.5.PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> Adsorpsiyonunun pH, Derişim, Sıcaklık ve Zamanla Değişimi, Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisi, İyon Seçicilik, Tekrar Kullanılabilirlik ve Deniz suyundan Adsorpsiyon	84
4.5.1.Adsorpsiyonun pH ile Değişimi	84
4.5.2.Adsorpsiyonun Derişimle Değişimi	86
4.5.3.Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi (Kinetik) Araştırılması	99
4.5.4.Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin (Termodinamik) Araştırılması	105
4.5.5.Tekrar Kullanılabilirlik Araştırılması	107
4.5.6.Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisini Araştırılması	113
4.5.7.UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> için Seçicilik Araştırılması	114
4.5.8.Deniz suyundan Adsorpsiyon Araştırılması	115



5.SONUÇLAR	118
5.1 B, PHEMA bileşenleri ve PHEMA-B kompoziti ile ilgili Sonuçlar	118
5.2 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z kompozitleri ile ilgili Sonuçlar	120
6. KAYNAKLAR	123
7. ÖZGEÇMİŞ	135
8. EKLER	136

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon	5
Şekil 1.2 IUPAC sınıflandırması ile adsorpsiyon izotermi	8
Şekil 1.3 L, H ve C tip Giles izoterm gösterimleri	9
Şekil.1.4 Çeşitli bentonitlerin su ile temas ettiğinde yapısındaki değişim	11
Şekil.1.5 Bentonitin TOT yapısı	12
Şekil 1.6 Montmorillonitin yapısının şematik görünümü	13
Şekil 1.7 SiO <sub>4</sub> Tetrahidratlarından oluşan zeolit kafesi	14
Şekil 1.8 Zeolit yapısı ile ilgili görünüm	15
Sekil 1.9 Zeolitin Boşluklarına Sığabilecek Büyüklükteki Molekülleri Adsorplaması	17
Şekil 1.10 AAm ve MA monomerleri ile oluşturulan PAA-MA kopolimeri	19
Şekil 1.11 PAA-MA kopolimeri ve UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> arasındaki muhtemel tepkime	19
Şekil 1.12 HEMA monomeri ve EGDMA çapraz bağlayıcısı açık ve kapalı formülleri	20
Şekil.1.13 Polihidroksietil Metakrilat (PHEMA) polimerinin HEMA monomeri ve EGDMA çapraz bağlayıcısı ile polimerleşme tepkimesi	20
Şekil 1.14 Kompozit türleri	23
Şekil 1.15 Radyoizotop <sup>160</sup> Tb'un radyoaktif bozunma süreci	25
Şekil 4.1 B, PHEMA ve PHEMA-B yapılarının FT-IR spektrumları	43
Şekil 4.2 B ve PHEMA-B'nin XRD spektrumları	44
Şekil 4.3 B (a), PHEMA (b) ve PHEMA-B (c) ile ilgili SEM görüntüleri	46
Şekil 4.4 B, PHEMA ve PHEMA-B için TG (a) ve DTG (b) grafikleri	47
Şekil 4.5 PHEMA-B'nin sıfır yük noktası	50
Şekil 4.6 PHEMA-B'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> adsorpsiyonun pH ile değişimi	51
Şekil 4.7 PHEMA-B'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	52
Şekil 4.8 PHEMA-B'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu	53
Şekil 4.9 PHEMA-B'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> adsorpsiyonu öncesi/sonrası elde edilen FT-IR spektrumları	56
Şekil 4.10 1000 ppm Tb <sup>3+</sup> çözeltisi, bu çözeltiden PHEMA-B üzerine adsorpsiyon sonrası elde edilen denge çözeltisindeki <sup>160</sup> Tb ve doğal ortam aktiviteleri	57
Şekil 4.11 PHEMA-B'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modele uyumu	58
Şekil 4.12 PHEMA-B'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> adsorpsiyonunun yalancı ikinci	

derece kinetik modele uyumu	58
Şekil 4.13 PHEMA-B'ye $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ adsorpsiyonunun Weber-Morris parçacık içine difüzyon modeline uyumu	59
Şekil 4.14 PHEMA-B'ye $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ adsorpsiyonunun Boyd modeline uyumu	59
Şekil 4.15 PHEMA-B'ye $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu	62
Şekil 4.16 PHEMA-B'ye $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ adsorpsiyonu için kullanım öncesi, 1 ve 5 kullanım sonrası elde edilen FT-IR spektrumları	64
Şekil 4.17 PAA, MA ve PAA-MA (a); B, PAA-MA ve PAA-MA-B (b) ve Z, PAA-MA ve PAA-MA-Z (c) yapılarının karşılaştırmalı FT-IR spektrumları	69
Şekil 4.18 B ve PAA-MA-B'nin XRD spektrumları	72
Şekil 4.19 Z ve PAA-MA-Z'nin XRD spektrumları	73
Şekil 4.20 B, PAA-MA ve PAA-MA-B ile ilgili SEM görüntüleri	76
Şekil 4.21 Z, PAA-MA ve PAA-MA-Z ile ilgili SEM görüntüleri	77
Şekil 4.22 B, PAA-MA ve PAA-MA-B için TG (a) ve DTG (b) grafikleri	79
Şekil 4.23 Z, PAA-MA ve PAA-MA-Z için TG (a) ve DTG (b) grafikleri	79
Şekil 4.24 PAA-MA'nın sıfır yük noktası	82
Şekil 4.25 PAA-MA-B'nin sıfır yük noktası	82
Şekil 4.26 PAA-MA-Z'nin sıfır yük noktası	83
Şekil 4.27 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $UO_2^{2+}$ (a), $Tb^{3+}$ (b) ve $Th^{4+}$ (c) adsorpsiyonunun pH ile değişimi	85
Şekil 4.28 Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $UO_2^{2+}$ iyonunun adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	87
Şekil 4.29 Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $Tb^{3+}$ iyonunun adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	87
Şekil 4.30 Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $Th^{4+}$ iyonunun adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	88
Şekil 4.31 Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z 'ye $UO_2^{2+}$ iyonunun adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu	88
Şekil 4.32 Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $Tb^{3+}$ iyonunun adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu	88
Şekil 4.33 Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $Th^{4+}$ iyonunun	

adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu	89
Şekil 4.34 PAA-MA (a), PAA-MA-B (b) ve PAA-MA-Z (c)'ye $UO_2^{2+}$ adsorpsiyonu öncesi/sonrası elde edilen FT-IR spektrumları	95
Şekil 4.35 PAA-MA (a), PAA-MA-B (b) ve PAA-MA-Z (c)'ye $Tb^{3+}$ adsorpsiyonu öncesi/sonrası elde edilen FT-IR spektrumları	96
Şekil 4.36 PAA-MA (a), PAA-MA-B (b) ve PAA-MA-Z (c)'ye $Th^{4+}$ adsorpsiyonu öncesi/sonrası elde edilen FT-IR spektrumları	97
Şekil 4.37 1000 ppm $Tb^{3+}$ çözeltisi, bu çözeltiden PAA-MA (a), PAA-MA-B (b) ve PAA-MA-Z (c) üzerine adsorpsiyon sonrası elde edilen denge çözeltisindeki $^{160}Tb$ ve doğal ortam (background) aktiviteleri	98
Şekil 4.38 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $UO_2^{2+}$ iyonunun adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modele uyumu	99
Şekil 4.39 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $Tb^{3+}$ iyonunun adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modele uyumu	99
Şekil 4.40 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $Th^{4+}$ iyonunun adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modele uyumu	100
Şekil 4.41 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $UO_2^{2+}$ adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uyumu	100
Şekil 4.42 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $Tb^{3+}$ adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uyumu	100
Şekil 4.43 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $Th^{4+}$ adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uyumu	101
Şekil 4.44 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $UO_2^{2+}$ iyonunun adsorpsiyonunun Weber-Morris parçacık içine difüzyon modeline uyumu	101
Şekil 4.45 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $Tb^{3+}$ iyonunun adsorpsiyonunun Weber-Morris parçacık içine difüzyon modeline uyumu	101
Şekil 4.46 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $Th^{4+}$ iyonunun adsorpsiyonunun Weber-Morris parçacık içine difüzyon modeline uyumu	102
Şekil 4.47 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $UO_2^{2+}$ iyonunun adsorpsiyonunun Boyd modeline uyumu	102
Şekil 4.48 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $Tb^{3+}$ iyonunun adsorpsiyonunun Boyd modeline uyumu	102
Şekil 4.49 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $Th^{4+}$ iyonunun adsorpsiyonunun Boyd modeline uyumu	103
Şekil 4.50 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z 'ye $UO_2^{2+}$ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu	106
Şekil 4.51 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z 'ye $Tb^{3+}$ adsorpsiyonunun	

sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu	106
şekil 4.52 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z 'ye $\text{Th}^{4+}$ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu	106
şekil 4.53 PAA-MA (a), PAA-MA-B (b) ve PAA-MA-Z (c)'nin $\text{UO}_2^{2+}$ adsorpsiyonu için kullanım öncesi, 1 ve 5 kullanım sonrası elde edilen FT-IR spektrumları	110
şekil 4.54 PAA-MA (a), PAA-MA-B (b) ve PAA-MA-Z (c)'nin $\text{Tb}^{3+}$ adsorpsiyonu için kullanım öncesi, 1 ve 5 kullanım sonrası elde edilen FT-IR spektrumları	111
şekil 4.55 PAA-MA (a), PAA-MA-B (b) ve PAA-MA-Z (c)'nin $\text{Th}^{4+}$ adsorpsiyonu için kullanım öncesi, 1 ve 5 kullanım sonrası elde edilen FT-IR spektrumları	112

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri	5
Çizelge 4.1 Bentonit ve PHEMA için kaynakçalardan derlenen karakteristik FT-IR titreşimleri	43
Çizelge 4.2 B ve PHEMA-B'nin XRD spektrumlarında gözlenen karakteristik Yansımalar	44
Çizelge 4.3 Bragg ve Debye-Scherrer deneklikleri kullanılarak hesaplanan tabakalar arası uzaklık ve kristal boyutları	45
Çizelge 4.4 Adsorbanlar ve mineral bileşimlerine ait BET yüzey alanları ve gözeneklilik değerleri	47
Çizelge 4.5 B, PHEMA ve PHEMA-B'nin belirli sıcaklık aralıklarındaki % kütle kayıpları	48
Çizelge 4.6 B, PHEMA ve PHEMA-B'nin maksimum kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklık değerleri	48
Çizelge 4.7 B, PHEMA ve PHEMA-B kompoziti ve bileşenlerine ait su tutma Kapasiteleri	49
Çizelge 4.8 PHEMA-B'ye $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ adsorpsiyonun pH ile değişimi	51
Çizelge 4.9 PHEMA-B'ye $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ iyonlarının adsorpsiyonlarından türetilen Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich parametreleri	53
Çizelge 4.10 PHEMA-B adsorbantı için $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ iyonlarının değişen başlangıç derişimlerinde hesaplanan boyutsuzluk analizi sonuçları	54
Çizelge 4.11 100, 500 ve 1000 ppm derişimlerdeki $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ içeren çözeltilerden %50, %90 ve %95 oranda iyon kazanımı için gerekli PHEMA-B kütleleri	55
Çizelge 4.12 PHEMA-B'ye $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ adsorpsiyonunun yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik ve parçacık içerisine difüzyon (Weber-Morris) hız modellerine uyumundan türetilen parametreler	60
Çizelge 4.13 PHEMA-B'ye $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ adsorpsiyonu ile ilgili termodinamik parametreler	62
Çizelge 4.14 PHEMA-B'ye $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilirliği	63
Çizelge 4.15 PHEMA-B'ye $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ adsorpsiyonunun ortam iyonik şiddeti ile değişimi	65
Çizelge 4.16 PHEMA-B'nin $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ için seçiciliği	66
Çizelge 4.17 PHEMA-B'ye değişen derişimlerde $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ içeren deniz suyundan adsorpsiyon	67

Çizelge 4.18 Bentonit, Zeolit, PAA, MA ve PAA-MA için kaynakçalardan derlenen karakteristik FT-IR titreşimleri	70
Çizelge 4.19 B ve PAA-MA-B'nin XRD spektrumlarında gözlenen karakteristik yansımalar	72
Çizelge 4.20 Bragg ve Debye-Scherer deneklikleri kullanılarak hesaplanan tabakalar arası uzaklık ve kristal boyutları	72
Çizelge 4.21 Z ve PAA-MA-Z'nin XRD spektrumlarında gözlenen karakteristik yansımalar	74
Çizelge 4.22 Debye-Scherer denklemi kullanılarak hesaplanan Z ve PAA-MA-Z kristal boyutları ( $d_{hkl}/nm$ ) ve farkları	74
Çizelge 4.23 Adsorbanlar ve mineral bileşimlerine ait BET yüzey alanları ve gözeneklilik değerleri	78
Çizelge 4.24 B, PAA-MA ve PAA-MA-B'nin belirli sıcaklık aralıklarındaki % kütle kayıpları	79
Çizelge 4.25 B, PAA-MA ve PAA-MA-B'nin maksimum kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklık değerleri	79
Çizelge 4.26 Z, PAA-MA ve PAA-MA-Z'nin belirli sıcaklık aralıklarındaki % kütle kayıpları	80
Çizelge 4.27 Z, PAA-MA ve PAA-MA-Z'nin maksimum kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklık değerleri	80
Çizelge 4.28 B, Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-MA-Z kompozitleri ve bileşenlerine ait su tutma kapasiteleri	81
Çizelge 4.29 Adsorban Materyallerin SYN değerleri	83
Çizelge 4.30 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ adsorpsiyonun pH ile değişimi	84
Çizelge 4.31 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ adsorpsiyonlarından türetilen Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich parametreleri	90
Çizelge 4.32 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z adsorbanları için $UO_2^{2+}$ iyonunun değişen başlangıç derişimlerinde hesaplanan boyutsuzluk analizi sonuçları	92
Çizelge 4.33 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z adsorbanı için $Tb^{3+}$ iyonunun değişen başlangıç derişimlerinde hesaplanan boyutsuzluk analizi sonuçları	92
Çizelge 4.34 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z adsorbanı için $Th^{4+}$ iyonunun değişen başlangıç derişimlerinde hesaplanan boyutsuzluk analizi sonuçları	93

Çizelge 4.35 100, 500 ve 1000 ppm derişimlerdeki $UO_2^{2+}$ içeren çözeltilerden %50, %90 ve %95 oranda iyon kazanımı için gerekli PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z adsorbanları için kütleleri	93
Çizelge 4.36 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ adsorpsiyonunun yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik, parçacık içerisine difüzyon (Weber-Morris) ve Boyd difüzyonu hız modellerine uyumundan türetilen parametreler	104
Çizelge 4.37 PAA-MA'ya $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ adsorpsiyonunu ile ilgili termodinamik parametreler	107
Çizelge 4.38 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $UO_2^{2+}$ iyonunun adsorpsiyonu ile ilgili tekrar kullanımları sonucu %adsorpsiyon değerleri	107
Çizelge 4.39 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $Tb^{3+}$ iyonunun adsorpsiyonu ile ilgili tekrar kullanımları sonucu %adsorpsiyon değerleri	108
Çizelge 4.40 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $Th^{4+}$ iyonunun adsorpsiyonu ile ilgili tekrar kullanımları sonucu %adsorpsiyon değerleri	108
Çizelge 4.41 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z adsorbanları için $UO_2^{2+}$ iyonunun adsorpsiyonunun ortam iyonik şiddeti ile değişimi	113
Çizelge 4.42 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z adsorbanları için $Tb^{3+}$ iyonunun adsorpsiyonunun ortam iyonik şiddeti ile değişimi	113
Çizelge 4.43 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z adsorbanları için $Th^{4+}$ iyonunun adsorpsiyonunun ortam iyonik şiddeti ile değişimi	114
Çizelge 4.44 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'nin $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ için seçiciliği	115
Çizelge 4.45 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye değişen derişimlerde $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ içeren deniz suyundan adsorpsiyon	116



## EKLER DİZİNİ

Ek 1:UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> çözeltisi için kullanılan kalibrasyon eğrisi	136
Ek 2:Th <sup>4+</sup> çözeltisi için kullanılan kalibrasyon eğrisi	136
Ek 3: PHEMA-B'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçları	137
Ek 4: PHEMA-B'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları	137
Ek 5:PHEMA-B'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçları	137
Ek 6:PHEMA-B'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ile ilgili sonuçları	137
Ek 7:PAA-MA'ya UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçları	138
Ek 8:PAA-MA-B'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçları	138
Ek 9:PAA-MA-Z'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçları	138
Ek 10:PAA-MA'ya UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları	139
Ek 11:PAA-MA-B'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları	139
Ek 12:PAA-MA-Z'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları	139
Ek 13:PAA-MA'ya UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçları	140
Ek 14:PAA-MA-B'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçları	140
Ek 15:PAA-MA-Z'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçları	140
Ek 16:PAA-MA'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ile ilgili sonuçları	140
Ek 17:PAA-MA-B'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ile ilgili sonuçları	141
Ek 18:PAA-MA-Z'ye UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ve Th <sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ile ilgili sonuçları	141

## KISALTMALAR DİZİNİ

<b>B</b>	Bentonit
<b>Z</b>	Zeolit
<b>MA</b>	Maleik asit
<b>PAA</b>	Poliakrilamit
<b>NTE</b>	Nadir Toprak Elementleri
<b>İSY</b>	İzotop Seyreltme Yöntemi
<b>PHEMA</b>	Polihidroksi Etil Metakrilat
<b>EGDMA</b>	Etilen Glikol Dimetakrilat
<b>PAA-MA</b>	Poliakrilamit-ko-maleik asit
<b>PAA-MA-B</b>	Poliakrilamit-ko-maleik asit/Bentonit kompoziti
<b>PAA-MA-Z</b>	Poliakrilamit-ko-maleik asit/Zeolit kompoziti
<b>PHEMA-B</b>	Polihidroksi etil metakrilat/Bentonit kompoziti
<b>PHEMA-Z</b>	Polihidroksi etil metakrilat/Zeolit kompoziti

## 1. GİRİŞ

Radyoaktivite veya toksik özellikleri nedeni ile özellikle sulu ortamda bulunan metallerin geri kazanımı ve/veya giderimi hem çevre hem de değerli metallerin ekonomik değeri açısından önemlidir. Bu süreçlerde en yaygın olarak kullanılan yöntemler kimyasal çöktürme, zardan süzme (membran filtrasyonu), çözücü özütlemesi (solvent extraction), iyon değişimi ve adsorpsiyondur (katı faza özütleme). Bu yöntemler arasından adsorpsiyon, kullanım kolaylığı ve maliyet avantajı nedeniyle en tercih edilen yöntemlerden biri olmuştur. Adsorpsiyon için uygun bir adsorban; yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek adsorpsiyon hızı, ekonomiklik ve tekrar kullanılabilirlik özelliklerine sahip olmalıdır.

Mineraller ve Radyoaktivite veya toksik özellikleri nedeni ile özellikle sulu ortamda bulunan metallerin geri kazanımı ve/veya giderimi hem çevre hem de değerli metallerin ekonomik değeri açısından önemlidir. Bu süreçlerde en yaygın olarak kullanılan yöntemler kimyasal çöktürme, zardan süzme (membran filtrasyonu), çözücü özütlemesi (solvent extraction), iyon değişimi ve adsorpsiyondur (katı faza özütleme). Bu yöntemler arasından adsorpsiyon, kullanım kolaylığı ve maliyet avantajı nedeniyle en tercih edilen yöntemlerden biri olmuştur. Adsorpsiyon için uygun bir adsorban; yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek adsorpsiyon hızı, ekonomiklik ve tekrar kullanılabilirlik özelliklerine sahip olmalıdır. Mineraller ve biyopolimerler gibi düşük maliyetli bileşikler (kil, zeolit, uçucu küller, linyit, kitosan, fosfatlı kayaçlar vb.) adsorban olarak kullanılan doğal kökenli yapılardır. Yapay reçineler ve polimerler atık yönetiminde kullanılan diğer adsorbanlardır.

Kil ve zeolitler (alüminasilikatlar) doğadaki bollukları (ekonomik) ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeni ile yıllardır bilinen doğal adsorbanlardır. Sıcaklık ve elektrolitik ortam değişimleriyle agregasyon/koagülasyon nedenli geçirgenliklerinin değişimi, özellikle kil gibi doğal yapıların pratik adsorban olarak kullanımlarını sınırlayıcı nedenlerdendir. Bu sorun, örneğin alüminasilikatların bir polimer ile kompoziti olarak kullanımıyla aşılabilir.

Kompozit, farklı kimyasal yapıdaki iki ya da daha fazla sayıdaki bileşenlerin oluşturduğu çok fazlı bir malzemedir; örneğin bir polimer ile kil veya zeolitten oluşan yapıda olduğu gibi. Bir kompozit, kendisini oluşturan

bileşenlerin her birinin özelliğinin korunduğu ve/veya her ikisinden de farklı özellikler taşıyan yeni bir yapıda olabilir. Adsorpsiyon amaçlı kullanılacak bir adsorban için olası bileşimler ‘adsorban-diğer kompozit bileşeni’ olarak konukçu (host) ve konuk (guest) benzetimiyle değerlendirilebilir. Örneğin, kil-poliakrilamit kompozitinde olduğu gibi adsorbanın kil olarak seçildiği durumda kütlece fazla olan polimer konukçu, mineral ise konuk iken (Şimşek, 2001), poliakrilonitrilin (PAN) yüzey modifikasyonu ile adsorban olarak kullanıldığı bentonit-PAN ilişkisinde (Şimşek, ve Ulusoy, 2007) kütlece fazla olan kil konukçu, PAN konuktur.

Kompozit yapılarında tercih edilen hidrojel polimerler, su tutma/iletme özelliklerine sahip yapılardır. Bir hidrojel sahip olduğu fonksiyonel gruplar nedeni ile doğrudan bir adsorban olarak kullanılabilirdiği gibi, asal (inert) özelliğe sahip olduğu halde bu özelliğinden yararlanarak kompozit yapıların bileşeni olarak da kullanılabilir. Yapısındaki fonksiyonel grupları etkinleştirilmiş adsorban nitelikli bir hidrojel ve içerisine kil gibi yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip yapıların hapsedildiği bir kompozit, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bir adsorban için ideal koşulları sağlayabilir. Nitekim, daha önce yapılan ve bentonit, zeolit, çitosan ve hidroksiapatitin bileşenlerini oluşturduğu önceki kompozit oluşturma ve adsorpsiyon uygulamaları diğer araştırmalarda verilen adsorbanlar arasında adsorpsiyon kapasitesi açısından oldukça yüksek değere sahip adsorbanlar arasında yer almıştır (Şimşek, 2001; Akkaya, 2005; Ulusoy ve Şimşek, 2005; Akkaya ve Ulusoy 2008 ve Ulusoy ve Akkaya, 2009). Sonuç olarak, kompozit bileşeni olarak bir hidrojel polimer olan poliakrilamitin kullanıldığı önceki çalışmalar, bu alanda, örneğin, bu tezin konusu olan polihidroksietil metakrilat (PHEMA) ve poliakrilamit-ko-maleikasit (PAA-MA) gibi diğer hidrojellerin de potansiyel araştırma alanları olacağına öncülük etmiştir.

Bu araştırmanın temel amacı, biri asal diğeri adsorban özellikteki PHEMA ve PAA-MA'nın kil (Bentonit; B) ve zeolit (Klinoptilolit; Z) ile oluşturdukları PHEMA-B/Z ve PAA-MA-B/Z kompozitlerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve adsorban özelliklerinin araştırılmasıdır. PHEMA-B/Z'de PHEMA konukçu B ve Z konuk konumunda olup B ve Z'nin pratik kullanılabilirliği ile ilgili iyileştirme amaçlanırken, her iki bileşeni de adsorban olan PAA-MA-B/Z'de B ve Z konukçu PAA-MA konuk rolünde olup PAA-MA'nın adsorban özelliklerini

iyileştirme amaçlanmıştır. Materyallerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları için FT-IR, TGA, XRD, SEM, BET-Porozite ve sıfır yüzey yük noktası (SYN) analizleri yapılmış, adsorban özellikler  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonları için araştırılmıştır. Adsorbanlar, ilgilenilen iyonlar için adsorpsiyonun pH, iyon derişimi, sıcaklık, zaman, ortam iyon şiddeti ile değişimi kapsamında değerlendirilerek karakterize edilmiş, tekrar kullanılabilirlik ve deniz suyu ortamında kullanılabilirlik açısından incelenmiştir.

$UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının tercih edilmesi, U ve Th'nin doğal radyoaktif elementler olması ve kendileri ile birlikte sürekli dengedeki diğer radyoaktif izotoplar nedeni ile radyasyon nedenli toksik etkiye sahip olmaları ve nükleer enerji açısından endüstriyel önemleridir.  $Tb^{3+}$ , kimyasal özellikleri birbirlerine çok benzeyen ve endüstriyel açıdan çok değerli 14 nadir toprak elementi (NTE) temsilen seçilmiş olup, doğadaki en az bolluktaki NTE'dir. Seçilen iyonların, +2, +3 ve +4 değerlikli olmaları, adsorban özelliklerin iyon yükü ile değişimi konusunda bilgi sağlayacak olmasıdır. İlgili elementlerin, jeokimyasal davranışlarındaki yakınlık nedeni ile çoğu minerallerinde bir arada bulunuşları ise araştırma için ayrı bir önem taşımaktadır.

Araştırmada yer alan kompozit adsorbanlar ve ilgili araştırmaların tümü ilk kez bu tezle sunuluyor olup, araştırma sonucu elde edilen verilerin tamamı orijinaldir. Orijinal olmayıp tez kapsamında kullanılmış bilgi ve şekiller bilimsel etik kuralları içinde kalınarak kaynakçasıyla verilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Adsorpsiyon

Gaz, sıvı veya çözünmüş maddelerin bir adsorbanın yüzeyinde tutunması olayıdır. Adsorban yüzeyi ile tutunan madde arasında kimyasal bir bağ oluşmaz, sadece geçici olan fiziksel bir bağ meydana gelir. Bu durumda madde adsorban yüzeyine elektrostatik kuvvetler, dipol-dipol çekimi ve Van der Waals kuvvetleri ile geçici bir süre için tutunur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle Van der Waals kuvvetlerinin arttığı düşük sıcaklıklarda yürür. Bir veya çok tabakalı olabilen fiziksel adsorpsiyon tersinirdir. Bu adsorpsiyon tipi kendiliğinden olduğundan sistemin serbest entalpisinde azalma olur. Adsorpsiyondan önce üç boyutlu hareket edebilen moleküller, adsorplandıktan sonra iki boyutta hareket ederler ve bu şekilde moleküllerin daha düzenli hale gelmesi entropilerinin azalmasına neden olur.

Yani  $\Delta G < 0$  ve  $\Delta S < 0$  olacağından

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

denklemini gereğince adsorpsiyon entalpisi  $\Delta H$  daima negatiftir. Yani adsorpsiyon ısı veren bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısı, adsorplanan gaz veya buharın yoğunlaşma ısısına çok yakındır ve genellikle bu ısı  $\sim 20$   $\text{kJmol}^{-1}$  mol civarındadır. Fiziksel adsorpsiyon hızı çok büyük olduğundan hemen adsorpsiyon dengesi kurulabilir. Ancak gözenekli adsorplayıcılarda yayınlık çok yavaştır. Adsorplama büyük ölçüde küçük gözeneklerde olmaktadır. Büyük gözeneklerde adsorpsiyon ihmal edilecek kadar azdır. Bu büyük gözenekler yalnızca gazın küçük gözeneklere yayınlığını kolaylaştırır. Adsorpsiyon dengesinin kurulma süresi bu küçük ve büyük gözeneklerin geometrisine bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise; katı ile adsorplananın molekülleri arasında kimyasal reaksiyondaki kuvvetler etkindir. Katı yüzeyi ile adsorplanan molekülleri arasında bir yüzey kompleksi oluşur. Bu kompleksin sağlamlığı etkileşen moleküller arasındaki elektron yoğunluğuna ve elektron alışverişine bağlıdır (Sarıkaya, 1977).



Fiziksel adsorpsiyon Kimyasal adsorpsiyon

**Şekil 1.1** Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemlerinin birçok alanda büyük önemi vardır. Değişik ara yüzeylerde olan adsorpsiyonlar ve kullanıldıkları alanlar Gregg'den (1965) alınan Çizelge 1.1'de görülmektedir.

**Çizelge 1.1** Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri (Gregg, 1965)

<u>Ara yüzey</u>	<u>Ara yüzeyde oluşan olaylar</u>
Katı-gaz	Gaz adsorpsiyonu, süblimleşme, sürtünme, katıların bozunması, katılarla gazların kimyasal tepkimesi, katılarda çekme dayanıklılığı, toz, duman, kataliz
Katı-sıvı	Çözünmüşlerin adsorpsiyonu, elektrolit işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, suya karşı korunma, minerallerin yüzdürülmesi, kataliz ve katı sollar
Katı-katı	Katılar arası tepkimeler, adezyon, kohezyon, alaşımların direnci, sürtünme
Sıvı-gaz	Buharlaştırma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük, sis.
Sıvı-sıvı	Emülsiyonlar

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

**Fiziksel adsorpsiyon:** Moleküller arası düşük çekim veya van der Waals' kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorplanan adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir) (Metcalf ve Eddy, 1991).

**Kimyasal adsorpsiyon:** Fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetli olur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorplanan tür yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında,

adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır (Metcalf ve Eddy, 1991).

**Değişim (exchange) adsorpsiyonu:** Adsorban ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik kuvvetine sahip olan adsorplanan tür ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Oğuz, 1986).

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

### 2.1.1 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Aşağıda adsorpsiyona etki eden etkenler genel olarak açıklanmıştır (Kayacan, 2007).

- **Adsorbanın yüzey alanı:** Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söylenebilir. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorplanan tür ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla adsorbanın yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon da artar.
- **Adsorbanın gözenek büyüklüğü:** Adsorbanın gözenek büyüklüğünün artması adsorplanan moleküllerin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artmasına neden olur.
- **Adsorlanan türün çözünürlüğü:** Bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa, adsorplanan türü çözeltilen ayırmak zorlaşacağından (Lundelius kuralı) adsorpsiyon o kadar düşük olur. Adsorpsiyonun gözenek küçüklüğü arttıkça artar.
- **Adsorlanan molekül büyüklüğü:** Adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrollü bir süreçte, adsorpsiyon adsorplananın molekül kütlesi küçüldüğü oranda artan hızda gerçekleşir.
- **Adsorlanan iyon yükü:** Yükü adsorpsiyon yüzey yükü ile aynı olan iyonların adsorplanma miktarı elektrostatik etkileşim nedeniyle iyon yükü



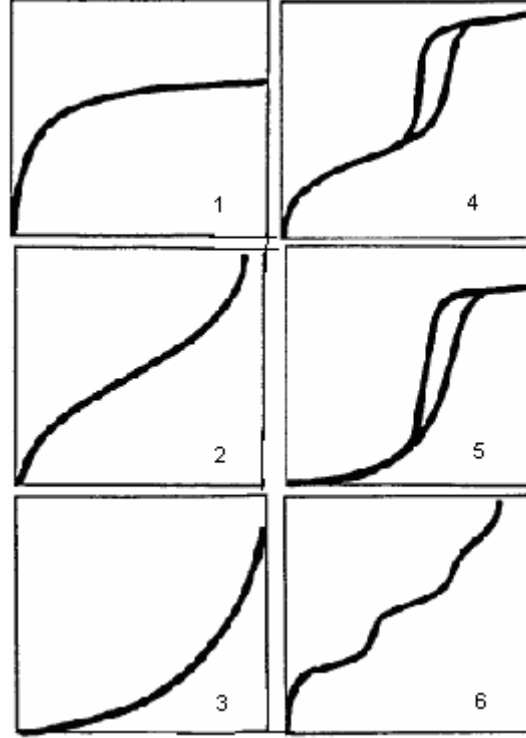
arttıkça azalır. Eğer aynı bir çözeltilerden birden fazla türün adsorpsiyonundan bahsediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azdır demektir.

- **Çözeltinin pH değeri:** Genel olarak, adsorblanan türün nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Ortamda hidronyum ve hidroksit iyonlarının varlığında bu iyonlar adsorplananlara rakip iyonlar olacaktır ve bunu sonucu olarak adsorplanan türün yüzeye adsorpsiyon olasılığı azalacaktır.
- **Ortam sıcaklığı:** Adsorpsiyon tepkimeleri genelde ekzotermiktir, yani tepkime sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer tepkime endotermik yani ortamdan ısı alan bir tepkime ise, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.
- **Çözelti karışımları:** Çözelti bileşiminin birden fazla türde olası adsorplanan tür içermesi durumunda ilgilenilen adsorplanan türe adsorpsiyon rekabeti nedeniyle bu adsorplanan türe saf olarak bulunduğu çözeltildeki duruma göre daha az adsorpsiyon gerçekleşir. Sonuç olarak, çözeltildeki tür artışı adsorpsiyonu olumsuz etkileyen bir faktördür.
- **Yüzey gerilimi:** Adsorpsiyon, yüzey tepkimeleri ve bunlarla ilgili kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimi azaltabildiği ölçüde bu tip kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey geriliminin azaltılmasıyla adsorpsiyon genişletmiş olacaktır. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır.
- **Adsorplanan türün diğer özellikleri:** adsorplanan tür hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilir (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Buna ek olarak, çözeltildeki moleküllerin hidrofobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler.

- **Basınç:** Gazların adsorpsiyonunda, adsorpsiyon miktarı artan basınçla doğru orantılı olarak artar. Çözeltilerden adsorpsiyonda da gazlardaki kadar etkin olmamasına karşın aynı kural geçerlidir.

### 2.1.2 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzetilir. Bir çözelti belli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, çözeltideki adsorplanan maddenin derişimi bir adsorpsiyon dengesi kuruluncaya kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişiminde bir değişiklik olmaz (Oğuz, 1986). Adsorplanan madde miktarının basınç ya da derişim ile değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Bir sıvı fazdan katı faza adsorpsiyon için denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerinin IUPAC sınıflandırması Şekil 1.2’de sunulmuştur.

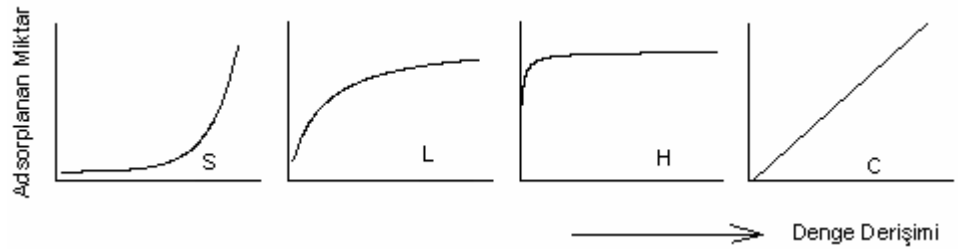


Şekil 1.2 IUPAC sınıflandırması ile adsorpsiyon izotermi (Aranovich ve ark., 1997)

1. Tek tabakalı adsorpsiyon izotermi, Tip 1 ve Tip 2 eğrilere benzemektedir. Mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi Tip 1 eğrisine, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise Tip 2 eğrisine benzemektedir. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümü ile dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan,

adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır.

Tip 1 ve 2 sınıflandırmaları Giles ve arkadaşları (Giles ve ark., 1973) tarafından yapılan sınıflandırma da yer alan L, H ve C tiplerine göre değerlendirilebilir. Bu üç tip temel Giles adsorpsiyon izotermini Şekil 1.3’de verilmiştir.



**Şekil 1.3** L, H ve C tip Giles izoterm gösterimleri

L tip eğride görülen ilk bükülme (plato bölgesi), adsorplayıcıda bulunan aktif merkezlerin dolu olduğunu ve sonradan gelen çözünenlerin boş merkezler bulmasının güç olduğunu göstermektedir. H tip eğriyi veren sistemlerde, çözünen yüksek adsorplanma özelliğine sahiptir ve seyreltik çözeltilerden ya tamamen adsorplanır ya da çözeltide geriye kalan miktar ölçülemeyecek kadar azdır. C eğrileri (sabit dağılım) doğrusaldır. Bu tip adsorpsiyon “çözücüsüz adsorpsiyon” terimi ile ifade edilmektedir. Farklı derecelerde kristalliğe sahip bölgeler içeren ve moleküller için uygun gözenekli yapıya sahip bir adsorplayıcı varlığında adsorplayıcı için çözücüye göre daha yüksek çekiciliğe sahip bir çözünen bulunduğunda ve çözünen çok girici olduğunda bu tip görülmektedir.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.
3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye

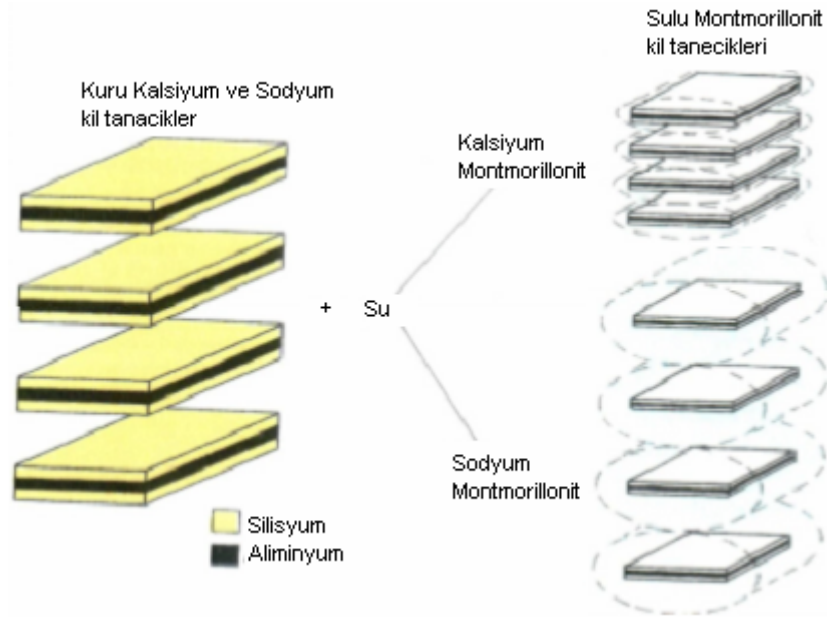
benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekil 1.2’de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu duru, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalması olarak açıklanabilir. Genellikle mikro- ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.
5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tip eğriler benzemektedir.
6. Basamaklı olan bu tip izotermi az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi de bu tip eğrilere benzemektedir.

## 2.2 Bentonit Hakkında Genel Bilgi

Kilin su içeriğindeki değişim ile kazandığı özellik plastiklik özeliğidir. Kildeki su miktarının azalması kilin katılaşması, kildeki su miktarının artması ise kile akıcılık özeliği kazandırır. Bentonitler akma noktası, akış tipi, viskozite gibi reolojik özelliğe sahiptir. Bu özellik kilin su içeriği ile değişir. Bentonitlerin birçok kullanımının temelinde, katkı maddelerinin eklenmesi ile viskozite ve tiksotropi (görünür viskozitenin belli bir kayma hızında zamanla değişmesi) özelliklerindeki değişim gelmektedir. Bentonitler, su ile temasa geçtiklerinde az veya çok şişerler. Şişme yeteneklerine göre, fazla, orta ve az şişen bentonitler olmak üzere üçe ayrıldığı gibi içerdikleri değişebilir iyonlara göre de üç grupta toplanır; Sodyum, Sodyum-Kalsiyum ve Kalsiyum Bentonitler (şekil 1.4). Sodyum bentonitler fazla şişen, sodyum-kalsiyum orta şişen, kalsiyum bentonitler ise az şişen bentonitlerdir. Fazla şişen bentonitler, Wyoming tipi olarak adlandırılmaktadır. Sodyum-kalsiyum bentonitlere ara veya karma tip bentonitler de denir. Bentonitler, doğal olarak bu sınıflandırılmalarının yanında, istenilen özelliklerini artırmak için asit, soda, polimer vb. katkı maddeleriyle tepkimeye sokularak “katkılı bentonit” veya “aktif bentonit” biçiminde de

isimlendirilir. Aktiflendirme veya katkı maddesinin cinsine göre de “sodyum aktif bentonit” veya “polimer katkılı bentonit” vb. biçiminde isimlendirilmektedir. Kil mineralleri tetrahedral ve oktahedral levhaların belirli bir kristal sistemine göre üst üste dizilmeleriyle oluşmuş ve tabakalar arasında değişebilir katyonlar ya da su molekülleri içeren, tanecik boyutları 2 mikrondan küçük minerallerdir. Kil minerallerinin tabakaları tetrahedral birim ve oktahedral birim olmak üzere iki değişik yapı biriminin birleşmesinden oluşmaktadır. Tetrahedral birim; geometrik şekli düzgün dört yüzlü, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen ya da hidroksil iyonlarının yer almasıyla oluşan birimdir. Tetrahedral dizilim sonucunda oksijen atomlarının ortasında 0.55 Å çapında bir boşluk oluşur. Çapı 0.5Å olan Si atomu için bu boşluk çok uygun bir büyüklüktedir (Luckham ve Rossi, 1999). Tetrahedral oksijenlerinin diğer tetrahedral birimler tarafından paylaşılmasından silikat yapıları oluşur. En çok bilinen killer, illite, kaolinit, klorit ve simektit grubu killerdir.



**Şekil 1.4** Çeşitli bentonitlerin su ile temas ettiğinde yapısındaki değişim (Luckham ve Rossi, 1999).

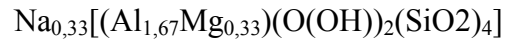
Bentonitleri diğer kil minerallerinden ayıran en önemli özellik şişme özelliğidir. Şişme, bentonitin bünyesine fiziksel suyu alarak kristal yapısının genişlemesi olayıdır. Bentonit yaklaşık olarak kendi kütlesinin beş katı kadar suyu adsorbe edebilir ve bu suyu 100-150°C gibi düşük sıcaklıklarda kaybeder. Bentonitler, kurutulduğu zaman ilk hacmine geri döner.

Montmorillonit minerali; iki Si tetrahedralinin arasına Al oktahedralinin girmesiyle oluşan üç tabakalı bir mineraldir. Birim hücreler birbirlerini Van der Waals bağlarıyla tutarlar. Bu bağların çok zayıf olması sonucu kolay ayrılabilir ve elde sabun gibi kaygan bir his bırakırlar. Montmorillonit içeren killer yüksek plastiklik özeliği taşır. Montmorillonit mineralinin diğer önemli bir özeliği de su ile şişmesidir. Şişme, suyun tabakalar arasında adsorplanmasından ileri gelir. Montmorillonit grubu mineralleri, 0.05µm'den daha küçük tane büyüklüğüne sahiptir (Luckham ve Rossi, 1999).

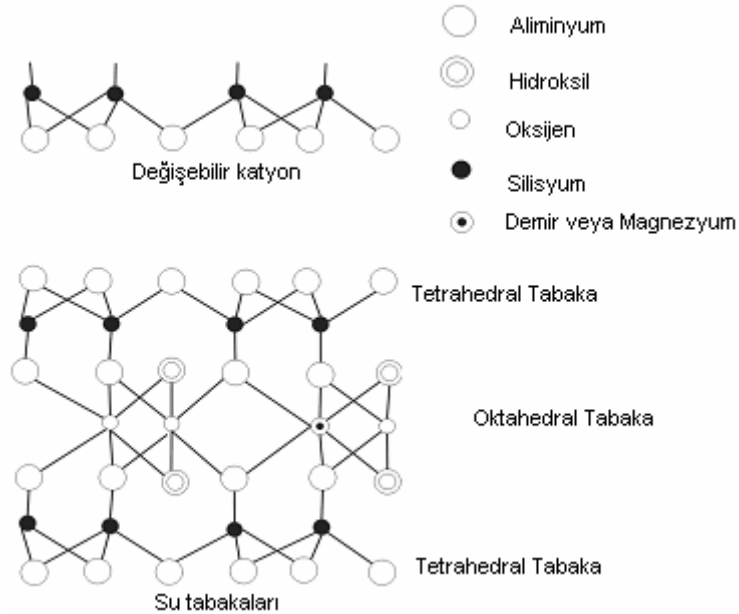
Bu çalışmanın kapsamında olan smektit grubu killerin bir alt türü olan montmorillonitlerin ideal formülleri



şeklindedir. Burada M değişebilir katyondur ve  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  gibi toprak alkali metaller ya da  $Na^+$  gibi alkali metaller olabilir. Montmorillonitin  $Na^+$  formu Bentonit olarak bilinir ve formülü



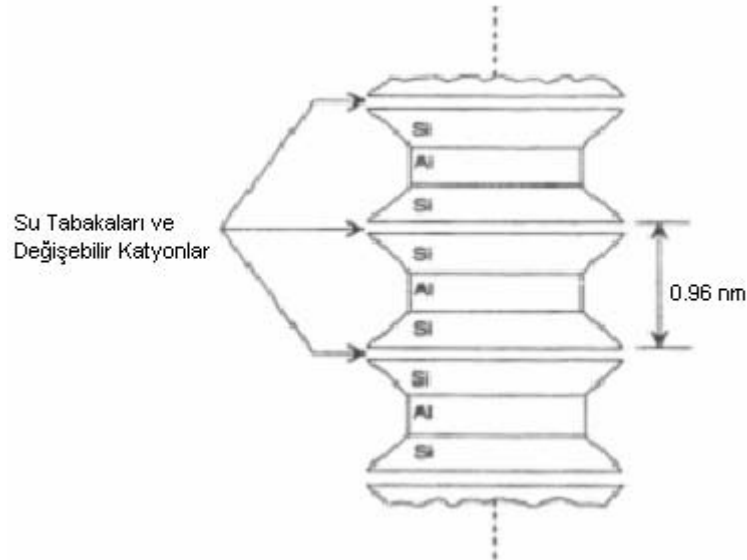
şeklindedir. Bu killer 2:1 tipi tabaka yapısına sahiptir. İki silisyum tetrahedral levha (T) arasında bir alüminyum oktahedral levhanın (O) oksijen bağları ile oluşan tabakalarının (TOT) belirli aralıklarla yinelenmesi ile oluşur (Şekil 1.5) (Luckham ve Rossi, 1999; Şimşek, 2005).



Şekil 1.5 Bentonitin TOT yapısı (Luckham ve Rossi, 1999).

Montmorilonit grubu killer aynı yapıda ancak değişebilir katyonları farklı olan tiplere ayrılırlar. Katyonlardan başka tabakalar arasında üç tip su da içerebilirler. Su yapıda üç ayrı şekilde bulunur: 1) Kil yapısına difüze olmuş serbest su molekülleri, 2) Değişebilir katyonların etrafında bir hidrasyon küresi oluşturan su molekülleri, 3) Silikat yüzeyine hidrojen bağı ile bağlanan su molekülleri.

Montmorilonitin değişim merkezlerinde yer alan katyonlar başka inorganik ve organik katyonlar ile yer değiştirebilirler. Bu değişim sonucunda organik katyonun boyutuna ve şekline bağlı olarak iki farklı yapı ortaya çıkar. On karbon atomundan daha uzun zincir yapısına sahip organik katyonlar yapıya girdiğinde bunlar ayrı bir tabaka şeklinde mineral yüzeyinde yer alırlar. On karbon atomundan daha kısa zincir yapısına sahip olan organik katyonlar yapıya girdiğinde bazı boş alanlar kalır. Bu şekilde olan bir yerleşim sonucunda yüzeyin bu katyonlar tarafından kaplanmayan kısımları hidrofilik, kaplanan kısımları ise hidrofobik karakter gösteren bir özellik taşır. Tetrahedralin arasına bir alüminyum oktahedralinin girmesi sonucu montmorillonit minerali birim katmanı oluşur ve bu yapı kısaca TOT şeklinde simgelenir (Şekil 1.6). Çok sayıda montmorillonit birim katmanlarının üst üste yerleşmesi sonucunda ise montmorillonit tanecikleri oluşur (Barrer, 1964).



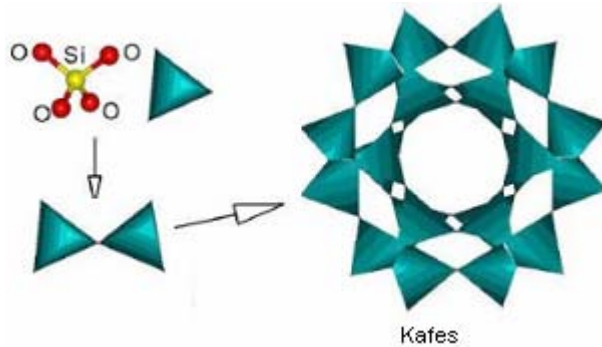
Şekil 1.6 Montmorillonitin yapısının şematik görünümü (Barrer, 1964).

Montmorillonit kil minerali diğer kil minerallerine göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Yüzey alanının büyük kısmını mikro ve mezo gözenek

duvarları oluşturmaktadır. Bu özeliğinden dolayı adsorplama kapasitesi oldukça yüksektir (Barrer, 1964).

### 2.3 Zeolit Hakkında Genel Bilgi

Zeolitlerin yapısı ve formülü karmaşık görünmekle birlikte özünde basit bir örgü yapısı arz etmektedir. Bu basit örgü,  $\text{SiO}_4$  ve  $\text{AlO}_4$  tetrahedrallerinden birimlerinden oluşmaktadır. Bazı zeolitler tümüyle  $\text{SiO}_4$  tetrahedrasından oluşur ve kaba formülleri  $\text{SiO}_2$ 'dir. Oysa çoğu zeolit yapısında  $\text{AlO}_4$  tetrahedrallerinde bulunur ve yapı formülü  $[\text{Si-Al-O}]_x$  biçimindedir. Burada  $x$ ,  $\text{SiO}_4$  tetrahedrallerinden  $\text{AlO}_4$  birimleri tarafından işgal edilen kesrini göstermektedir (Şekil 1.7). Her bir  $\text{AlO}_4$  tetrahedrali yapıya eksi bir yük kazandırmakta ve bu yük örgü yüzeyindeki zeolitin gözeneklerinde bulunan katyonlar tarafından dengelenmektedir (Chon ve ark., 1996).



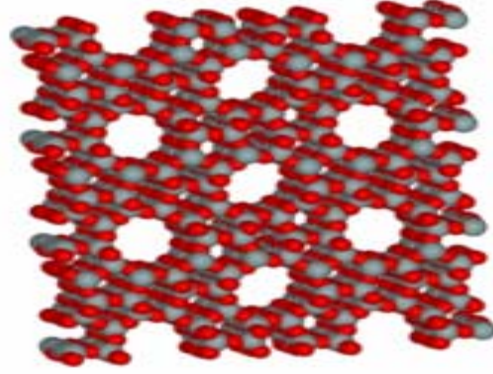
Şekil 1.7  $\text{SiO}_4$  Tetrahidratlarından oluşan zeolit kafesi (Barrer,1978)

Zeolitler volkanik küllerin su ortamında değişime uğraması sonucunda oluşurlar. Zeolitler, alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır. Zeolitler  $(\text{M}^+, \text{M}^{2+})\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.9\text{SiO}_2. n\text{H}_2\text{O}$  genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada  $\text{M}^+$  bir alkali katyon olup genellikle  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  veya nadiren de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{M}^{2+}$  ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ 'dir. Zeolitler volkanik küllerin su ortamında değişime uğraması sonucunda oluşurlar. Zeolitler, alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır. Zeolitler  $(\text{M}^+, \text{M}^{2+})\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.9\text{SiO}_2. n\text{H}_2\text{O}$  genel formülü ile ifade



edilebilirler. Burada  $M^+$  bir alkali katyon olup genellikle  $Na^+$  ve  $K^+$  veya nadiren de  $Li^+$ ,  $M^{2+}$  ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ 'dir (Breck, 1968).

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi  $SiO_4$  veya  $AlO_4$  tetrahedralleridir. Si ve Al tetrahedralleri oluşturduğu birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrik parametreler meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikro gözenekler, mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturur (Şekil 1.8). Boşluk miktarı, toplam hacmin % 20'si ile % 50'si arasındadır. Zeolit mineralinin en önemli özelliği; bu boşluklar ve bu boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan ileri gelen 'moleküler elek' olmalarıdır. Polieder ve ikincil yapı ünitelerinin farklı olması veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekilde bağlanmaları değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerinin ortaya çıkmasına neden olur. Bu şekilde aynı kimyasal bileşime sahip olan zeolit minerallerinin fizikokimyasal özellikleri değişik olabilmektedir (Breck, 1968).



**Şekil 1.8** Zeolit yapısı ile ilgili görünüm (<http://tr.wikipedia.org/wiki/dosya:zeolite>)

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan, iyon değişikliği yapabilme, adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanda kullanılmalarına neden olmuştur. Doğal zeolitlerin önemli derecede nem çekme eğilimi de bulunmaktadır. Bu nedenle, kolaylıkla su adsorbe

edebilmektedirler. Ayrıca, kristal yapıları ve nem çekme özellikleri bozulmadan adsorpladıkları suyu geri verebilmektedirler. Bu özellikleri nedeniyle, aktive edilmiş doğal zeolitler, nem çekici (desikant) olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca; zeolitlerin düşük bağıl nemlerde bile nem çekme özelliklerini yitirmemeleri, zeolitlere özgü çok önemli bir özellik olarak ön plana çıkmaktadır. Son yıllarda zeolit minerali iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır (Ayvazoğlu, 2006).

Katıların mikro gözenekleri diğer metodların yanında adsorpsiyon çalışmaları ile tanımlanır. Doğal zeolitler üzerine adsorpsiyon deneyleri, sentetik zeolitler gibi doğal zeolitlerin de tekdüze bir gözenek yapısına sahip olduklarını göstermiştir. Birincil gözenekli yapının içindeki boşlukların çapları 0.3-0.6nm arasında değişir. Zeolitlerin mikro gözenekleri kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında yapılarındaki su buharlaştırılarak uzaklaştırılır; ancak tüm zeolitler yapılarında bulunan suyu kolayca kaybetmezler. Bu olay diğer bazı minerallerde olduğu gibi kristal yapısının bozulmasına neden olmaz. Tüm boşlukların aynı çapta olması zeolitinin moleküler elek olma özelliğini oluşturur ve ideal koşullarda suyun buharlaşmasıyla oluşan bu boşluklara sığabilecek büyüklükteki gaz ve sıvı molekülleri zeolitinin içine girerek, mevcut olan adsorpsiyon alanının tümünü doldururlar. Daha büyük boyutta olan diğer moleküller içeri giremezler ve zeolit taneciklerinin dışında kalırlar. Adsorpsiyon, moleküler çapların ve boşlukların büyüklüklerine ve diğer koşullara bağlı olarak değişik hızlarda devam eder ve gözenekler tümüyle dolduğunda adsorpsiyon olayı durur (Breck, 1974). Zeolitlerdeki pencere çapları zeolitinin içerdiği kationun türüne bağlı olarak 3-13A ° arasında değişir (Breck, 1974).



**Sekil 1.9** Zeolitin Boşluklarına Sığabilecek Büyüklükteki Molekülleri Adsorplaması (Breck, 1974)

Klinoptilolit, doğal zeolitlerin başlıca tüketilen, ticari önem taşıyan ve en yaygın olanıdır. Klinoptilolit yapısal formülü  $(Na_3K_3)(Al_6Si_{30}O_{72})24H_2O$  şeklindedir. Klinoptilolit, dünyadaki zeolit türleri arasında en yaygın olan ve yüksek oranda silis içeren bir mineraldir. Yüksek adsorpsiyon, iyon değişimi, kataliz ve dehidrasyon özelliklerine sahiptir.

Ülkemizde bulunan doğal zeolit kaynakları klinoptilolit'ce zengin yataklardır. Zeolitlerin metal adsorpsiyonunda kullanılmaları ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Zeolitler doğadaki bollukları (ekonomik) ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeni ile adsorban olarak kullanılmıştır. Ancak, su tutma özelliği nedeni, adsorpsiyon kapasitesinin az olması, adsorban olarak tekrar kullanılabilmede bir takım sorunların oluşması ve geçirgen özelliğini yitirmesi bunların pratik kullanılabilmesi açısından bir dezavantajdır. Bu durum zeolitlerin kullanım öncesi çeşitli modifikasyon işlemleri ile daha uygun bir adsorbana dönüştürülmesini zorunlu kılmıştır. Bu amaçla en çok yapılan işlemlerden biri zeolitin uygun polimerler kullanılarak kompozit yapılar oluşturulmasıdır (Ulusoy ve Simşek, 2005; Karge ve Weitkamp 2004).

#### **2.4 Poliakrilamid-ko-maleikasit kopolimeri ve Polihidroksietilmetakrilat**

Büyük moleküller oluşturmaya yatkın fonksiyonel gruplar bulunduran basit moleküllerin tepkimesi ile oluşan bileşikler polimer olarak tanımlanır. Polimerler zincir yapılarına göre doğrusal polimerler, dallanmış ya da az sayıda çapraz bağlanmış polimerler ve yüksek oranda çapraz bağlı polimerler olmak

üzere üç grupta toplanır. Bu gruplar içerisinde çapraz bağı polimerler uygun çözücülerde bekletildiğinde şişme özelliği gösterirler. Bu özelliğiyle çapraz bağı ağ yapılı polimerler 'jel' olarak tanımlanır (Pişkin, 1982; Ecevit 1995)

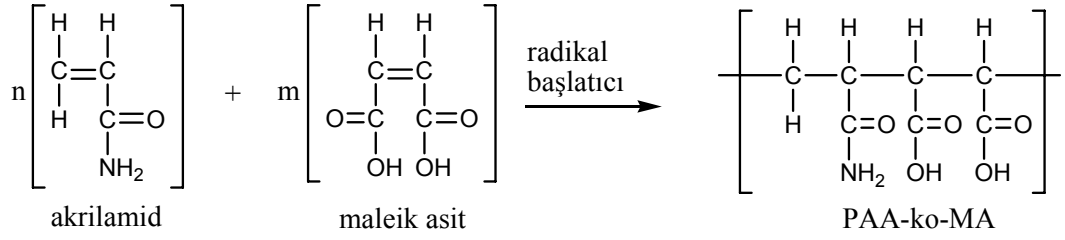
Polimerler içerisinde üç boyutlu çapraz bağı ve su sever gruplar içeren ağ yapılı polimerler hidrojel olarak tanımlanır. Bu özellikler ile hidrojel polimer olarak da adlandırılırlar. Hidrojeller yapılarına kütlelerinin en az % 20'si kadar su alabilirler. Çapraz bağı ağ yapısındaki bağlar kovalent ya da iyonik bağlardır. Kimyasal ve fiziksel yapılarına bağı olarak nötral, iyonik hidrojel ve iç içe girmiş ağ yapılar olmak üzere üç tip hidrojel vardır (Saraydın 1992).

Hidrojel özelliği gösteren bir polimerde su sever gruplar olan hidroksil, karboksil ve karboksilamin ve amit gibi grupların ana zincir ya da yan dallarının bulunması gerekir. Bu gruplardan dolayı bağlanan su, jelin kütlelerini ve hacmini artırır ve jel şişmeye başlar. Bu grupların sayısı arttıkça jelin şişmesi de artar (Saraydın 1992; Işıkver 2005).

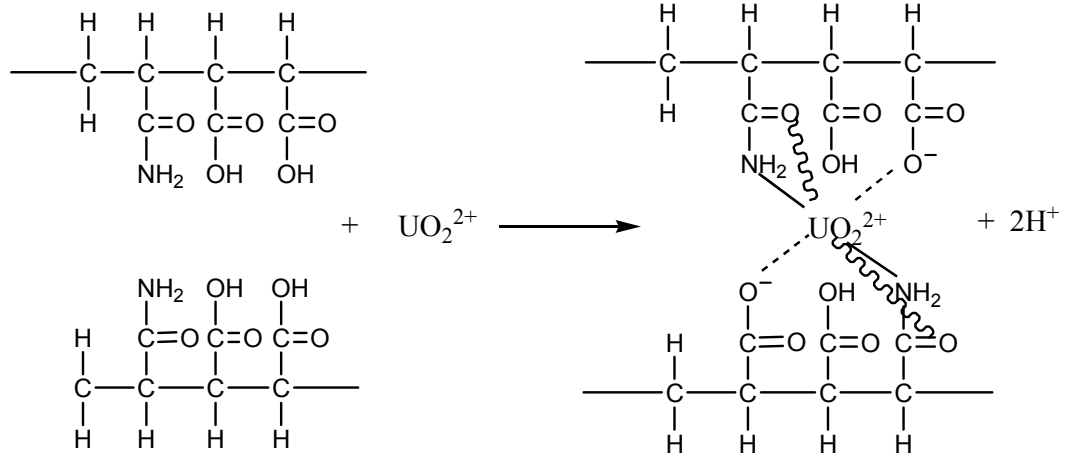
Şişmiş bir jelde polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan bağı su, polimerin su sevmeyen grupları çevresinde toplanan ve sıkı bağı olmayan ara yüzey suyu ve polimerin gözeneklerini dolduran serbest ya da kütle suyu olmak üzere üç tür su bulunmaktadır (Işıkver 2005).

Bir polimer, tek bir monomer biriminin tekrarlanmasıyla oluşuyorsa homopolimer, iki veya daha fazla monomerin karışımından oluşuyorsa kopolimer adını alır. Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan kopolimerin monomerleri akrilamid [ $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ ] ve maleik asit'tir [ $(\text{COOH})\text{CH}=\text{CH}(\text{COOH})$ ]. Akrilamid, maleikasit monomerleri ile N,N metilenbisakrilamid çapraz bağılayıcı ile olası tepkimenin başlama basamağı aşağıda gösterilmiştir.

Bu çalışmada PAA-MA kopolimeri konukçu (ev sahibi) olarak kullanılacaktır. PAA-MA kopolimerinin seçilme nedeni ise adsorban özellik gösteren hidrojel olmasıdır.



**Şekil 1.10** AAm ve MA monomerleri ile oluşturulan PAA-MA kopolimeri

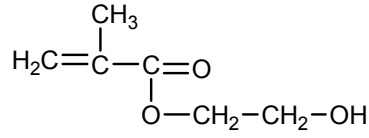


**Şekil 1.11** PAA-MA kopolimeri ve  $\text{UO}_2^{2+}$  arasındaki muhtemel tepkime

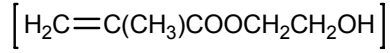
Poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA) bazlı hidrojeller Amerikan Besin ve İlaç Dairesi gibi federal kuruluşlarca biyomedikal uygulamalar için onaylı en önemli yapay polimerlerdendir. PHEMA; hidrofilik, iyi kan uyuşabilirliği, minimal non-spesifik protein etkileşim göstermesi, yüksek kimyasal ve mekanik dirence sahip olması, mikrobiyal ve enzimatik ataklara yüksek direnç gibi özellikler gösterir (Denizli, 1995).

HEMA (Hidroksietil Metakrilat)

Açık Formül

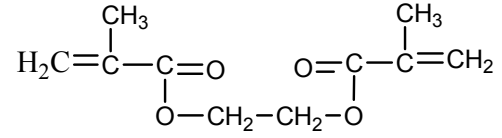


Kapalı formül

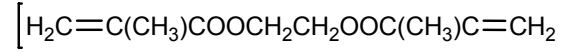


EGDMA (Etilen glikol dimetakrilat)

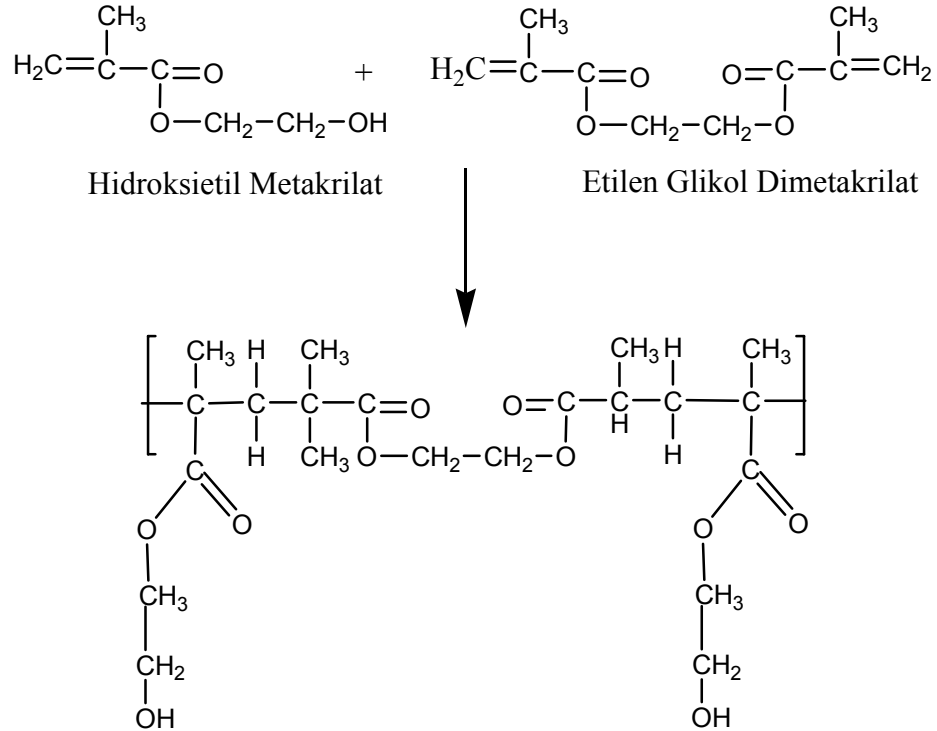
Açık Formül



Kapalı formül



Şekil 1.12 HEMA monomeri ve EGDMA çapraz bağlayıcısı açık ve kapalı formülleri



Şekil 1.13 Polihidroksietil Metakrilat (PHEMA) polimerinin HEMA monomeri ve EGDMA çapraz bağlayıcısı ile polimerleşme tepkimesi

Bu çalışmada PHEMA hidrojelinin kullanma nedenimiz yapının, hidrojel olması ve adsorpsiyon açısından asal (inert) özellik göstermesidir.

## 2.5 Kompozit Malzemeler

İki veya daha fazla malzemenin, iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak için, mikro veya makro seviyede heterojen karışımıyla oluşan malzemeye birleşik veya kompozit malzeme denir. Yorulma, aşınma, korozyon, yüksek sıcaklık ve kırılma dayanıklılık, elektrik, ısı ve akustik iletkenlik, ağırlık, rijitlik, estetik görünüm, kompozit yapı oluşturarak geliştirilmesi istenen özelliklerdendir (Ulçay ve Ark., 2002). Kompozit hazırlamadaki temel amaç bileşenlerinden daha üstün özelliklere sahip yeni bir malzeme üretilmektir (Chigwada, 2005).

Kompozit yapıda şu koşullar aranır;

- Kimyasal bileşimleri birbirinden farklı belirli ara yüzeylerle ayrılmış en az iki malzemenin bir araya getirilmiş olması,
- Farklı malzemenin üç boyutlu olarak bir araya getirilmiş olması,
- Bileşenlerin hiç birinin tek başına sahip olmadığı özellikleri taşıması.

Buna göre malzeme, mikroskobik açıdan heterojen bir malzeme özelliği göstermekte, ancak makroskobik açıdan homojen bir malzeme gibi davranmaktadır (Chigwada, 2005).

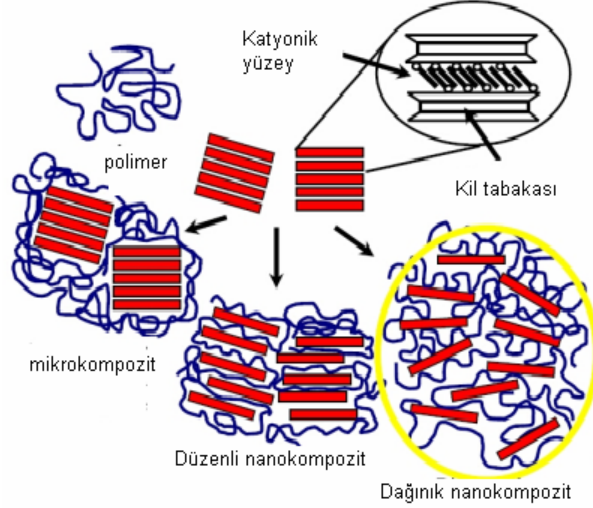
## 2.6 Nanokompozit Malzemeler

Nanomalzemeler, metal, seramik, organik moleküler topluluk, polimerik ya da kompozit malzemeler olabilir. Tanımlayıcı nitelikleri 1 ile 100 nm arasındaki boyutlarıdır. Nanomalzemeler boyutlarından dolayı, elektronik, fotonik, manyetik, reolojik, yapısal ve mekanik niteliklerinde olumlu yönde farklılık gösterirler. Nanokompozitler, son birkaç yıldır oldukça büyük ilgi gören bir konudur. Nanokompozit oluşumların gelişmiş yanma geçiktirici özellikleri, arttırılmış eğilme modülleri ve ısıl şekil değiştirme sıcaklıkları ile düşük geçirgenlik özellikleri avantaj sağlamaktadır. Polimer içinde nano partiküllerin dağılımı ile veya polimerin işlenmesi esnasında dolgu partiküllerinin kimyasal olarak oluşturulması ile elde edilirler. En bilinen nano malzeme kil olmakla birlikte grafit, tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler, çift tabakalı hidroksitler, kalsiyum karbonat, silika ve titan da nanokompozitlerde nano malzeme olarak

kullanılabilmektedir. Polimer nanokompozitlere karşı duyulan ilgi nedeniyle yapılan çalışmalarda montmorillonit, hektorit, bentonit gibi tabakalı silikat malzemeler gibi silikat tabakalı malzemelerin %3-%5 gibi düşük yükleme seviyelerinde polimerlerin mekanik özellikleri, bariyer özellikleri ve yanma geciktirici özellikleri artırılmıştır (Chigwada, 2005).

Nanokompozitler, içerdikleri parçacıkların boyutlarının yada boyut değişiminin her üçünün, ikisinin ve birisinin nano ölçekte olma durumuna göre sırasıyla eş boyutlu (isodimensional), nanütüp (nanotubes and whiskers) ve tabakalı (parçacığın tabakalı yapıda olduğu ve tabakalar arası uzaklığın nano ölçekte değiştiği 'Polymer Layered') nanokompozitler olmak üzere 3 tipte sınıflandırılmaktadır (Alexandre ve Dubois, 2000). In situ sol-gel yöntemle elde edilen küresel silika nano parçacıklar ve karbon nanotüpler ilk iki tipe örnek nanokompozitlerdir. Bu araştırmanın da ilgisini oluşturan tabakalı nanokompozitler ise tabakalar arası değişimin niceliğine göre üç alt grupta incelenir. Bunlar; faz farklı (Phase separated), tabakalar arası açılmış (intercalated) ve tabakaları dağılmış (exfoliated) nano kompozitlerdir. Bunlardan ilkinde tabakalı bir yapıda olan örneğin bentonit gibi bir yapı tabakalar arası uzaklıkta değişim olmaksızın polimer matriksi içerisinde dağılmış bir şekilde bulunur. Bentonit, yapısal bir değişime uğramadığından ve kil parçacıkları mikro boyutta ifade edildiğinden bu tip kompozitler faz farklı veya mikro kompozitler olarak da adlandırılırlar. Bir polimer içerisinde tuzaklanmış zeolit parçacıkları da zeolitin tabakalı bir yapı göstermemesine bu grup kompozitlerden sayılabilir. Tabakalı nano kompozitlerde polimerin tabakalar arasına girmesi nedeni ile tabakalar arası açılmadaki değişim nanometre düzeyindedir ve bu açılmanın büyüklüğü XRD analizleri ile saptanır. Tabakaların matriks içinde dağılımı x-ışını kırınım difraksiyonuna dayanarak ölçülür (Chigwada, 2005). Şekil 1.14'de bu üç farklı malzeme polimer nanokompozit görülmektedir.





**Şekil 1.14** Kompozit türleri (Chigwada, 2005)

Bu çalışmada polimer-kil, polimer-zolit nanokompozitlerden olan, PHEMA-B, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z kompozitlerin sentezi, karakterizasyonları ve fizikokimyasal özellikleri araştırılmıştır.

## 2.7 Uranyum, Toryum ve Terbiyum

Uranyum, 1789 yılında, Alman kimyager Martin Klaproth tarafından, peşblend mineralinden elde edilmiş ve Uranüs gezegeninin adı verilmiştir. Toryum ise 1828 yılında Norveç'in Breving yakınlarındaki Lövön adasında bulunan siyah mineralden, İsveçli kimyager Jons Jakob Berzelliuss tarafından izole edilmiş ve bu elemente İskandinav savaş tanrısı Thor'un adı verilmiştir. Bunların radyoaktiviteleri Henry Becquerel tarafından keşfedilmiş, bir çok özellikleri M. Curie ve G. Schimit tarafından araştırılmıştır.

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

koşulları altında hareketli bir elementtir ve sadece +4 değerlikli olan ve genellikle suda çözünmeyen toryumdan ayrılır (Baybaş, 2003).

Tb nâdir toprak metallereinden bir element olup; Periyodik tabloda IIIB grubunda bulunur. Metalik terbiyum, gümüş beyazı renktedir. Ancak havada oksitlenerek kararır. Tabiatta bolluk bakımından nâdir toprak metallereinden en az bulunanıdır. Nâdir toprak metallereeri minerallerinde bulunur fakat toryum kaynağı olan monazit kumlarından yan ürün olarak elde edilir. Bileşiklerinde hem +4 hem de +3 değerlikli olabilir.

Bu çalışmada  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonları ile çalışmanın amacı;  $UO_2^{2+}$  metalinin kullanılmasının sebebi, hem bu iyonun atık radiyoaktif ürün olarak çevreye vermiş olduğu zararı gidererek çevre kirliliğine engel olmak hem de yakıt teknolojilerinde kullanıldığından dolayı geri kazanılarak verim arttırmaktır.  $Th^{4+}$  metalinin kullanılma sebebi bu metalinde diğer metal de olduğu gibi radioaktif atık olarak çevre kirliliğini gidermek ve üçüncü nesil yakıt teknolojisinin ham maddesini oluşturduğundan dolayı zenginleştirme yaparak geri kazanmaktır.  $Tb^{3+}$  metaline gelince bu metal doğada  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  cevherlerinin bulunduğu topraklarda bulunuyor olması ve nadir toprak elementlerinden, en nadir bulunan toprak elementi olmasıdır.  $Tb^{3+}$  metalini elde etmek ileri teknoloji gerektirmekte, ve çok az elde edildiğinden dolayı ticari açıdan oldukça önem arz etmektedir, ayrıca ileri teknolojideki kullanım alanları ile stratejik element olma özelliği bulunmaktadır.

Bu çalışmada incelenen ölçümlerinde metal iyonlarının aşağıdaki yöntemler uygulanmıştır.

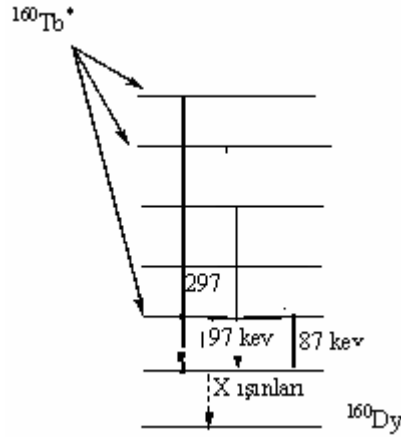
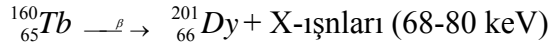
1.  $UO_2^{2+}$  iyonu derişimleri, UV-GB spektrofotometrik yöntemle ölçülmüştür.  $UO_2^{2+}$  derişim ölçümü PAR ile oluşan renkli kompleksin soğurum değerleri PAR referansına karşı spektrofotometrik yöntemle okunmuştur (Thompson ve Byrne, 1988).
2.  $Tb^{3+}$  iyonu derişimleri için  $^{160}Tb$  ( $t_{1/2} \approx 72$  gün) radyoaktif izleyicinin kullanıldığı izotop seyreltme yöntemi uygulanmıştır. İlgilenilen  $Tb^{3+}$  derişimleri, Terbium-III oksidin uygun miktarlarının suda çözüldürülmesi ile hazırlanmıştır. Adsorbanlarla etkileştirilen  $Tb^{3+}$  çözeltileri  $^{160}Tb$  ile etiketlenmiş ve adsorplanan miktar, denge çözeltilerinde ölçülen aktivitelerin  $^{160}Tb$  içeren standart çözeltinin aktivitesi ile kıyaslanarak hesaplanmıştır. Radyoaktivite ile ilgili tüm ölçümlerde NaI(Tl) kristal

içeren detektör (662 keV enerjide %7 çözömlmeli), bununla kombine çok kanallı analizör ve ilgili bilgisayar programını içeren gama-spektrometrik sayım sistemi kullanılmıştır.

3. Th<sup>4+</sup> iyonu derişimleri, bu iyonun Arsenazo-III (Az) ile oluşturduğu kompleksin spektrofotometrik yöntemle ölçölmesi ile saptanmıştır. Th<sup>4+</sup> derişimleri, bu iyon yanı sıra UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ve/veya Tb<sup>3+</sup> varlığında da örtüşme yapmaksızın saptanabilmektedir.

## 2.8 Radyoizotop (<sup>160</sup>Tb)

Araştırmada kullanılan radyoizotopun, Tb<sup>3+</sup> ile ilgili ölçömlerde, Çekmece Nökleer Araştırma Merkezi'ndeki (ÇNAEM) nökleer reaktörde Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nötron aktivasyonu (<sup>159</sup>Tb, %100 doğal bolluktaki tek Tb izotopudur) sonucu elde edilen radyoaktif <sup>160</sup>Tb izotopu izleyici olarak kullanılmıştır. t<sub>1/2</sub>≈72 gün yarılanma süresine sahip olan <sup>160</sup>Tb <sup>160</sup>Dy'e dönüşür. <sup>160</sup>Tb ise Şekil 1.15'de gösterilen (β<sup>+</sup> bozunma) şematik bozunma ile X ve gama ışınları yayımlayarak kararlı <sup>160</sup>Dy'ye dönüşür. Yayınlanan γ ışınlarının (86.8, 197 ve 298.6 keV) ölçölmesi ile derişim hesabına geçer.



Şekil 1.15 Radyoizotop <sup>160</sup>Tb'un radyoaktif bozunma süreci

### 3. DENEYSEL TEKNİK

#### 3.1 DeneYlerin Yapıldığı Yer ve Tarih

Bu araştırmayla ilgili deneysel alışmalar Cumhuriyet Üniversitesi (Sivas) Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Laboratuvarlarında Eylül 2007–Mart 2009 tarihleri arasında yapılmıştır. Hazırlanan Adsorbanların fiziksel özelliklerinin incelenmesinde kullanılan XRD, SEM, BET ve Porozite analizleri için TÜBİTAK-MAM (Gebze/Kocaeli) TGA analizleri için ise C.. Müh. Fak. KİMAL olanaklarından yararlanılmıştır.

#### 3.2 Kullanılan Kimyasallar

Bu alışmada Na-Bentonit (Sigma, Germany) ve Zeolit (SiO<sub>2</sub>: %71.89, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: %15.16, CaO: %6.51, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: %1.80, MgO: %1.80, Na<sub>2</sub>O: %1.06 bileşiminde olup TR-ETK007 GmbH tarafından sertifikalandırılmıştır, Rota Madencilik/Türkiye) kompozit yapıların bileşeni olarak, her hangi bir işlem uygulanmaksızın doğrudan kullanılmıştır.

Poli-hidroksietil metakrilat (PHEMA-B) kompoziti polimer bileşeni olarak 2- hidroksietil metakrilat monomeri (Fluka, Germany), polimer başlatıcısı olarak amonyum peroksidi sülfat H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (Merck, Germany), apraz bağlayıcısı olarak etilen glikol dimetakrilat; EGDMA (Fluka, Germany) ve hızlandırıcısı olarak TEMED (Sigma, USA) tercih edilmiştir.

Poli-akrilamit maleik asit (PAA-MA) kopolimeri ve PAA-MA-B ve PAA-MA-Z kompozitlerinin hazırlanmasında, akrilamit ve maleik asit monomeri (Merck, Germany), polimer başlatıcısı olarak amonyum peroksidi sülfat H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, çapraz bağlayıcısı olarak N, N'-metilenbisakrilamit (Sigma, U.S.A.) ve hızlandırıcısı olarak TEMED kullanılmıştır.

FT-IR analizi için hazırlanan peletlerde KBr (Merck, Germany), Sıfır Yük Noktası (SYN)'nin belirlenmesinde KNO<sub>3</sub> (Merck, Germany) ve adsorpsiyona iyonik şiddet etkisi çalışmalarında CaCl<sub>2</sub> (Merck, Germany) kullanılmıştır.

UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ve Th<sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyon araştırmalarında Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O ve UO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (Merck, Germany), Tb<sup>3+</sup> iyonu için ise Terbium(III) oxide (Aldrich, USA) kullanılmıştır. İlgilenilen iyonların spektrofotometrik

ölçümlerinde kompleksleştirici madde olarak Arsenazo-III ve 4-(2-pridilazo) resorkinol, PAR (Merck, Germany) tercih edilmiştir. PAR, TRIS'in (Merck, Germany) kullanıldığı tampon çözeltide hazırlanmıştır.

Tb<sup>3+</sup> ile ilgili ölçümlerde, Çekmece Nükleer Araştırma Merkezi'ndeki (ÇNAEM) nükleer reaktörde Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nötron aktivasyonu (<sup>159</sup>Tb, %100 doğal bolluktaki tek Tb izotopudur) sonucu elde edilen radyoaktif <sup>160</sup>Tb izotopu izleyici olarak kullanılmıştır.

Araştırmada kullanılan tüm kimyasallar ve asitlerin (HCl, HNO<sub>3</sub> ve HClO<sub>4</sub>) eser element analizleri için uygun analitik saflıkta olmasına özen gösterilmiştir.

### **3.3 Kopolimer ve Kompozitlerin Hazırlanması**

#### **3.3.1 Optimizasyon Araştırmaları**

Araştırma kapsamında yer alan kopolimer hidrojellerden PHEMA'nın oluşturulmasında Salih ve ark. (1998) ve Denizli ve ark. (2005) tarafından, PAA-MA'nın oluşturulmasında ise Saraydın ve ark. (1998), Akkaş ve ark. (1999), Arslan ve ark.(2000) ve Kiatkamjornwong ve ark. (2002) tarafından kullanılan yöntemler uygulanmıştır.

Özellikle kompozit yapılar için önemli olan ve 1000 ppm UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> çözeltisinden UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> adsorplama miktarının değerlendirme ölçütü olarak seçildiği, aşağıdaki polimerleştirme optimizasyonu ile ilgili ön araştırmalar gerçekleştirilmiş ve ilgili sonuçlara ulaşılmıştır.

1. P-HEMA polimerleşmesine sulu-susuz ortam etkisi: Kütlece 1/3 oranda B veya Z içeren PHEMA-B/Z kompozitleri ayrıntıları aşağıdaki bölümlerde verilen yöntemler kullanılarak sulu ve susuz ortamlarda oluşturulmuş ve UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> adsorplama miktarları ölçülmüştür. Araştırmanın sonuçları, PHEMA-B için polimerleştirme ortamının oluşan polimerin adsorpsiyon kapasitesini etkilemediğini göstermiş; çalışma pratiği açısından önem taşıması nedeni ile (B'nin sulu ortamda homojen bir süspansiyon ortamı sağlaması) polimerleştirmenin sulu ortamda gerçekleştirilmesi tercih edilmiştir. PHEMA-Z ile ilgili sonuçlar, bu yapının adsorpsiyon özellik göstermediğini kanıtlamıştır. PHEMA-Z araştırma kapsamı dışında tutulmuştur.

2. B içeren kompozitlerin hazırlanmasında karıştırma süresinin etkisi: Tabakalı bir yapıya sahip olan B'nin sulu ortamda monomerlerle olan etkileşimi, monomerin tabakalar arasını açarak girmesi karıştırma süresi ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle B içeren kompozitlerin hazırlanmasında ilgili monomer (HEMA veya AA) eklendikten sonra 2, 4, 8 ve 12 saatlik karıştırma süreleri sonunda elde edilen kompozitlerin  $UO_2^{2+}$  adsorplama miktarları ölçülmüştür. Bulunan sonuçlar 4 saatlik karıştırma süresinin yeterli olduğunu göstermiştir.
3. Kompozit bileşiminde bulunan mineral miktarının etkisi: %25, %50 ve %75 oranlarda B içeren PHEMA-B kompozitleri ilgili yöntemler kullanılarak oluşturulmuş ve yapıların  $UO_2^{2+}$  adsorplama miktarları ölçülmüştür. Araştırmanın sonuçları, kil miktarı arttıkça adsorpsiyonun arttığını kanıtlamıştır. Daha önceki kompozit araştırmalarından (Ulusoy ve ark, 2003; Ulusoy ve Şimşek, 2005; Ulusoy ve Akkaya, 2009) elde edilen sonuçların bu araştırmanın sonuçları ile kıyaslanabilmesi ve kolon uygulamalarındaki akışkan geçirgenliğinin önemi nedeni ile kütlece 1/3 oranda mineral içeriği tercih edilmiştir.
4. PAA-MA bünyesindeki MA miktarının etkisi: Adsorpsiyonun çapraz bağlı PAA yapısına bağlı MA üzerinden gerçekleşiyor olması nedeni ile 1 g AA için 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90 ve 100 mg miktarlarda MA içeren polimerleşmeler oluşturulmuş ve yapıların  $UO_2^{2+}$  adsorplama miktarları ölçülmüştür. Araştırmanın sonuçları, MA miktarı arttıkça adsorpsiyonun arttığını kanıtlamıştır, ancak 80-100 mg aralıkta yaklaşık sabit kaldığını göstermiştir. Sonuç olarak 90 mg MA kullanımı tercih edilmiştir.
5. PAA-MA-B/Z Kompozitleri Bünyesindeki PAA-MA miktarının etkisi: Bu ön çalışmada, kompozitlerde B veya Z (konukçu) bünyesindeki PAA-MA'nın adsorplama özellikleri araştırılmış ve  $UO_2^{2+}$  adsorplama miktarlarının artan PAA-MA ile arttığı görülmüştür. Oluşan kompozit yapının koagülasyon/aggregasyon nitelikleri ve minimum miktarda PAA-MA kullanma ölçütleri dikkate alınarak oluşturulan kompozitlerin 1/3 oranda PAA-MA içermesinin optimum koşulları sağladığına karar verilmiştir.

### 3.3.2 PHEMA Polimerinin Hazırlanması

Yaklaşık 9 g PHEMA polimerinin oluşturulması için 3 mL HEMA monomeri ve 6 mL EGDMA çapraz bağlayıcıdan oluşan karışıma polimer başlatıcı ve hızlandırıcısı olarak 1 mL amonyum peroksidisülfat ( $20 \text{ mg mL}^{-1}$ ) çözeltisi ve 200  $\mu\text{L}$  TEMED (N,N,N',N'-tetrametiletilediamin) eklenmiştir. Bir manyetik karıştırıcı üzerinde gerçekleştirilen polimerleştirme işlemleri sonucu elde edilen hidrojel, yıkama suyunun iletkenliği saf su iletkenliğine ulaşana kadar saf su ile yıkanmıştır.  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulan örnekler, tanecik boyutu 50 mesh olacak şekilde öğütülmüş ve daha sonra kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır.

### 3.3.3 PHEMA-B Hazırlanması

9g PHEMA-B hazırlanması için 2 mL HEMA monomeri ile 3 g Bentonit ve 4 mL EGDMA çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. 3 g B 20 mL suda homojen bir süspansiyon elde edilinceye kadar karıştırılmış, üzerine HEMA ve EGDMA eklenmiş ve karıştırma işlemi 4 saat sürdürülmüştür. Bu karışıma, 1 mL amonyum peroksidi sülfat ( $20 \text{ mg mL}^{-1}$ ) ve 200  $\mu\text{L}$  hızlandırıcı (N,N,N',N'-tetrametiletilediamin) eklenerek elde edilen jel yıkama suyunun iletkenliği saf su iletkenliğine ulaşana kadar saf su ile yıkanmıştır. Kurutulan örnekler tanecik boyutu 50 mesh olacak şekilde öğütülmüş ve daha sonra kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır.

### 3.3.4 PAA-MA Hazırlanması

Yaklaşık 5g PAA-MA hazırlanması için 4 g AA monomeri, 0.36 g MA ve 1.2 g N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. 4g AA'nın 40 mL sudaki çözeltisine 10 mL suda çözündürülmüş 0.36 g MA ve 40 mL suda çözündürülmüş 1.2 g N,N'-metilenbisakrilamid eklenerek magnetik karıştırıcıda 15 dk karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi 4 mL amonyum peroksidi sülfat ( $20 \text{ mg mL}^{-1}$ ) ve 800  $\mu\text{L}$  hızlandırıcı TEMED (N,N,N',N'-tetrametiletilediamin) eklenerek sürdürülmüş, oluşan jel yıkama suyunun iletkenliği saf su iletkenliğine ulaşana kadar saf su ile yıkanmıştır. Kurutulan örnekler tanecik boyutu 50 mesh olacak şekilde öğütülmüş ve daha sonra kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır.

### 3.3.5 PAA-MA-B Hazırlanması

Kütlece 1/3 oranda PAA-MA içeren yaklaşık 6 g PAA-MA-B hazırlanması için 4 g B, 1.5 g AA monomeri, 0.135 g MA ve 0.45 g N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. 4 g bentonit 40 mL su içerisinde homojenleşene kadar 4 saat magnetik karıştırıcıda karıştırılmış ve işlem, karışım üzerine 15 mL suda çözündürülmüş 1.5 g AA, 5 mL suda çözündürülmüş 0.135 g MA ve 10 mL suda çözündürülmüş N,N'-metilenbisakrilamid eklenerek 15 dk sürdürülmüştür. Karışım, üzerine eklenen 1.5 mL amonyum peroksidi sülfat ( $20 \text{ mg mL}^{-1}$ ) ve 250  $\mu\text{L}$  hızlandırıcı TEMED (N,N,N',N'-tetrametiletildiamin) ile polimerleştirilmiştir. Oluşan jel yıkama suyunun iletkenliği saf su iletkenliğine ulaşana kadar saf su ile yıkanmıştır. Kurutulan örnekler tanecik boyutu 50 mesh olacak şekilde öğütülmüş ve daha sonra kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır.

### 3.3.6 PAA-MA-Z Hazırlanması

Kütlece 1/3 oranda PAA-MA içeren yaklaşık 6 g PAA-MA-Z hazırlanması için 4 g Z, 1.5 g AA monomeri, 0.135 g MA ve 0.45 g N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. 4 g Z 30 mL su içerisinde homojenleşene kadar 15 dk magnetik karıştırıcıda karıştırılmış ve işlem, karışım üzerine 15 mL suda çözündürülmüş 1.5 g AA, 5 mL suda çözündürülmüş 0.135 g MA ve 10 mL suda çözündürülmüş N,N'-metilenbisakrilamid eklenerek 15 dk sürdürülmüştür. Karışım, üzerine eklenen 1.5 mL amonyum peroksidi sülfat ( $20 \text{ mg mL}^{-1}$ ) ve 250  $\mu\text{L}$  hızlandırıcı TEMED (N,N,N',N'-tetrametiletildiamin) ile polimerleştirilmiştir. Oluşan jel yıkama suyunun iletkenliği saf su iletkenliğine ulaşana kadar saf su ile yıkanmıştır. Kurutulan örnekler tanecik boyutu 50 mesh olacak şekilde öğütülmüş ve daha sonra kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır.

## 3.4 Hazırlanan Materyallerin Yapısal Analizi

### 3.4.1 FT-IR Analizleri

B, Z, PHEMA, PHEMA-B, PAA-MA, PAA-MA-B, PAA-MA-Z örnek peletleri, 5 mg örneğin KBr ile 100 mg'a tamamlanarak homojenleştirilmesi ve mekanik bir presleyici ile 10 ton  $\text{cm}^{-2}$  basınç altında preslenmesi ile hazırlanmıştır. Örneklerin FT-IR spektrumları, örneklere benzer şekilde hazırlanan saf KBr diskin zemin



değer (background) olarak seçildiği 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında FT-IR spektrometrede (Mattson 1000, UK) alınmıştır.

### **3.4.2 XRD Analizleri**

B, Z, PHEMA-B, PAA-MA-B, PAA-MA-Z'in toz haldeki örneklerinin XRD spektrumları TÜBİTAK-MAM'da bir Cu  $K\alpha$  radyasyon kaynağı (40 kV voltaj ve 30 mA akımlı) ve bir orantılı sayıcı içeren XRD (Rigaku Dmax 2200) cihazında  $2\theta$   $\text{dk}^{-1}$  tarama hızında çalışılarak alınmıştır.

### **3.4.3 SEM Görüntüleme**

Örneklerin SEM görüntüleri TÜBİTAK-MAM'da bulunan JEOL/JSM-6335-F model Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak alınmıştır.

### **3.4.4 BET-Porozite Ölçümleri**

Toz haldeki örneklerin BET-Porozite ölçümlerinde TÜBİTAK-MAM olanaklarından yararlanılmıştır. BET-Porozite analizleri Quantachrome (Quantachrome Instruments) model cihazla gerçekleştirilmiştir.

### **3.4.5 TGA Analizleri**

Örneklerin TGA analizleri için C.Ü. Müh. Fak. KİMAL laboratuvarından yararlanılmış, analizlerde Termogravimetri (TGA) cihazı (Shimadzu DT-50) kullanılmıştır. Örnekler 25-600  $^{\circ}\text{C}$  aralığında, 10  $^{\circ}\text{C dk}^{-1}$  ısıtma hızında statik hava atmosferi altında analiz edilmiştir.

### **3.4.6 Su Tutma Özellikleri Araştırması**

0.1 g kuru örnekler deney tüplerine alınmış, üzerine su eklendikten sonra 24 saat beklenmiş ve örnekler üzerlerindeki kalan su dekantasyonla alındıktan tekrar tartılmıştır. Örnekleri % su tutma oranları örneklerin şişmiş kütleleri ile kuru kütleleri farkının kuru kütleyle oranlarından hesaplanmıştır.

### **3.4.7 Materyallerin SYN Değerlerinin Saptanması**

Kompozitlerin yüzey yüklerinin sıfır olduğu (Sıfır yük noktası; SYN) pH değerlerinin bulunmasında başlangıç ve denge pH değerlerinin değişiminin değerlendirilmesi tekniği kullanılmıştır (Mullet, ve ark., 1999; Smicklas, ve ark.,

2000; Smicklas, ve ark., 2008). 0.1 g adsorbanlar üzerine başlangıç pH'ları 1-11 arasında değişen (pH'si 0.1 M KNO<sub>3</sub> çözeltisine HNO<sub>3</sub> ve KOH eklenerek ayarlanmış) çözeltilerden 10'ar mL eklenip oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak bekletilmiş ve denge çözeltilerinin pH değerleri ölçülmüştür.

### 3.5 Sulu Çözeltilerden UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup> ve Th<sup>4+</sup> Adsorpsiyonu

PHEMA-B, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z yapılarına UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup> ve Th<sup>4+</sup> adsorpsiyonları incelenmiş, adsorpsiyon parametreleri türetilmiştir. Th<sup>4+</sup> iyonlarının saf Z'ye adsorpsiyonu ile ilgili araştırmalar daha önce yapılmış olduğundan (Ulusoy ve Akkaya, 2009 ve Baybaş, 2009), Z için adsorpsiyon araştırması yalnızca UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ve Tb<sup>3+</sup> için gerçekleştirilmiştir. Bentonitin sulu çözeltilerdeki koagülasyon/agregasyon özellik göstermesi nedeniyle, bu yapı için adsorpsiyon araştırması yapılamamıştır.

Bu bölüm kapsamında yapılan adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi dışındaki tüm araştırmalar 298 K sabit sıcaklıkta yürütülmüş ve daima ikili (duplicate) örneklerle çalışılmıştır.

#### 3.5.1 Sulu Çözeltilerde UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup> ve Th<sup>4+</sup> Derişimlerinin Ölçülmesi

Araştırma kapsamında yer alan iyonların ölçümü ile ilgili aşağıdaki yöntemler kullanılmıştır.

1. **UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> derişimlerinin ölçülmesi:** UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> derişimleri, UV-VIS-spektrofotometrik yöntemle ölçülmüştür (Shimadzu, 60 A model). UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> derişim ölçümünün yapılacağı denge çözeltisinin 50 µL'si 3 mL 6.9x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> PAR (pH=8.5 Tris-HCl tamponunda) ile karıştırılmış, oluşan renkli kompleksin 529 nm'deki soğurum değerleri PAR referansına karşı spektrofotometrik yöntemle okunmuştur (Thompson ve Byrne, 1988). Derişim-absorbans değişiminin doğrusallık gösterdiği, 9.3x10<sup>-5</sup>-3.7x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> (25-1000 ppm) derişim aralığında değişen UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> çözeltileri için ölçülen değerlerden elde edilen kalibrasyon eğrileri (Örneği EK 1'de verilen) içeriği bilinmeyen çözeltilerdeki derişimlerin saptanmasında kullanılmıştır. UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> derişimi, çözelti ortamında UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> beraberinde Th<sup>4+</sup>'nin varlığında da örtüşme yapmaksızın ölçülebilmektedir (Ulusoy ve Akkaya, 2009).

2. **Tb<sup>3+</sup> derişimlerinin ölçülmesi:** Tb<sup>3+</sup> iyonu derişimleri için <sup>160</sup>Tb (t<sub>1/2</sub>≈72 gün) radyoaktif izleyicinin kullanıldığı izotop seyreltme yöntemi uygulanmıştır. İlgilenilen Tb<sup>3+</sup> derişimleri, Terbium-III oksidin uygun miktarlarının suda çözündürülmesi ile hazırlanmıştır. Adsorbanlarla etkileştirilen Tb<sup>3+</sup> çözeltileri <sup>160</sup>Tb ile etiketlenmiş ve adsorplanan miktar, denge çözeltilerinde ölçülen aktivitelerin <sup>160</sup>Tb içeren standart çözeltinin aktivitesi ile kıyaslanarak hesaplanmıştır. Radyoaktivite ile ilgili tüm ölçümlerde 7.5x7.5 cm boyutlu NaI(Tl) kristal içeren detektör (662 keV enerjide %7 çözömlmeli), bununla kombine çok kanallı analizör ve ilgili bilgisayar programını içeren (ORTEC Maestro-32, MCA Emulator) gama-spektrometrik sayım sistemi kullanılmıştır. Tb derişimleri, <sup>160</sup>Tb'nin 46, 86.8, 197 ve 298.6 keV'deki karakteristik pikleri ile değerlendirilmiştir. Bu yöntemle, Tb<sup>3+</sup> derişimleri, bu iyon yanı sıra UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ve/veya Th<sup>4+</sup> varlığında da örtüşme yapmaksızın saptanabilmektedir.

3. **Th<sup>4+</sup> derişimlerinin ölçülmesi:**

Th<sup>4+</sup> iyon derişimleri, bu iyonun Arsenazo-III (Az) ile oluşturduğu kompleksin spektrofotometrik yöntemle ölçülmesi ile saptanmıştır. 3 mL %0.04 Az içeren 2 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> çözeltisine içeren 50µL denge çözeltisi eklenmiş ve Th-Az kompleksinin Az referansına karşı 660 nm'deki absorbans değerleri kaydedilmiştir (Khan ve Ark., 2001). Okunan absorbans değerlerinden Th<sup>4+</sup> derişimlerine geçişte derişim-absorbans değişiminin doğrusallık gösterdiği derişim aralığı için [4.4x10<sup>-5</sup>-1.4x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> (10-80 ppm)] oluşturulan ayar eğrileri (Örneği EK 2'de verilen) kullanılmıştır. Bu yöntemle, Th<sup>4+</sup> derişimleri, bu iyon yanı sıra UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ve/veya Tb<sup>3+</sup> varlığında da örtüşme yapmaksızın saptanabilmektedir.

### 3.5.2 Adsorpsiyon-pH İlişkinin Araştırılması

Adsorbanların 0.1 g miktarları üzerine başlangıç pH'si 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 ve 5.0'e ayarlanan 10 mL 1000 ppm UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (3.7x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>), Tb<sup>3+</sup> (6.3x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) ve Th<sup>4+</sup> (4.3x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) çözeltileri eklenmiş, 24 saat süreli çözelti-katı etkileşimi sonrası alınan denge çözeltilerinin pH ve ilgili iyon derişimleri ölçülerek adsorpsiyon-pH ilişkisi araştırılmıştır.

### 3.5.3 Adsorpsiyonun Derişimle Değişiminin Araştırılması

PHEMA-B, PAA-MA, PAA-MA-B veya PAA-MA-Z ile ilgili adsorpsiyonun derişimle değişim araştırmalarında, 0.1 g adsorban, adsorpsiyon pH'si çalışılan metal iyonunun kendi ortam pH'ı olarak seçildiği 10 mL ilgili metal iyon derişimini içeren özeltilelerle etkileştirilmiştir. 24 saat sürelik etkileşim sonrasındaki denge çözeltilerindeki iyon derişimleri bölüm 3.5.1'de verilen yöntemlerle ölçülmüştür.

Bu araştırmalar için başlangıç derişimleri, her biri yaklaşık 10 farklı derişim içeren  $UO_2^{2+}$  için  $9.3 \times 10^{-5}$ - $7.4 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  (25-2000 ppm),  $Tb^{3+}$  için  $1.58 \times 10^{-4}$ - $1.3 \times 10^{-2}$  mol  $L^{-1}$  (25-2000 ppm) ve  $Th^{4+}$  için  $1.1 \times 10^{-4}$ - $9 \times 10^{-3}$  (25-2000 ppm) aralıklarında kullanılmıştır. Elde edilen verilerden yararlanarak, adsorpsiyonun derişimle değişimini gösteren deneysel izotermeler oluşturulmuş ve bunların adsorpsiyon modellerine uyumundan yararlanarak ilgili parametreler bulunmuştur.

İlgilenilen iyon adsorpsiyonunun gözlenebilirliği, adsorbanların adsorpsiyon sonrası ve öncesi FT-IR spektrumlarının karşılaştırılmasıyla da incelenmiştir.

### 3.5.4 Adsorpsiyonun Zamanla Değişiminin (Kinetik) Araştırılması

Adsorpsiyon kinetiğinin incelendiği adsorbanların her bir iyon için 0.4 g miktarlarının üzerine 10 mL'lik hacimler olarak  $3.7 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  (1000 ppm)  $UO_2^{2+}$ ,  $6.3 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  (1000 ppm)  $Tb^{3+}$  veya  $4.3 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  (1000 ppm)  $Th^{4+}$  içeren çözeltiler eklenmiş ve belirlenen zaman aralıklarında (1, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 480 dk) alınan denge çözeltilerindeki iyon derişimleri bölüm 3.5.1'de verilen yöntemlerle ölçülmüştür. Alınan verilerden, adsorpsiyonun zamanla değişimi incelenmiş ve kinetik parametreler türetilmiştir.

### 3.5.5 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin (Termodinamik) Araştırılması

Adsorpsiyon termodinamiği incelenen adsorbanların her bir iyon ve sıcaklık için 0.1 g miktarlarının üzerine 10 mL'lik hacimler olarak  $3.7 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  (1000 ppm)  $UO_2^{2+}$ ,  $6.3 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  (1000 ppm)  $Tb^{3+}$  veya  $4.3 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  (1000 ppm)  $Th^{4+}$  içeren çözeltiler eklenmiştir. Karışımlar 278, 288, 298, 308 ve 313 K sıcaklıklarda 24 saat bekletilmiş ve denge çözeltilerindeki iyon derişimleri bölüm

3.5.1’de verilen yöntemlerle ölçülmüştür. Elde edilen verilerden adsorpsiyon termodinamiği ile ilgili parametreler türetilmiştir.

### **3.5.6 Tekrar Kullanılabilirlik Araştırması**

Her bir iyon için 0.1 g kütleli adsorbanlar üzerine 10 mL  $3.7 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (1000 ppm) UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>,  $6.3 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (1000 ppm) Tb<sup>3+</sup> ve  $4.3 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (1000 ppm) Th<sup>4+</sup> çözeltileri eklenmiş ve karışımlar 24 saat katı/çözelti etkileşimi için bekletilmiştir. Karışımlar, 10 mL kapasiteli 0.5 cm çaplı kolonlardan geçirilmiş ve denge çözeltileri ayrılmıştır. Kolonda kalan adsorbanlara tutunan metal iyonları, miktar olarak yeterliliği ön denemeler ile kanıtlanmış 15 mL 1 mol L<sup>-1</sup> HCl ile 0.5 mL dk<sup>-1</sup> akış hızında yıkanarak geri kazanılmıştır (Ulusoy ve Ark., 2003; Ulusoy ve Akkaya, 2009; Kim ve Ark., 2002). Kolondaki katı faz, su ile nötralleşinceye kadar yıkanarak tekrar kullanıma hazır hale getirilmiş ve adsorplama özellikleri yukarıdaki verilen iyon çözeltileri ile yeniden denenmiştir. Yapılan adsorpsiyon/desorpsiyon ve yeniden kullanma işlemleri ardıl uygulamalarla beş kez yinelenmiştir. Her bir kullanım sonunda alınan denge çözeltilerindeki ilgili iyon derişimleri bölüm 3.5.1’de verilen yöntemlerle ölçülmüş ve her bir kullanım için % adsorpsiyon değerleri hesaplanmıştır.

### **3.5.7 Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisini Araştırılması**

Her bir CaCl<sub>2</sub> ve iyon için tartılan 0.1 g adsorbanlara sırasıyla 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.10, 0.20, 0.25 ve 0.30 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> içeren 10<sup>3</sup> ar mL  $3.7 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (1000 ppm) UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>,  $4.3 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (1000 ppm) Th<sup>4+</sup> ve  $6.3 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (1000 ppm) Tb<sup>3+</sup> çözeltileri eklenmiş, 24 saat çözelti/katı etkileştirilmesinden sonra alınan denge çözeltilerindeki iyon derişimleri bölüm 2.5.1’de verilen yöntemlerle ölçülmüş ve ortam iyon şiddetinin adsorpsiyona olan etkisi incelenmiştir.

### **3.5.8 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup> ve Th<sup>4+</sup> için Seçicilik Araştırması**

Her bir adsorbanın ilgilenilen iyonlar için seçiciliğini araştırmak amacı ile bu iyonları, eş derişim [ $5.0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> derişimde 1350 ppm UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 795 ppm Tb<sup>3+</sup> ve 1160 ppm Th<sup>4+</sup>] ve olası kombinasyonlarında [(UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ve Tb<sup>3+</sup>), (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Th<sup>4+</sup>), (Tb<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup>) ve (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup> ve Th<sup>4+</sup>)] içeren 10 mL’lik çözeltileri, her bir adsorbanın 0.1 g’ı ile 24 saat etkileştirilmiş ve denge çözeltilerindeki iyon

derişimleri bölüm 3.5.1’de verilen yöntemlerle ölçülmüştür. Elde edilen verilerden yararlanarak, adsorbanların iyon seçiciliği kıyaslanmıştır.

### **3.5.9 Deniz suyundan Adsorpsiyon Araştırması**

Her bir iyon ve adsorban için deniz suyundan adsorpsiyon araştırması için, 0.1 g kütleli adsorbanlar 10 (ölçüm limiti nedeniyle yalnızca  $Tb^{3+}$  için olmak üzere), 25, 50, 75 ve 100 ppm derişimlerdeki ilgili iyonu içeren 10 mL deniz suyu ile 24 saat etkileştirilmiş ve denge çözeltilerindeki iyon derişimleri bölüm 3.5.1’de verilen yöntemlerle ölçülmüştür.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Verilerin Değerlendirilmesi

#### 4.1.1. Kompozitlerin XRD ile Yapısal Karakterizasyonu

FT-IR, SEM, BET-Porozite ve TGA analizleri saf polimer ve kompozitler için ortak teknikler olarak, XRD ise mineral içerikli kompozitlerin analizinde ek teknik olarak kullanılmıştır.

Kompozitlere ait XRD spektrumlarından yararlanarak kristal boyutları Debye-Scherer denklemi, B, PHEMA-B ve PAA-MA-B için tabakalar arası açıklıklar ise Bragg denklemi ile hesaplanmıştır. Bu denklemler sırasıyla;

$$d_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{(FWHM)_{hkl} \cos \theta} \quad d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

olup, d ‘nm’ olarak hkl Miller indisleri ile tanımlı tabakalar arası açıklık (Bragg denklemi) veya ilgili yüzey için kristal boyutu (Debye-Scherer denklemi),  $\lambda$ ; kullanılan X-ışını demetinin dalga boyu (nm),  $\theta$  yansıma açısı ( $^{\circ}$ ) ve FWHM (full width at half maximum); yansıma pikine ait pik yarı yüksekliğinin ‘Radian (Rad)’ olarak genişliği olarak tanımlanmaktadır.

#### 4.1.2. Adsorpsiyon İzotermelerinin Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon çalışmalarında ölçülen denge derişimleri kullanılarak, adsorplanan  $Q_{U,Th}$ , ( $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  için) ve  $Q_{Tb}$  ( $Tb^{3+}$  için) miktarları ( $mol\ kg^{-1}$ ),

$$Q_{U,Th} = \left[ \frac{C_i - C_d}{m} \right] V \quad Q_{Tb} = \left[ \frac{FC_i}{m} \right] V \quad F = \left[ \frac{A_{st} - A_d}{A_{st}} \right]$$

eşitlikleri ile hesaplanmıştır. Burada  $C_i$ ; adsorplanan türün başlangıç derişimini ( $mol\ L^{-1}$ ),  $C_d$ ; denge derişimini ( $mol\ L^{-1}$ ),  $m$ ; adsorplayıcının kütlesini (kg),  $V$  ise çözelti hacmini (L) tanımlamaktadır.  $Tb^{3+}$  adsorpsiyonu, radyoaktif  $^{160}Tb$  izleyici kullanılarak ölçüldüğünden, adsorplanma kesri (F); adsorpsiyon öncesi (standart,  $A_{st}$ ) ve sonrası (denge;  $A_d$ ) aktivite ölçümlerinden yararlanarak hesaplanmıştır.

Deneysel yolla elde edilen Q- $C_d$  izotermelerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modellerine uyumundan yararlanarak ilgili parametreler türetilmiştir.

Bunlardan Langmuir modelinde adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif merkezler adsorban yüzeyinde homojen dağılmış olup, adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi bu merkezlerin dolması anlamına gelen adsorbana özgü şiddet özellikli bir büyüklüktür. Langmuir denkliği;  $Q$  ( $mol\ kg^{-1}$ ), her bir denge

derişimine ( $C_d$ ; mol  $L^{-1}$ ) karşı gelen adsorplanmış miktarı,  $X_L$ , maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mol  $kg^{-1}$ ) ve  $K_L$  ( $L$  mol $^{-1}$ ) ise adsorpsiyon enerjisi ile ilgili denge ifade eden bir parametreyi simgelemek üzere

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

ile verilir.

Adsorbanların adsorpsiyon için uygunluğu/verimliliği, Langmuir modelinden bulunan  $K_L$ 'nin kullanıldığı, boyutsuz ayırma faktörü ( $R_L$ ) veya denge parametresi olarak adlandırılan bir sabitle açıklanabilir. Sonucu, 0 ile 1 aralığında bulunacak olan  $R_L$ ;  $C_o$ , çözeltildeki metal iyonunun başlangıç derişimini (mol  $L^{-1}$ ) göstermek üzere

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

ile verilir. Adsorban,  $R_L > 1.0$  ise elverişsiz (unfavorable),  $R_L = 1.0$  ise doğrusal verimli ve  $R = 0$  ise tersinmez (irreversible) adsorpsiyon yapıyor olarak sınıflandırılır (Doğan ve Alkan, 2003).

Langmuir denkliği, ilgilenilen iyonu içeren bir çözeltilden katı faza belli oranda özütlemek için gerekli adsorban kütlesinin hesaplanmasında da kullanılabilir;  $C_o$  (mol  $L^{-1}$ ) başlangıç derişiminde içeren  $V$  (L) hacimli bir çözeltili  $C_d$  (mol  $L^{-1}$ ) derişime arıtmak için gerekli olan adsorban kütlesi (m; kg) aşağıdaki denklemlerle hesaplanır (Doğan ve Alkan, 2003).

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

Bu araştırmada kullanılan adsorbanların niteliği, boyutsuzluk ve ilgilenilen iyonları içeren çözeltilerden arıtım için gerekli kütleleri hesaplanarak tartışılmıştır.

Araştırma sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılan diğer bir izoterm modeli olan Freundlich modelinde adsorpsiyon, adsorban yüzeyinin heterojen özelliği ile değişir ve ilgili denklik

$$Q = X_F C_d^\beta$$

ile verilir. Adsorplanan madde miktarı ( $Q$  /mol  $kg^{-1}$ ) ile adsorpsiyon kapasitesi ( $X_F$ ) ve yüzey heterojenliği ( $0 < \beta < 1$ ) ile orantılıdır.



Dubin-Radushkevich (DR) modeli, adsorpsiyon yüzey gözenekliliği ve gözenek hacmi ile ilgili bir model olup, adsorpsiyon, enerjetik açıdan irdelenir.

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

ile verilen denklikte, Q; adsorplanan miktarı (mol kg<sup>-1</sup>), X<sub>DR</sub>; maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mol kg<sup>-1</sup>) ve K<sub>DR</sub>; aktivite katsayısını (mol<sup>2</sup> J<sup>2</sup>) tanımlar.

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

Denkliği ile verilen 'ε' Polanyi potansiyeli, R; ideal gaz sabiti (8.314 j mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) ve T mutlak sıcaklığı (K) ile ilişkilidir. 1 mol iyonun sonsuz uzaklıktan katı yüzeyine getirilebilmesi için gerekli olan enerji olarak tanımlanan adsorpsiyon enerjisi (E);

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

eşitliğinden hesaplanır. Kimyasal adsorpsiyon (iyon değişimi/kompleks oluşumu) için E aralığı 8-16 kj mol<sup>-1</sup> olarak verilmektedir (Riemam ve Walton, 1970).

#### 4.1.3. Adsorpsiyonun Zamanla Değişiminin (Kinetik) Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon hız kuramına göre adsorplanan türün (≡iyon) katı faza adsorpsiyonu dört aşamada gerçekleşir.

1. Çözeltide bulunan iyon adsorban ile çözelti arasındaki bir film tabakasına doğru difüze olur (bulk solution transport).

2. Film tabakasına gelen iyon buradaki durgun kısımdan geçerek adsorban yüzeyine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer effect).

3. İyon daha sonra adsorban parçacıkları içinde hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler (intraparticle diffusion).

4. Son olarak, iyon adsorbanın aktif merkezlerine tutunur (sorption).

Adsorpsiyon sürecinin kinetik değerlendirmesinde genellikle yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller kullanılmaktadır (Ho ve McKay, 1999).

Lagergren (1898) tarafından ortaya atılan yalancı birinci derece hız denkliği,

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_{M1} - Q_t) \rightarrow \int_0^{Q_t} dQ_t = \int_0^t k_1(Q_{M1} - Q_t) \rightarrow Q_t = Q_{M1}(1 - e^{-k_1 t})$$

şeklinde türetilir. Burada ‘t’, adsorpsiyon sürecinin başlatılmasından sonraki süreyi, ‘Q<sub>t</sub>’ herhangi bir ‘t’ süre sonrasında ölçülen adsorplanan miktarı, ‘k<sub>1</sub>’ ve ‘Q<sub>M1</sub>’, yalancı birinci derece modele göre hız sabitini ve adsorpsiyon sürecinin tamamlandığı durumdaki (denge) adsorplanan miktarı tanımlamaktadır. Q<sub>M1</sub> ve k<sub>1</sub>, deneysel verilerden elde edilen ‘Q<sub>t</sub>-t’ grafiğinin  $Q_t = Q_{M1}(1 - e^{-k_1 t})$  denkliğine uyumundan türetilmiştir. Yalancı birinci derece modele göre adsorpsiyon başlangıç hızı ‘H<sub>1</sub>’ ve adsorpsiyon yarılanma süresi ‘(t<sub>1/2</sub>)<sub>1</sub>’ ise

$$H_1 = k_1 Q_{M1} \quad \text{ve} \quad (t_{1/2})_1 = \frac{\ln 2}{k_1}$$

denkliklerinden hesaplanır.

Yalancı ikinci derece ile ilgili matematiksel işlemler,

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_{M2} - Q_t)^2 \rightarrow \int_0^{Q_t} dQ_t = \int_0^t k_2 (Q_{M2} - Q_t)^2 dt \rightarrow \frac{1}{(Q_{M2} - Q_t)} = \frac{1}{Q_{M2}} + k_2 t$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{M2}^2} + \frac{t}{Q_{M2}}$$

şeklinde olup, denkliklerde geçen terimler ‘k<sub>2</sub>’ ve ‘Q<sub>M2</sub>’ deki ‘2’ indisi ikinci dereceyi simgelemek üzere yukarıda açıklandığı gibidir. Q<sub>M2</sub> ve k<sub>2</sub>, deneysel verilerden elde edilen ‘Q<sub>t</sub>-t’ grafiğinin doğrusallaştırılmış  $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{M2}^2} + \frac{t}{Q_{M2}}$  denkliğine uyumundan hesaplanmıştır. Yalancı ikinci derece modele göre adsorpsiyon başlangıç hızı ‘H’ ve adsorpsiyon yarılanma süresi ‘(t<sub>1/2</sub>)<sub>2</sub>’ ise

$$H_2 = k_2 Q_{M2}^2 \quad \text{ve} \quad (t_{1/2})_2 = \frac{1}{k_2 Q_d} = \frac{Q_d}{H_2}$$

eşitliklerinden bulunur (Demirbaş ve ark, 2004; Basha ve Murthy, 2007).

Adsorban içerisine difüzyonla taşınım (intraparticle diffusion) adsorpsiyon sürecinin bir parçasıdır ve Weber-Morris (1963) denkliği olarak bilinen, ‘k<sub>i</sub>’ difüzyon hızını göstermek üzere

$$Q_t = k_i t^{0.5}$$

model denklemiyle ifade edilir. Bu modele göre deneysel verilerin ‘Q<sub>t</sub>-t<sup>0.5</sup>’ grafiği değerlendirmesi genellikle iki doğrusal bileşenden oluşur. Bu bileşenler adsorpsiyon süreci ile ilgili olan ‘film tabakada kütle transferi (film mass transfer/boundary layer effect)’ ve ‘parçacık içine difüzyonla (intraparticle

diffusion)' taşınım etkenlerinin baskınlık dereceleri (hız sınırlayıcı basamaklar) ile ilgili bilgi verir. Hız sınırlayıcı basamağın 'parçacık içine difüzyonla taşınım' olması durumu Boyd (1947) eşitliği kullanılarak denetlenir.

$$\frac{Q_t}{Q_d} = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-B_b t}$$

Di 'etkin difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2 \text{dk}^{-1}$ )',  $B_b$  ve  $r_0^2$  (küresel olduğu varsayılan adsorban parçacıkların sulu ortamda şişme sonrası ortalama yarıçapı, cm) ile

$D_i = \frac{B_b r_0^2}{\pi^2}$  denklğine göre ilişkilidir.  $B_b t$  değeri kinetik çalışmada örnekleme

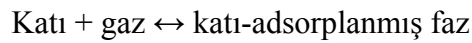
yapılan her bir zaman için  $B_b t = -0.4977 - \ln(1 - \frac{Q_t}{Q_d})$  denklği ile hesaplanır.

Bulunan değerlerden oluşturulan ' $B_b t$ ' grafiğinin orijinden geçen bir doğru vermesi hız sınırlayıcı basamağın 'parçacık içine difüzyonla taşınım' olduğunun kanıtıdır.  $B_b$ 'nin sayısal değeri elde edilen doğrunun eğimidir (Basha ve Murthy, 2007; Anirudhan ve ark., 2009).

#### 4.1.4. Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin (Termodinamik) Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon sırasında entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir.

Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi



şeklinde yazılabilir.

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

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

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

eşitliği yazılabilir. Buna göre adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında,  $K = 1/(p/p^0)$  ilişkisi vardır. Burada  $\Delta G$  adsorpsiyon serbest entalpisini göstermektedir. Yukarıdaki bağıntılar kullanılarak ve seyreltik çözeltiler için basınç yerine derişim (C) alınarak Gibbs-Helmholtz denklemi ile van't Hoff eşitliği bulunur.

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

Buradaki  $\Delta H$  adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısı (q<sub>i</sub>) adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ( $\Delta G$ ), adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ ) ve adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S$ ) arasındaki

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

İlişkinin van't Hoff eşitliği ile birleştirilerek düzenlenmesinden ise,

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

denkliği elde edilir. Bu araştırmada, ilgilenilen adsorbanlara sabit bir derişimden 5 farklı sıcaklıkta Th<sup>4+</sup> iyonunun adsorpsiyonları çalışılmış, bulunan adsorplanan tür miktarı (mol kg<sup>-1</sup>) ile denge derişimi (mol L<sup>-1</sup>) arasındaki orandan K değerleri (dağılım katsayısı, L kg<sup>-1</sup>) türetilmiş ve bunların lnK-1/T doğrusal ilişkisinden yararlanılarak; doğrunun eğim ve kesiminden  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  hesaplanmıştır.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  ilişkisinden de T=298.15 K için  $\Delta G$  hesaplanmıştır.

Sonuç olarak deneysel verilerin yukarıda açıklanan adsorpsiyon, kinetik veya termodinamik açıdan değerlendirilmeleri ile ilgili modellere uyumları SigmaPlot grafik ve istatistik programı kullanılarak değerlendirilmiş, uyumluluk(regresyon) katsayıları 'R' ile denetlenmiştir. Bulunan 'R' değerlerine aşağıdaki t-regresyon testi, ortalamalar arası veya ortalamalar ile beklenen değerlerin kıyaslanmasında ise Öğrenci t-testi uygulanmıştır (Miller ve Miller 1988). Anlamlılık değerlendirmeleri için, p<0.05 eşiği seçilmiştir.

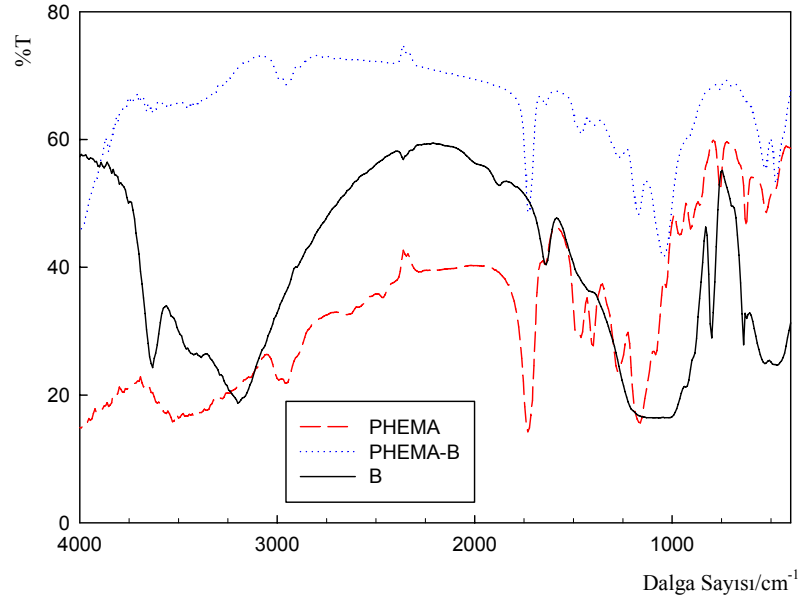
$$t = \frac{|r|\sqrt{(n-2)}}{\sqrt{(1-r^2)}}$$

#### 4.2 B, PHEMA ve PHEMA-B'nin Yapısal Karakterizasyonu

Bu bölümde; B, PHEMA ve PHEMA-B'nin yapıları ve yüzey modifikasyonlarının tanımlanmasında kullanılan FT-IR ve XRD spektrumları ile SEM görüntüleri, BET yüzey alanları ve gözenek boyutları, TGA eğrileri, sıfır yük noktası ve şişme değerleri karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır.

#### 4.2.1. FTIR Analizleri

B, PHEMA ve PHEMA-B'ye ait FT-IR spektrumları Şekil 4.1'de karşılaştırılmış, kompozit bileşenlerinden B ve PHEMA için kaynakçadan derlenen karakteristik frekanslar Çizelge 4.1'de sunulmuştur.



Şekil 4.1 B, PHEMA ve PHEMA-B yapılarının FT-IR spektrumları

Çizelge 4.1 Bentonit ve PHEMA için kaynakçalardan derlenen karakteristik FT-IR titreşimleri

<u>*Bentonit</u>	<u>Değerlendirme</u>	<u>**PHEMA</u>	<u>Değerlendirme</u>
3630	Oktahedral katyona bağlı, yapısal OH gruplarının gerilme titreşimi	3300-3500	OH bantları
3200-3462	Silikat yüzeyinde adsorplanan su moleküllerinin HO-H gerilme bandı	2960-2830	Metilen gerilmesi
1638	HO-H bükülme titreşimleri	1740	Ester gerilmesi
1065-1123	Tetrahedral kafesteki Si-O gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanan kompleks karakteristik bant	2987-2955	Alifatik CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> bantlarını
1150-1090	Si-OH bantları	1727	O-C=O gerilmesini
920	Al-Al-OH bükülme titreşimi	1263-1158	C-H gerilmesini
885	Al-Fe-OH bükülme titreşimi	1390	C-OH gerilmesini
800	Kuartzı ifade eden keskin pik	1760-1020	Anhidrit yapıları ve karbonil yapıları
623	Tabakalar arası Al-O ve Si-O (R-O-Si, R=Al, Mg, Li) bağ titreşimleri	1250-1100	C-O gerilmesinin
531	Al-O-Si bükülme titreşimi	1610-1740	C=O gerilmesini
469	Si-O-Si bükülme titreşimi		

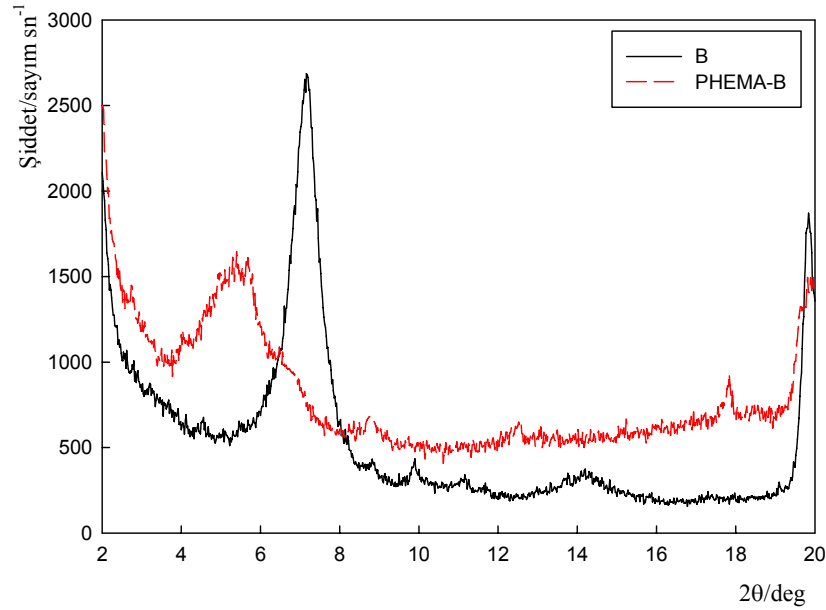
\*Madejova ve ark., 2002; Won ve ark., 2006; Calarge ve ark., 2003; Tao, 2006, Anirudhan ve ark., 2008; Eren ve ark., 2008; Zhao ve ark., 2008

\*\*Bayramoğlu ve ark. 2003; Akgöl ve ark., 2005; Xiang, ve ark, 2006; Metilda ve ark., 2007; Denizli ve ark., 1997; Demirelli ve ark., 2001; Khan ve ark., 2005; Son ve ark., 2006; Küçükoğlu ve ark., 2007; Jantas, 2007; Jung, ve ark 2007

İlgilenilen yapılara ait spektrumlar ve kaynakça özeti çizelge birlikte değerlendirildiğinde, çizelgede B ve PHEMA için verilen tüm karakteristik bantların spektrumlarda bulunduğu görülür. PHEMA-B'nin bileşenlerinde gözlenen karakteristik bantlar, şiddetleri değişik olmakla birlikte maksimumlarında her hangi bir kayma olmaksızın kompozite ait spektrumda yer almaktadır. Bu gözlem PHEMA-B'nin yeni bir hibrit materyal olmadığı, hem B hem de PHEMA'nın özelliklerini gösteren bir kompozit olduğunu kanıtlar niteliktedir.

#### 4.2.2. XRD Analizleri

B ve PHEMA-B'ye ait  $2\theta=2-20^\circ$  aralığında alınan XRD spektrumları Şekil 4.2'de, bu spektrumlarda gözlenen 'B' ile ilgili karakteristik yansımalar ile ilgili veriler ise Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Spektrumda gözlenen PHEMA-B ile ilgili zemin değerinin (background) şiddetindeki B'ye göre artış göstermesi, B yapısına katılan PHEMA'nın amorf yapısı nedeniyledir.



Şekil 4.2 B ve PHEMA-B'nin XRD spektrumları

Çizelge 4.2 B ve PHEMA-B'nin XRD spektrumlarında gözlenen karakteristik yansımalar

B			PHEMA-B		
$2\theta/^\circ$	Bağıl Şid./%	FWHM/ $^\circ$	$2\theta/^\circ$	Bağıl Şid./%	FWHM/ $^\circ$
7.13 <sub>001</sub>	100	0.837	5.38 <sub>001</sub>	100	0.626
19.94 <sub>002</sub>	68	0.711	19.86 <sub>002</sub>	52	0.627

Çizelge 4.2’de verilen, B’ye ait  $2\theta=7.13^0$  ve  $2\theta=19.94^0$ ’deki pikler B’nin [Montmorilonit;  $\text{Na}_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] sırasıyla  $d_{001}$  ve  $d_{002}$  yüzeyleri ile ilgili yansımaları tanımlamaktadır (Magana ve Ark., 2008). Tabakalar arası uzaklık hesaplamalarında referans olarak seçilen  $d_{001}$  yansımada B ve PHEMA-B için Bragg denklemi ile hesaplanan değerler ile her iki yansıma için Debye-Scherer denkleminden hesaplanan kristal boyutları Çizelge 4.3’de sunulmuştur. Çizelge, B ve PHEMA-B için bulunan tabakalar arası uzaklık ve kristal boyutları arasındaki farkları ‘ $\Delta[(\text{PHEMAB})\text{-B}]$ ’ olarak göstermektedir.

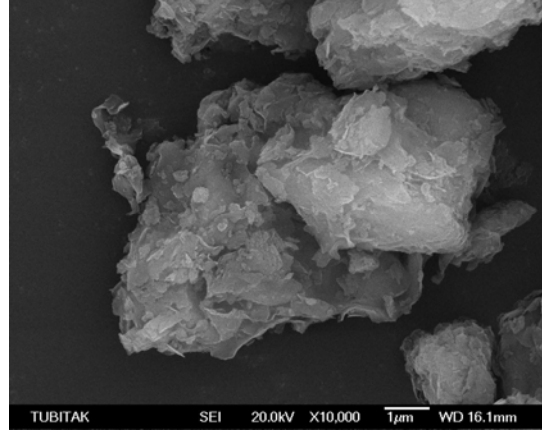
**Çizelge 4.3** Bragg ve Debye-Scherer denklileri kullanılarak hesaplanan tabakalar arası uzaklık ve kristal boyutları

<u>Bragg; <math>d_{hkl}/\text{nm}</math></u>			<u>Debye-Scherer; <math>d_{hkl}/\text{nm}</math></u>		
<u>B</u>	<u>PHEMA-B</u>	<u><math>\Delta[(\text{PHEMA-B})\text{-B}]</math></u>	<u>B</u>	<u>PHEMA-B</u>	<u><math>\Delta[(\text{PHEMA-B})\text{-B}]</math></u>
12 <sub>001</sub>	15 <sub>001</sub>	3.0	95 <sub>001</sub>	127 <sub>001</sub>	32
			114 <sub>002</sub>	129 <sub>002</sub>	15
ORT $\pm$ SS			105 $\pm$ 13	128 $\pm$ 1.4	24 $\pm$ 12

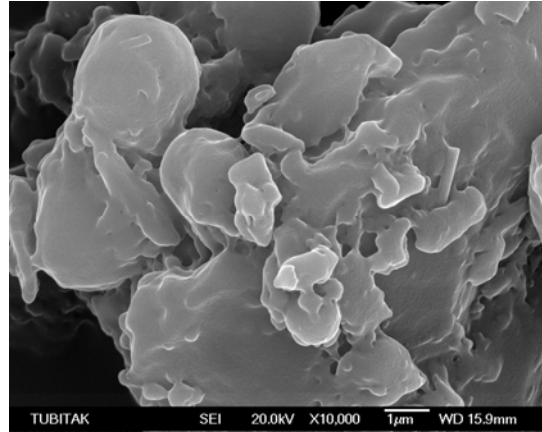
Çizelgeden de görüldüğü gibi B’ye ait  $d_{001}$  düzlemleri arasındaki 12.4 nm’lik uzaklığın yapıya PHEMA katılımıyla 15.1 nm değerine artması, tabakalar arasında 2.7 nm’lik bir açılmaya neden olmuştur. Bulunan sonucun, 1-10 nm aralığında bir kanıt sunuyor olması, B’nin bir kompozit adsorban olarak işlevselliğinin ‘nano’ ölçekteki değişimler ile ilgili olduğunu göstermekte olup, yapının bir nano-kompozit olarak sınıflandırılabilirliğini göstermektedir (Alexandre ve Dubois, 2000) B ve PAA-MA-B yapılarının  $d_{001}$  ve  $d_{002}$  yansıma açılarından hesaplanan ortalama kristal boyutları, sırasıyla 105 $\pm$ 13 ve 128 $\pm$ 1.4 nm olup, PHEMA-B içindeki ‘B’ kristal boyutunun ortalama 24 $\pm$ 12 nm büyüdüğünü kanıtlamaktadır. Bu durum, tabakalar arası açılmanın bir sonucu olarak değerlendirilmiştir. Nitekim büyüme, tabakalar arası açılmanın değerlendirildiği  $d_{001}$  düzlemi için çarpıcı bir şekilde 32 nm olarak gözlenmiştir.

#### 4.2.3. Kompozit ve Bileşenlerinin SEM Görüntüleri

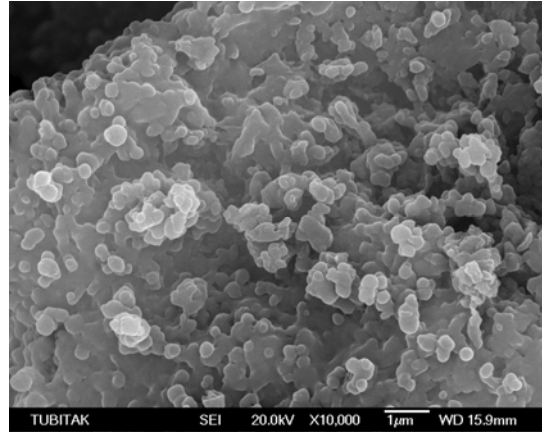
PHEMA-B kompoziti ve bu yapının bileşenlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.3’de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.3 B (a), PHEMA (b) ve PHEMA-B (c) ile ilgili SEM görüntüleri

Bir mineral olan B (a) yapısına amorf görünümlü PHEMA (b) girmesiyle oluşan kompozit PHEMA-B (c), polimerle kaplanmış tanecikli görüntülerle bileşenlerinden tamamen farklı bir yapıya dönüşmüştür. Bu tanecikli görünüm PHEMA yapısına B katılımının, PHEMA'da yüzey alanı artışı ile ilgili kanıt görünümündedir.



#### 4.2.4 BET Yüzey Alanları ve Gözeneklilik (Porozite)

Kompozitler ve mineral bileşimlerine ait BET yüzey alan ve gözeneklilik sonuçları Çizelge 4.4’de sunulmuştur.

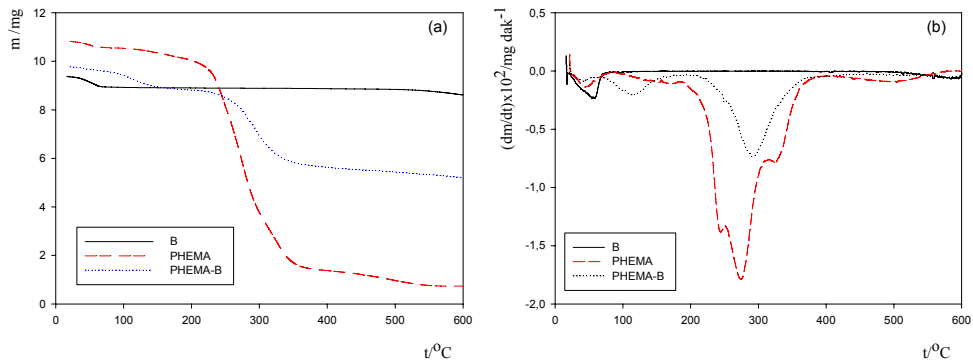
**Çizelge 4.4** Adsorbanlar ve mineral bileşimlerine ait BET yüzey alanları ve gözeneklilik değerleri

	<u>BET/m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup></u>	<u>Gözenek hacmi/cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup></u>	<u>Gözenek yarıçapı/nm</u>
B	33.4	0.178	0.44
PHEMA	0.53	0.010	0.94
PHEMA-B	15.2	0.090	1.00

Çizelgeden görüldüğü gibi, oldukça küçük değerde olan PHEMA’nın (0.53 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) BET yüzey alanı, yapısına B’nin katılmasıyla oluşan kompozitinde saf B’ye ait değerden küçük olmasına karşın 15.2 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> değerine genişlemektedir. Kompozit oluşumu PHEMA’nın gözenek hacmini ve gözenek yarıçapını etkilememiştir. Gözenek yarıçaplarına göre değerlendirme yapıldığında, her üç yapının da 2 nm’den küçük gözenek yarıçapına sahip olması, bu yapıların IUPAC sınıflandırmasına göre mikro gözenekli yapılar olduğu göstermektedir. Sonuç olarak, kompozitlerin bileşiminde yer alan ve adsorpsiyon açısından asal özellik gösteren PHEMA’nın mineral katılımıyla gözeneklilik kazanmasının adsorpsiyon yüzeyindeki artış nedeni olarak adsorpsiyonu artırıcı yönde etkiyeceği öngörülebilir.

#### 4.2.5. TGA Analizleri

Araştırma kapsamında yer alan kompozitler ve bunların bileşenlerine ait termogram (TGA) ve diferansiyel termogramlar (DTG) B, PHEMA ve PHEMA-B için Şekil 4.4’de, bunlardan türetilen sıcaklıkla % kütle kaybı değişimi ve maksimum kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri (DTG’de gözlenen pik minimumları) ise Çizelge 4.5-6’da sunulmuştur.



**Şekil.4.4** B, PHEMA ve PHEMA-B için TG (a) ve DTG (b) grafikleri

**Çizelge 4.5** B, PHEMA ve PHEMA-B'nin belirli sıcaklık aralıklarındaki % kütle kayıpları

Materyal	25-100 <sup>0</sup> C	100-200 <sup>0</sup> C	200-400 <sup>0</sup> C	400-600 <sup>0</sup> C	25-600 <sup>0</sup> C
B	4.6	0.2	0.3	2.7	7.8
PHEMA	2.6	4.5	80.2	5.9	93.2
PHEMA-B	3.6	6.1	32.6	4.4	46.7

**Çizelge 4.6** B, PHEMA ve PHEMA-B'nin maksimum kütle kayıplarının gözleendiği sıcaklık değerleri

Materyal	DTG pikleri / <sup>0</sup> C
B	54.4
PHEMA	275.0
PHEMA-B	291.6

Eren ve Afşin (2008) bentonit ve asit aktive edilmiş bentonitten elde ettikleri yapıların TG analizleri sonucunda, bentonitte 20-200<sup>0</sup>C aralığında %5.8, 200-600<sup>0</sup>C aralığında ise %5.5 kütle kaybı belirlemişler, bu kütle kayıplarından ilkinin nem ve tabakalar arası suyun, ikincisinin ise yapısal OH gruplarının uzaklaşmasından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Bu araştırmada B için bulunan değerler de benzer kütle kayıplarını tanımlamaktadır; 25-100<sup>0</sup>C görülen % 4.57 değerindeki kayıp yapıdaki nem ve tabakalar arasındaki suyun uzaklaşması, 400-600<sup>0</sup>C % 2.75 olarak görülen kayıp ise yapısal -OH gruplarındaki bozunmalar ile ilgilidir. Maksimum kütle kaybının gözleendiği sıcaklık yaklaşık 55<sup>0</sup>C olarak gözlenmiştir. 25-600<sup>0</sup>C aralığındaki toplam kütle kaybı %7.8'dir.

Kaynakçalarda da yer alan PHEMA'nın ısıl bozunması ile ilgili veriler, bu araştırmada da gözleendiği gibi, yapısal bozunmanın iki aşamada gerçekleştiğini göstermektedir (Demirelli ve ark 2001; Mubarek ve ark. 2005; Cesar ve ark 2006; Wan ve ark, 2006). Bunlardan ilki 25-200<sup>0</sup>C aralığında gerçekleşen yaklaşık %4 değerindeki fiziksel veya kimyasal su kaybı, ikincisi ise 200-400<sup>0</sup>C aralığında %80 kütle kaybının görüldüğü, tümüyle kimyasal bozunma ile ilgili olan 275<sup>0</sup>C'deki maksimum kütle kaybının gözleendiği CO<sub>2</sub> ayrılması ile ilgili aşamadır.

Bu araştırmanın PHEMA-B ile ilgili sonuçları yukarıda özetlenen kaynakça bilgileri ile birlikte değerlendirildiğinde şu sonuçları göstermektedir; kompozitin ilk bozunması yapıya fiziksel bağlı su uzaklaşması ile ilgili olan 25-100<sup>0</sup>C aralığındaki %3.6 kütle kaybıyla başlamaktadır. Yapıdaki en büyük kütle kaybı 200-400<sup>0</sup>C aralığında ve kimyasal bozunma sonucu CO<sub>2</sub> uzaklaşması ile ilgili %32.6 oranında olup, maksimum kütle kaybının gözleendiği sıcaklık 290<sup>0</sup>C

olarak gözlenmiştir. 25-600<sup>0</sup>C aralığındaki toplam kütle kaybı %46.7 oranındadır. PHEMA-B kompoziti için gözlenen bu değerler PHEMA için bulunan değerlerle kıyaslandığında, PHEMA yapısına B katılmasının polimer yapısal kararlılığını arttırdığını göstermektedir; maksimum kütle kaybının gözlendiği sıcaklık 275<sup>0</sup>C'den 290<sup>0</sup>C'ye yükselmiş ve 200-400<sup>0</sup>C aralığındaki kütle kaybı anlamlı bir şekilde azalmıştır.

#### 4.2.6. B, PHEMA ve PHEMA-B yapılarının Su Tutma (Şişme) Özellikleri

B, PHEMA ve PHEMA-B yapılarının su tutma kapasiteleri ile ilgili araştırmadan bulunan sonuçlar Çizelge 4.7'de karşılaştırılmıştır.

**Çizelge 4.7** B, PHEMA ve PHEMA-B kompoziti ve bileşenlerine ait su tutma kapasiteleri

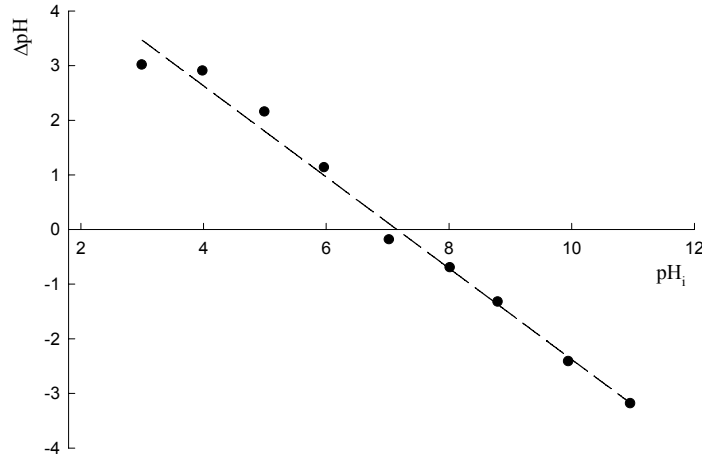
<u>Materyal</u>	<u>Su tutma kapasitesi, %</u>
B	1150
PHEMA	55
PHEMA-B	720

PHEMA-B'nin kütlece 1/3 oranında B içermesi ve PHEMA'nın su tutma özelliğinin B'nin bu özelliği yanında ihmal edilmesi durumu değerlendirildiğinde oluşan kompozitin oldukça yüksek oranda su tuttuğu görülür. Kompozitin şişme değeri, hipotetik bir yaklaşımla ( $3 \times 720 = 2160$ ) %2160 değerine ulaşmıştır. Bu durum, yukarıda BET yüzey alanları ile ilgili değerlendirmelerde ve kaynakçalarda da (Denizli A., 2004; Kiritoshi. ve Ishihara. 2004) değinildiği gibi hidrofilik özelliği oldukça düşük olan PHEMA hidrojel içerisine B tutuklanması ile elde edilen kompozitin her iki bileşeninin özelliğinden tümüyle farklı bir nitelik kazandığını göstermektedir. Değişim, Say ve ark. (2002) tarafından ve yukarıda XRD ile ilgili kısımda değinildiği gibi kompozit yapısı içindeki kil mineralinin kristal özelliğinin değişimi ile ilgilidir.

#### 4.2.7. PHEMA-B'nin SYN Değerinin Saptanması

Şekil 4.5, PHEMA-B için sabit derişimde KNO<sub>3</sub> içeren farklı başlangıç pH<sub>i</sub> değerine sahip çözeltilerle etkileştirilmiş adsorbanların denge pH<sub>d</sub> değerlerinin ölçülmesi sonucu elde edilen ΔpH değerleri ( $\Delta pH = pH_d - pH_i$ ) ile pH<sub>i</sub> arasındaki doğrusal ilişkiyi göstermektedir ( $\Delta pH = -0.84pH_i + 5.97$ ,  $R^2 = 0.988$ ,  $p < 0.05$ ). Doğrunun pH<sub>i</sub> eksenini kesim noktası Sıfır Yük Noktası (SYN) olarak tanımlanır

(Mullet ve ark. 1999). PHEMA-B için SYN değeri nötral pH değerine oldukça yakın bir değerde, 6.7 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.5 PHEMA-B'nin sıfır yük noktası

Bir adsorban yüzeyi, SYN altındaki çözeltilerde protonlanmış olarak '+' yüklü, üzerindeki değerlerde '-' yüklü olarak bulunur. Bir metal iyonunun adsorpsiyon mekanizmasında, elektrostatik kuvvetler açısından '+' yüklü yüzey itici iken '-' yüklü yüzey adsorpsiyon için istenildiği gibi çekicidir. Ancak, çoğu metal iyonu, pH>5-6 değerine sahip çözeltilerde çökme eğilimindedir ve düşük pH değerli çözeltilerde çalışmayı gerektirir.

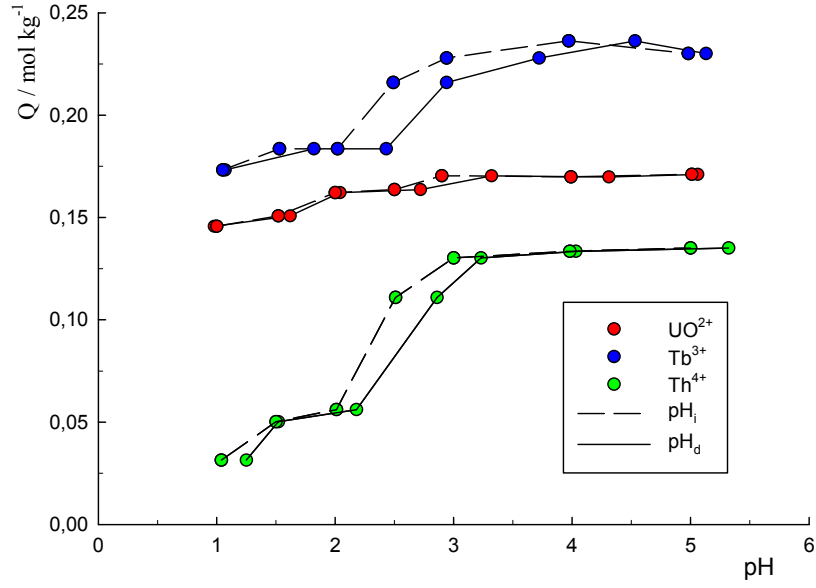
### 4.3. PHEMA-B'ye $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ Adsorpsiyonunun pH, Derişim, Sıcaklık ve Zamanla Değişimi, Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisi, İyon Seçicilik, Tekrar Kullanılabilirlik ve Deniz suyundan Adsorpsiyon

#### 4.3.1. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi

Farklı başlangıç pH'ye sahip, 1000 ppm  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  içeren çözeltilerden adsorplanan miktarların başlangıç (pH<sub>i</sub>) ve denge (pH<sub>d</sub>) değerleri ile değişimi Çizelge 4.8'de, bunlarla ilgili 'pH-Q' grafikleri ise Şekil 4.6'da sunulmuştur.

**Çizelge 4.8** PHEMA-B'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  adsorpsiyonun pH ile değişimi

$UO_2^{2+}$			$Tb^{3+}$			$Th^{4+}$		
pH <sub>i</sub>	pH <sub>d</sub>	Q/molkg <sup>-1</sup>	pH <sub>i</sub>	pH <sub>d</sub>	Q/molkg <sup>-1</sup>	pH <sub>i</sub>	pH <sub>d</sub>	Q/molkg <sup>-1</sup>
1.0	1.0	0.14	1.1	1.1	0.17	1.0	1.3	0.03
1.5	1.6	0.15	1.5	1.8	0.18	1.5	1.5	0.05
2.0	2.0	0.16	2.0	2.4	0.18	2.0	2.2	0.06
2.5	2.7	0.16	2.5	2.9	0.21	2.5	2.9	0.11
2.9	3.3	0.17	2.9	3.7	0.23	3.0	3.2	0.13
4.0	4.3	0.17	4.0	4.5	0.24	4.0	4.0	0.13
5.0	5.1	0.17	5.0	5.1	0.23	5.0	5.3	0.14

**Şekil 4.6** PHEMA-B'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  adsorpsiyonun pH ile değişimi

Çizelgeden görüldüğü gibi pH ile adsorpsiyon miktarı değişim, en fazla Th için olmak üzere tüm ilgilenilen iyonlar için artan pH ile artışı göstermektedir. Bu artış, yaklaşık pH=3 değerinde bir plato değere ulaşmaktadır ki bu değer metal tuzlarından hazırlanan çözeltilerin doğal pH değerine yakındır. Bu sonuç, aşağıda verilen diğer adsorpsiyon araştırmalarında doğrudan metal tuzlarından hazırlanan çözeltilerin optimum pH değerini karşıladığını göstermektedir. pH<sub>i</sub>=1-5 aralığında artan pH ile adsorplanan miktar değişimi;  $UO_2^{2+}$  iyonu için 0.14-0.17 mol kg<sup>-1</sup>,  $Tb^{3+}$  iyonu için 0.17-0.23 mol kg<sup>-1</sup> ve  $Th^{4+}$  iyonu için 0.03-0.14 mol kg<sup>-1</sup> aralığında bulunmuştur. Düşük pH değerlerinde düşük adsorpsiyon olması, yüksek pH değerine sahip çözeltilerden adsorplanan miktarın asidik çözeltiler ile geri kazanılabileceğini göstermektedir.

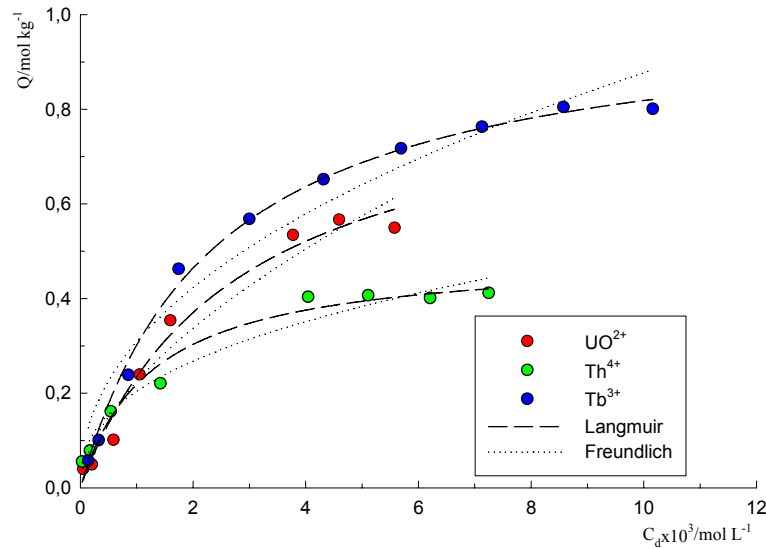
Adsorpsiyon sonrası pH<sub>d</sub> değerleri, çözelti pH değerinin çok az miktarda bazikliğe kaydığını göstermektedir. Bu durum, artan pH değeri ile birlikte çözelti

ortamında bulunan iyonların  $\text{UO}_2^{2+}$  için  $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4]^{2+}$  (Sylva ve ark., 1979 ve Sun ve Sköld, 2001),  $\text{Tb}^{3+}$  için  $\text{Tb}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  ve  $\text{Tb}_2(\text{OH})_3^{3+}$  (Bentouhami ve ark. 2004) ve  $\text{Th}^{4+}$  için  $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ ,  $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$  ve  $\text{Th}(\text{OH})_3^+$  (Moulin ve Ark, 2001 ve Bentouhami ve ark. 2004) türlerinde bulunma olasılıkları ile ilgilidir. Türlerin yapılarında bulundukları OH grup ya da gruplarının adsorpsiyon sonrasında çözelti ortamına geçerek ortamda bulunan hidronyum iyonlarını nötralize etmesi, ortam asitliğini azaltmaktadır.

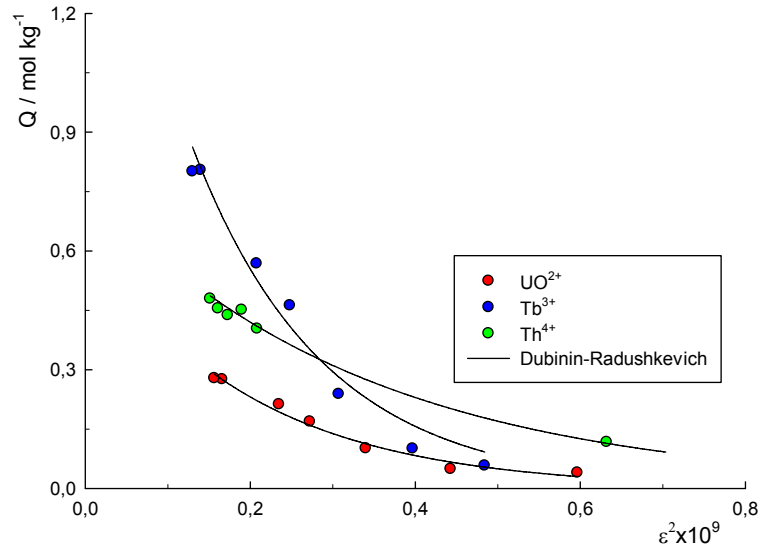
#### 4.3.2 Adsorpsiyonun Derişimle Değişimi

PHEMA-B'ye  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  adsorpsiyonu araştırması sonucu elde edilen deneysel izoterm ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu Şekil 4.7'de, Dubinin-Radushkevich izoterm modeline uyumları ise Şekil 4.8'de gösterilmiştir. İzoterm ile ilgili adsorpsiyon denge derişimleri, bunlar için hesaplanan Q değerleri ve Polanyi potansiyelleri EK 3-4'de verilmiştir.

Şekillerden görüldüğü gibi, tüm iyonların ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$ ) adsorpsiyon izotermi, Giles adsorpsiyon izoterminden L tipine uymaktadır.



Şekil 4.7 PHEMA-B'ye  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



**Şekil 4.8** PHEMA-B'ye  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu

DeneySEL adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modellerine uyumundan hesaplanan parametreler Çizelge 4.9'da sunulmuştur.

**Çizelge 4.9** PHEMA-B'ye  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyonlarından türetilen Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich parametreleri

	Langmuir			Freundlich			DR		
	$\frac{1}{X_L}$	$^2K_L$	$^3R^2$	$\alpha$	$\beta$	$^3R^2$	$X_{DR}$	$-K_{DR} \times 10^9$	$^3R^2$
$\text{UO}_2^{2+}$	0.9	364	0.981	12.6	0.58	0.957	0.6	5.1	0.982
$\text{Tb}^{3+}$	1.0	424	0.996	7.1	0.45	0.955	2.0	6.3	0.978
$\text{Th}^{4+}$	0.5	795	0.970	3.1	0.39	0.971	0.7	2.9	0.991

1.  $\text{mol kg}^{-1}$ , 2.  $\text{L mol}^{-1}$ , 3. İstatistiksel olarak anlamlı korelasyon  $p < 0.05$

Çizelgeden görüldüğü gibi deneysel olarak elde edilen izotermelerin tümü her üç modele de istatistiksel olarak oldukça uyumludur ( $p < 0.05$ ) Langmuir modelinden bulunan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri  $\text{Tb}^{3+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Th}^{4+}$  sıralamasında bulunmuş, diğer modellerden bulunan kapasite ile ilgili parametrelerin ( $\alpha$  ve  $X_{DR}$ ) farklı sıralamalarda olduğu görülmüştür. Bu farklılık Freundlich ve DR modellerinin matematiksel doğasından ve deneysel izotermelerin ilgililenen modele uyum katsayıları ( $R^2$ ) ile ilişkilidir. Adsorban yüzey heterojenliğinin ölçüsü  $\beta$  değerleri beklenildiği gibi  $0 < \beta < 1$  aralığında bulunmuştur; daha küçük  $\beta$  değeri daha homojen adsorban yüzeyini tanımlamaktadır.

Sonuç olarak, bentonitin saf haliyle adsorban amaçlı kullanımı, bu mineralin sulu ortamda koagülasyon/agregasyon nedenli pratik olarak mümkün değilken, bir kompozit yapısında kullanımı bu sınırlamaya çözüm oluşturmuştur. Oluşturulan PHEMA-B kompozitinde adsorban özellik taşımayan PHEMA (Chappard ve ark. 1996; Denizli ve ark 1997; Mabilleanu ve ark. 2005) bir konukçu (host) olarak konuk (guest) kil mineral taneciklerini sarmalayarak birbirinden izole etmekte, böylece B yapısının koagülasyon/agregasyon özelliklerini elemine etmektedir. Oluşan yapı, ilgilenilen metal iyonları için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bir nano-kompozit özellik göstermektedir.

Adsorpsiyon araştırmasından elde edilen veriler, bir adsorbannın adsorpsiyon açısından verimliliğinin bir diğer göstergesi olan boyutsuzluk analizi (Tan ve ark., 2007) açısından da değerlendirilmiş ( $R_L$  sabitleri) ve bulunan sonuçlar Çizelge 4.10'da sunulmuştur.

**Çizelge 4.10** PHEMA-B adsorbantı için  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının değişen başlangıç derişimlerinde hesaplanan boyutsuzluk analizi ( $R_L$  katsayısı) sonuçları

$C_0/ppm$	$UO_2^{2+}$	$Tb^{3+}$	$Th^{4+}$
100	0.881	0.790	0.745
250	0.748	0.600	0.539
500	0.597	0.429	0.369
750	0.497	0.333	0.280
1000	0.426	0.273	0.226
1250	0.372	0.231	0.189
1500	0.331	0.200	0.163
1750	0.298	0.177	0.143
2000	0.271	0.158	0.127

Bulunan değerlerin tümü  $0 < R_L < 1$  aralığında olup, tüm adsorbanların daha küçük  $R_L$  daha verimli adsorban olmak üzere ilgilenilen tüm iyonların adsorpsiyonu için elverişli/verimli nitelikte olduğunu göstermiştir.

Başlangıçta 100, 500 ve 1000 ppm derişimde  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  içeren hipotetik bir çözeltinin 1 L'sinden, bu iyonların %50, %90 ve %95 oranda geri kazanmak için gerekli adsorban kütleleri, adsorbanların adsorpsiyon için ekonomikliğini kıyaslamak amacıyla Langmuir parametreleri kullanılarak hesaplanmış (Doğan ve Alkan, 2003) ve Çizelge 4.11'de sunulmuştur.

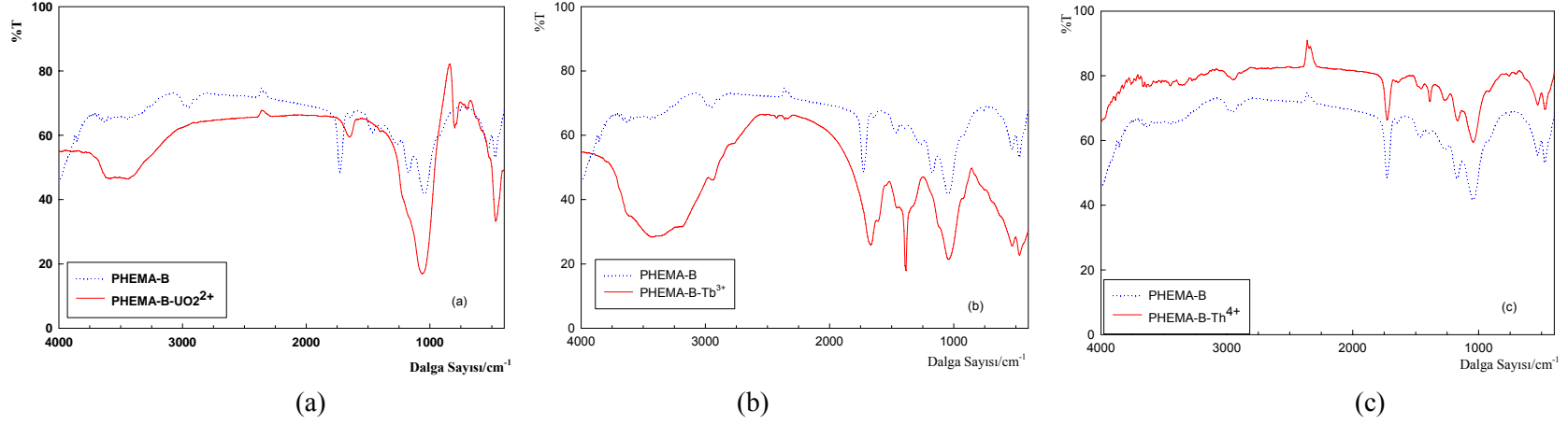


**Çizelge 4.11** 100, 500 ve 1000 ppm derişimlerdeki  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  içeren çözeltilerden %50, %90 ve %95 oranda iyon kazanımı için gerekli PHEMA-B kütleleri

Derişim/ppm	[m/V] g L <sup>-1</sup>								
	$UO_2^{2+}$			$Tb^{3+}$			$Th^{4+}$		
	%50	%90	%95	%50	%90	%95	%50	%90	%95
100	3.3	28	60	2.6	22	45	2.7	21	45
500	4.2	30	61	3.9	24	47	4.5	25	48
1000	5.2	32	63	5.4	27	50	6.7	29	52

Çizelgeden görüldüğü gibi, örneğin 100 ppm derişimi %50 oranda geri kazanım için gerekli kompozit kütleleri yaklaşık 3 g olup, eşdeğer B içeriği 1 g'dir. B'nin adsorban olarak kompozit bileşiminde kullanılma amacı önceki bölümlerde de değinildiği gibi, hem bu minerallerin etkin adsorpsiyon yüzeyini artırmak hem de adsorban olarak kullanım pratikliğini artırmaktır. Bu amaca ulaşıldığı ile ilgili kanıt çizelgede görülmektedir. Aşağıda, ilgili bölümde tartışıldığı gibi %50 geri kazanım için gerekli bu miktarlar, kompozitlerin tekrar kullanılabilirlik özelliği nedeniyle oldukça ekonomik olacaktır.

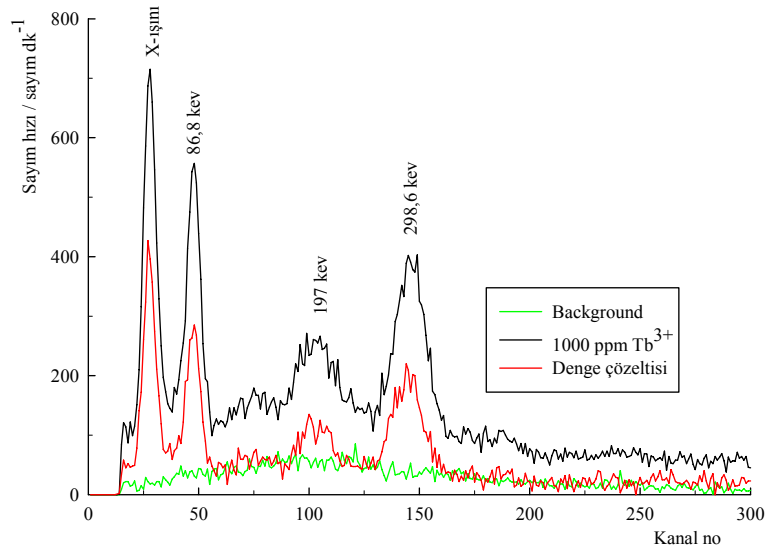
İyon adsorpsiyonunun bir kanıtı olarak, saf PHEMA-B ve 2000 ppm  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  çözeltisinden iyon adsorplamış PHEMA-B'nin FT-IR spektrumları Şekil 4.9 kıyaslanmıştır.



Şekil 4.9 PHEMA-B'ye UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (a) Tb<sup>3+</sup> (b) ve Th<sup>4+</sup> (c) adsorpsiyonu öncesi/sonrası elde edilen FT-IR spektrumları

Tüm FT-IR spektrumlarında ortak olarak görülen pik deformasyonları veya pik şiddetlerindeki değişimler iyon adsorpsiyonu ile ilgili kanıtlar olarak değerlendirilmiştir.  $\text{UO}_2^{2+}$  ve  $\text{Tb}^{3+}$  için elde edilen spektrumlar, iyon adsorplamış kompozitin tüm piklerinde şiddet artışı gösterirken (azalan absorpsiyon), bu durum  $\text{Th}^{4+}$  için tersi görünümdeydir.

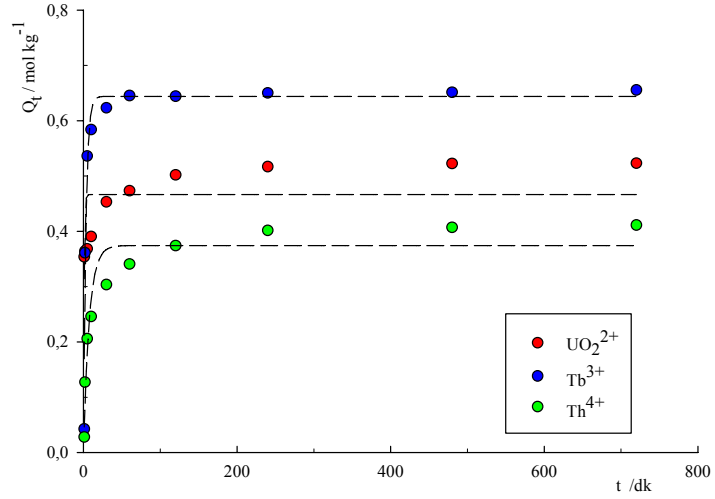
1000 ppm  $\text{Tb}^{3+}$  çözeltisi ve bu çözeltiden PHEMA-B üzerine adsorpsiyon sonrası elde edilen denge çözeltisindeki  $^{160}\text{Tb}$  aktiviteleri, doğal ortam (background) aktivitesi ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.10'da sunulmuştur. Standart ile denge çözeltisine ait aktiviteler farkı adsorpsiyonun gerçekleşmesi ile ilgili bir kanıttır.



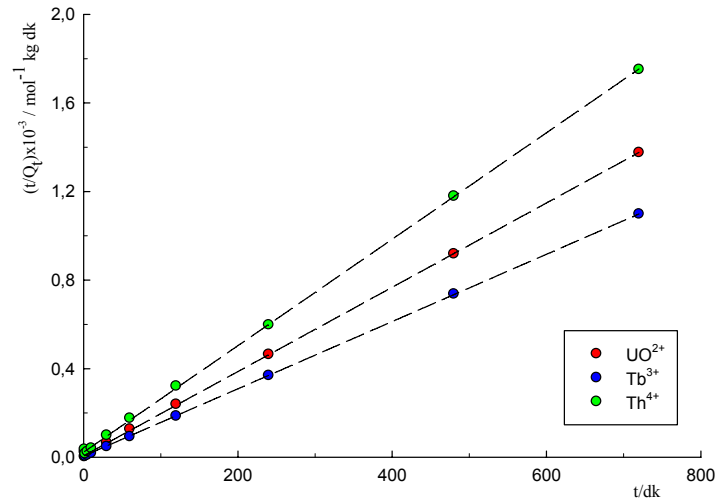
**Şekil 4.10** 1000 ppm  $\text{Tb}^{3+}$  çözeltisi, bu çözeltiden PHEMA-B üzerine adsorpsiyon sonrası elde edilen denge çözeltisindeki  $^{160}\text{Tb}$  ve doğal ortam (background) aktiviteleri

#### 4.3.3 Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi (Kinetik) Araştırması

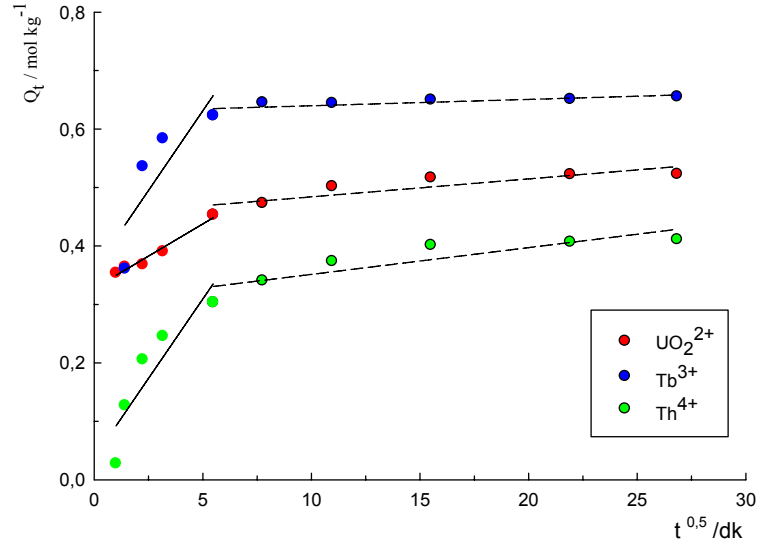
PHEMA-B'ye sabit sıcaklıkta (298 K), 1000 ppm derişimde  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  içeren çözeltiden iyon adsorpsiyonunun zamanla değişimi araştırmasında elde edilen verilerden türetilen t ve Q değerleri EK 5'de verilmiş. Bu verilerden yararlanılarak çizilen, yalancı birinci derece modeli için ' $Q_t-t$ ', yalancı ikinci derece modeli için ' $t/Q_t-t$ ', Weber-Morris parçacık içine difüzyon modeli ' $Q_t-t^{0.5}$ ' ve Boyd modeli için ' $Bt-t$ ' grafikleri ve bunların ilgili modellere uyumu Şekil 4.11-14'de, bunlardan türetilen kinetik parametreler ise Çizelge 4.12'de gösterilmiştir.



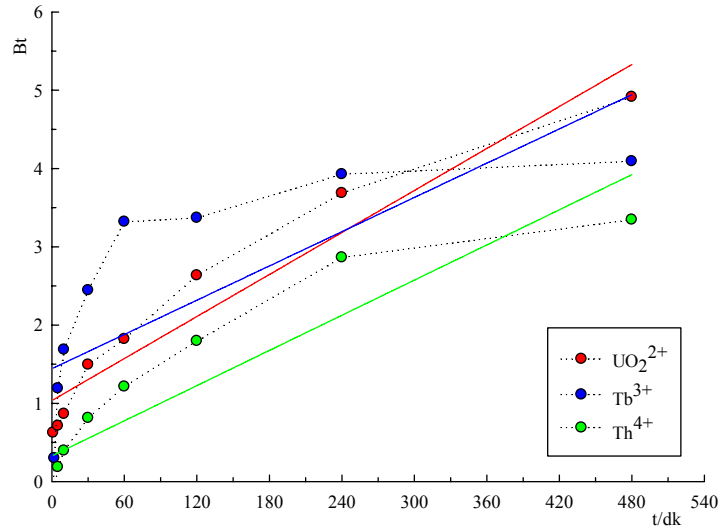
Şekil 4.11 PHEMA-B'ye  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modele uyumu



Şekil 4.12 PHEMA-B'ye  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uyumu



Şekil 4.13 PHEMA-B'ye  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  adsorpsiyonunun Weber-Morris parçacık içine difüzyon modeline uyumu



Şekil 4.14 PHEMA-B'ye  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  adsorpsiyonunun Boyd modeline uyumu ( $Bt_{\text{UO}_2} = 8.94 \times 10^{-3}t + 1.04$ ,  $r^2 = 0.930$ ;  $Bt_{\text{Tb}} = 7.29 \times 10^{-3}t + 1.44$ ,  $r^2 = 0.523$ ;  $Bt_{\text{Th}} = 7.49 \times 10^{-3}t + 0.33$ ,  $r^2 = 0.930$ ).

**Çizelge 4.12** PHEMA-B'ye  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  adsorpsiyonunun yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik ve parçacık içerisinde difüzyon (Weber-Morris) hız modellerine uyumundan türetilen parametreler

	Yalancı Birinci Derece						Yalancı İkinci Derece						Weber-Morris		Boyd Difüzyonu	
	$^1k_1 \times 10^2$	$^2Q_{M1}$	$^2Q_d$	$H_1$	$^3t_{1/2}$	$R^2$	$^1k_2$	$^2Q_{M2}$	$^2Q_d$	$^4H_2$	$^3t_{1/2}$	$R^2$	$^5k_f \times 10^3$	$R^2$	$^6D_f \times 10^6$	$R^2$
$\text{UO}_2^{2+}$	1.12	0.46	0.52	0.51	0.6	0.338*	0.57	0.53	0.52	0.16	3.3	0.999	3.1	0.775	2.5	0.930
$\text{Tb}^{3+}$	0.31	0.64	0.66	0.20	2.2	0.933	0.43	0.66	0.66	0.19	3.5	0.999	1.1	0.631	2.0	0.523
$\text{Th}^{4+}$	0.13	0.38	0.41	0.05	5.3	0.924	0.25	0.42	0.41	0.43	0.9	0.999	5.6	0.786	5.5	0.835

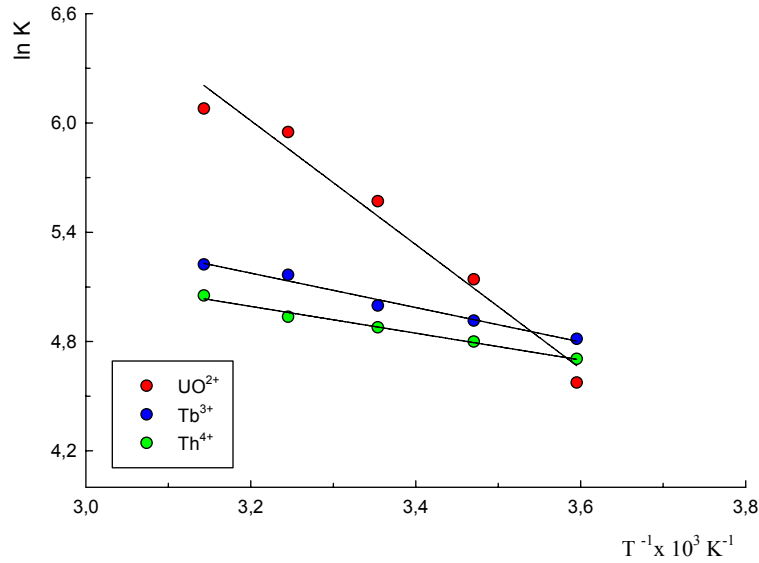
1.  $\text{mol}^{-1} \text{kg dk}^{-1}$ , 2.  $\text{mol kg}^{-1}$ , 3. dk, 4.  $\text{mol kg}^{-1} \text{dk}^{-1}$ , 5.  $\text{mol kg}^{-1} \text{dk}^{0.5}$ , 6.  $\text{cm}^2 \text{dk}^{-1}$ , \*İstatistiksel olarak anlamsız regresyon,  $p > 0.05$ .

Çizelgede verilen regresyon katsayıları ( $R^2$ ) incelediğinde, yalancı ikinci dereceden kinetikle ilgili değerlerin tümünün istatistiksel olarak anlamlı ( $p < 0.05$ )  $R^2 = 0.999$  olup, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci dereceden çok ikinci derece modele uyduğu görülür. Bu uyum deneysel olarak ulaşılan  $Q_{M2}$  ile modelden hesaplanan  $Q_d$  değerlerinin yaklaşık aynı değeri veriyor olması ile de sabittir. Daha önce P-HEMA türevleri ile yapılan adsorpsiyon kinetiği araştırmalarında da (Bayramoğlu. ve ark. 2007; Akgöl ve ark. 2005) açıklandığı gibi, katı faza adsorpsiyon araştırmalarının çoğu Ho ve McKay (1999) tarafından modellenen yalancı ikinci derece model ile açıklanmaktadır. Yalancı ikinci derece kinetik modelden türetilen adsorpsiyon başlangıç hızları (H) ve bunlardan hesaplanan yarılanma süreleri ( $t_{1/2}$ ), adsorpsiyonun tüm iyonlar için hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Weber-Morris modelinden hesaplanan parçacık içerisine difüzyon hızları tüm adsorbanlar için oldukça küçük değerlerde bulunmuştur. İkinci derece hız denklemine mükemmel uyum ve Weber-Morris modelinden iki doğrusal bileşen elde edilmesi (birincisi adsorban yüzeyine hızlı taşınım, ikincisi ise parçacık içine taşınım ilgili) adsorpsiyonun derişime bağlı, kimyasal olduğunu ve hız belirleyen basamağın iyon değişimi/kompleks oluşumu olduğunu göstermiştir (Smiciklas ve ark., 2006). İlgilenilen iyonlar için Boyd denkliği ile hesaplanan difüzyon katsayılarının oldukça küçük değerlerde olması da bunun kanıtı olarak gösterilebilir. Hem Weber-Morris hem de Boyd modellerinden  $T_h$  için bulunan sayısal değerlerin diğer iyonlardan büyük bulunmuş olması not etmeye değer bulunmuştur. Bu durum  $Th^{4+}$ 'nin en küçük iyonik yarıçapa sahip olması ile ilişkilendirilmiştir.

#### **4.3.4 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin (Termodinamik) Araştırılması**

PHEMA-B'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimini incelemek için deney verilerinden türetilen denge derişimleri ve bunlar için hesaplanan Q değerleri EK 6'da verilmiştir. Şekil 4.15'de, bulunan verilerden çizilen vantHoff ' $\ln K_d - 1/T$ ' grafiklerini göstermektedir. Deneysel verilerin vantHoff denkleminde uyumundan hesaplanan  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ve  $\Delta G$  değerleri ile uyum katsayıları Çizelge 4.13'de sunulmuştur. Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir parametre olan ve DR modelinden türetilen  $E_{DR}$  değerleri de tartışmaya uygunluğu açısından aynı çizelgede yer almıştır.



**Şekil 4.15** PHEMA-B'ye UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup> ve Th<sup>4+</sup> adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu

**Çizelge 4.13** PHEMA-B'ye UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup> ve Th<sup>4+</sup> adsorpsiyonu ile ilgili termodinamik parametreler

	vantHoff Modeli				D-R Modeli	
	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$-\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	*R <sup>2</sup>	E/kjmol <sup>-1</sup>	*R <sup>2</sup>
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	28.3	141	13.6	0.972	9.9	0.982
Tb <sup>3+</sup>	7.8	68	12.5	0.980	8.9	0.978
Th <sup>4+</sup>	6.1	61	12.1	0.986	13.2	0.991

- İstatistiksel olarak anlamlı korelasyon

Çizelge'deki entalpi değişim değerleri en yüksek değer UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> iyonları için olmak üzere adsorpsiyonun ısı alan (endotermik,  $\Delta H > 0$ ) süreç olarak tanımlanmaktadır. PHEMA-B'ye adsorplanan miktarının artan sıcaklıkla artması, araştırması yapılan iyonların adsorpsiyonun entalpi kontrollü olduğunu göstermiştir (Atun ve ark., 1998; Özyürek. ve ark. 2003). Entropi değişimi pozitif değerli,  $\Delta S > 0$ , adsorpsiyon serbest entalpi değişimi ( $\Delta G$ ) ile ilgili değerler ise beklenildiği gibi sürecin kendiliğinden olduğunu tanımlayan negatif değerli olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun iyonlara göre kendiliğinden olma derecesi UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> > Tb<sup>3+</sup> > Th<sup>4+</sup> sıralamasındadır.

Çizelgedeki DR modelinden bulunan serbest enerji ( $E_{DR}$ ) değerleri tüm iyonlar için, bir adsorpsiyon olayının fiziksel veya kimyasal nitelikte olmasını ayırmayan eşik değer olarak tanımlanan 8 kJ mol<sup>-1</sup> ( $E_{DR} < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ise fiziksel,  $E_{DR} > 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ise kimyasaldır, Krishna ve ark., 2000 ve Cestari ve ark., 2006)



değerinden büyük bulunması, adsorpsiyonunun tüm iyonlar için kimyasal olduğunu kanıtlamaktadır.

#### 4.3.5 Tekrar Kullanılabilirlik Araştırması

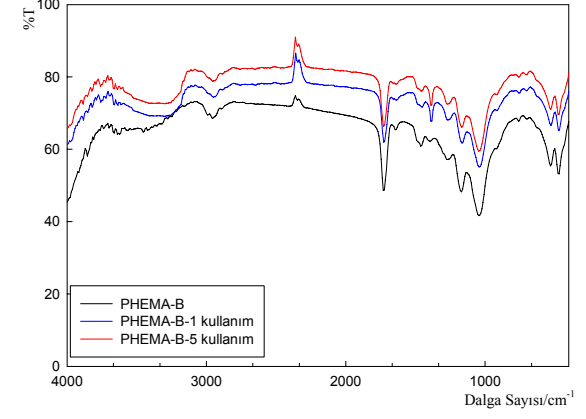
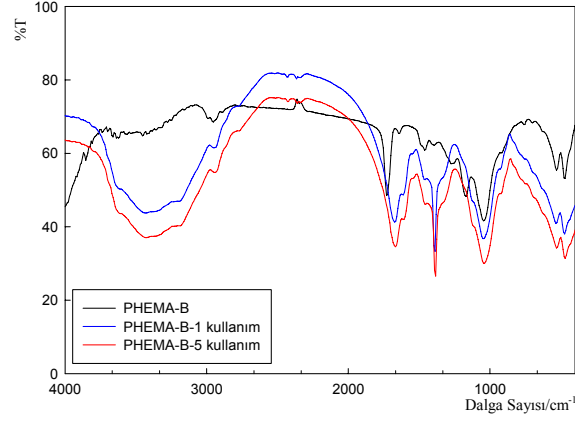
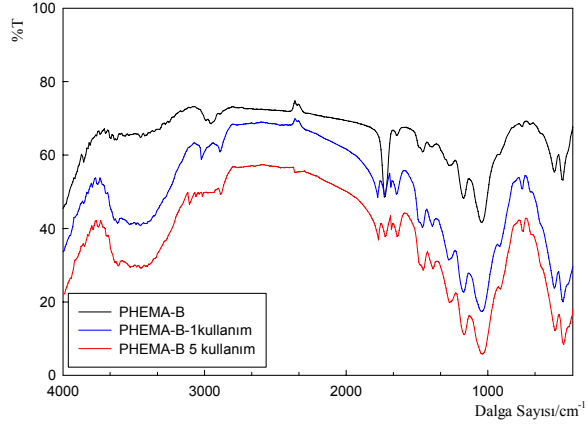
PHEMA-B'ye 1000 ppm derişimdeki  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  çözeltilerinden adsorpsiyonu ve bunun adsorbanın 5 ardıl kullanımı için tekrarlanabilirliği ile ilgili sonuçlar Çizelge 4.14'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.14** PHEMA-B'nin  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilirliği

Kullanım No	Adsorplanan miktar/%		
	$UO_2^{2+}$	$Tb^{3+}$	$Th^{4+}$
1	46.7	31.5	31.0
2	46.5 (100)*	30.7 (98)	30.0 (97)
3	46.4 (99)	30.0 (95)	27.9 (90)
4	45.7 (98)	28.7 (91)	27.3 (88)
5	45.3 (97)	27.4 (87)	25.3 (82)
Ort±SS	46.1±0.6 (98.5±0.6)	29.7±1.6 (92.8±2.4)	28.3±2.3 (89.33.1)

\* İlk kullanımdaki adsorpsiyonun %100 kabul edildiği duruma göre bağıl miktarlar

Tüm iyonlar için artan kullanım sayısı ile birlikte adsorplanan miktar azalıyor görünmesine karşın, ilk kullanım için elde edilen % adsorpsiyon değerleri ile bu kullanımı izleyen 4 ardıl kullanımın ortalaması ve standart sapması istatistiksel olarak değerlendirildiğinde aralarında anlamlı bir fark görülmemektedir ( $p<0.05$ ). Adsorpsiyondaki artan kullanım sayısı ile birlikte görülen azalma eğiliminin iki nedeni olabilir: 1. Kompozitteki aktif merkezlere tutunmuş iyonların tamamen geri kazanılamayıdır (kullanılan geri kazanım çözeltisi miktarının yetersiz kalması). 2. İlk kullanımdaki adsorpsiyon, B ve Z'de yer alan değişebilir katyonlar (Na, K vb.) ile yer değişimi üzerinden gerçekleşmiş ve bu merkezler HCl ile geri kazanım sürecinde protonlanmış, yüzeyin protona olan ilgisinin daha büyük olması sonucu iyon/proton değişimi azalmıştır. PHEMA-B'nin kullanım öncesi, 1 ve 5 kullanım sonrası FT-IR spektrumları (Şekil 4.16) piklerin yerleri değişmeksizin şiddetlerindeki değişimi (Th için azalan) göstermektedir. Bu durum, kompozitin asit aktivasyonunun etkisi olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.16 PHEMA-B'nin  $UO_2^{2+}$  (a),  $Tb^{3+}$  (b) ve  $Th^{4+}$  (c) adsorpsiyonu için kullanım öncesi, 1 ve 5 kullanım sonrası elde edilen FT-IR spektrumları

#### 4.3.6. Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisi

PHEMA-B'ye 1000 ppm  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  çözeltilerinden iyon adsorpsiyonunun ortam iyon şiddeti ( $0.01-0.30 \text{ molL}^{-1}$   $CaCl_2$  varlığında) ile değişimi sonuçları Çizelge 415'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.15** PHEMA-B'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  adsorpsiyonunun ortam iyonik şiddeti ile değişimi

$[CaCl_2]/ \text{mol L}^{-1}$	Adsorpsiyon /%		
	$UO_2^{2+}$	$Tb^{3+}$	$Th^{4+}$
0	46.7 (0.17)*	31.4 (0.19)*	30.7 (0.13)*
0.01	20.7	30.8	26.9
0.02	20.8	29.2	28.6
0.04	21.1	27.8	30.2
0.08	20.9	26.3	30.8
0.10	21.2	26.3	30.0
0.20	21.2	26.4	30.6
0.25	21.3	25.4	30.9
0.30	21.6	25.2	30.0
Ort±SS (n=8)	21.1±0.3(0.08)*	27.2±2.0 (0.16)*	29.8±1.4 (0.13)*

- Adsorplanan miktarların  $\text{mol kg}^{-1}$  olarak eşdeğeri

Çizelge  $UO_2^{2+}$  adsorpsiyonu için incelendiğinde,  $CaCl_2$  yokluğunda bulunan adsorplanan miktarın (%46.7), tüm iyonik şiddet değerlerinde yaklaşık aynı olmak üzere ( $21.1\pm 0.3$ ,  $n=8$ ) belirgin bir şekilde azaldığı görülür ( $p>0.05$ ). Bu durum,  $Ca^{2+}$  iyon yarıçapının  $UO_2^{2+}$  iyonunun yarıçapından daha küçük olması ( $Ca^{2+}$  için 100 pm ve için 180 pm, Greenwood ve Earnshaw, 1995) nedeniyle  $Ca^{2+}$  iyonlarının adsorban yüzeyine (kil tabakaları arasına)  $UO_2^{2+}$  iyonlarından daha kolay girmesi ve yüzeyle kompleks oluşturması ile açıklanabilir.

$Tb^{3+}$  için adsorplanan miktar (%31.4) ortam iyonik şiddetiyle birlikte az ancak anlamlı bir şekilde azalırken ( $\%27.2\pm 2.0$ ,  $n=8$ ,  $p>0.05$ ), adsorplanan  $Th^{4+}$  (%30.7) miktarı ortam iyonik şiddetinden etkilenmemiştir ( $\%29.8\pm 1.4$ ,  $n=8$ ,  $p<0.05$ ). Bu değişim de yine iyonik yarıçaplar ve iyon yükleri ile açıklanabilir: Her iki iyonun yarıçapı  $Ca^{2+}$  iyon yarıçapı (100 pm) ile yakın değerlerde olup ( $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  için sırasıyla 92 ve 94 pm, Greenwood ve Earnshaw, 1995),  $Ca^{2+}$  varlığı iyon yükünün de yakınlığı nedeniyle  $Tb^{3+}$  için rakip iyon olarak davranmakta ve adsorplanma miktarını az da olsa etkilemekte iken, yüksek iyon yüklü  $Th^{4+}$  bu

durumdan etkilenmemektedir. Sonuç olarak, PHEMA-B  $\text{Ca}^{2+}$  gibi +2 yüklü iyonlara adsorpsiyon ilgisi olan bir yapıda olup,  $\text{UO}_2^{2+}$  ve  $\text{Tb}^{3+}$  iyonları ile birlikte varlığında bu iyonların adsorpsiyonunu azaltıcı yönde etkilemektedir.  $\text{Th}^{4+}$  için gözlenen durum çarpıcıdır.

#### 4.3.7. $\text{UO}_2^{2+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ ve $\text{Th}^{4+}$ için Seçicilik Araştırması

PHEMA-B'nin, çalışılan iyonların eş derişim ( $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1350 ppm  $\text{UO}_2^{2+}$ , 795 ppm  $\text{Tb}^{3+}$  ve 1160 ppm  $\text{Th}^{4+}$ ) ve olası kombinasyonlarda buldukları ortamdaki adsorplama seçiciliği ile ilgili araştırma sonuçları Çizelge 4.16'da sunulmuştur.

**Çizelge 4.16** PHEMA-B'nin  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  için seçiciliği

İyon Kombinasyonları	Adsorpsiyon/%
$\text{UO}_2^{2+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ ve $\text{Th}^{4+}$	
$\text{UO}_2^{2+}$	25.5 (0.09)*
$\text{Tb}^{3+}$	19.9 (0.12)
$\text{Th}^{4+}$	23.7 (0.10)
$\text{UO}_2^{2+}$ ve $\text{Tb}^{3+}$	
$\text{UO}_2^{2+}$	39.8 (0.13)
$\text{Tb}^{3+}$	21.0 (0.12)
$\text{UO}_2^{2+}$ ve $\text{Th}^{4+}$	
$\text{UO}_2^{2+}$	43.3 (0.16)
$\text{Th}^{4+}$	16.7 (0.07)
$\text{Tb}^{3+}$ ve $\text{Th}^{4+}$	
$\text{Tb}^{3+}$	35.2 (0.21)
$\text{Th}^{4+}$	29.7 (0.13)

\* Adsorplanan miktarların  $\text{mol kg}^{-1}$  olarak eşdeğeri

Çizelge, PHEMA-B'nin  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonunun bulunduğu tüm kombinasyonlarda bu iyonla daha çok ilgi duyduğunu göstermektedir. Bu durum iyon şiddet etkisinde gözlenen  $\text{UO}_2^{2+}$  adsorpsiyonunun  $\text{Ca}^{2+}$  varlığından etkilenmesini doğrular niteliktedir.  $\text{UO}_2^{2+}$  adsorpsiyonuna olan ilgi,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  ile ilgili veriler ile birlikte değerlendirildiğinde PHEMA-B'nin iyon seçiciliğinin artan iyon yükü ile azalan bir şekilde  $\text{UO}_2^{2+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Th}^{4+}$  sıralamasında olduğu görülür.

#### 4.3.8. Deniz suyundan Adsorpsiyon Araştırması

PHEMA-B'ye deniz suyunun farklı derişimlerde  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  içerdği ortamlardan iyon adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar Çizelge 4.17'de verilmiştir.

**Çizelge 4.17** PHEMA-B'ye değişen derişimlerde  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  içeren deniz suyundan adsorpsiyon

Derişim/ppm	%Adsorpsiyon		
	$UO_2^{2+}$	$Tb^{3+}$	$Th^{4+}$
1	<sup>1</sup> -	84.0 ( $4.5 \times 10^{-4}$ )	-
10	-	69.0 (0.01)	-
25	$40.5 (3.7 \times 10^{-3})^2$	$66.7 (3.9 \times 10^{-3})$	$15.8 (1.7 \times 10^{-3})$
50	$23.1 (4.3 \times 10^{-3})$	$64.6 (0.02)$	$50.9 (5.5 \times 10^{-3})$
75	$15.0 (4.2 \times 10^{-3})$	$60.5 (0.03)$	$53.0 (0.02)$
100	$11.5 (4.3 \times 10^{-3})$	$44.4 (0.03)$	$59.1 (0.02)$
100	$0.05^3$	0.03	0.02

1. 1-10 ppm derişimler spektrofotometrik yöntemle saptanan  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonları için ölçüm limitlerinin altında olduğundan çalışılmamıştır, 2. Adsorplanan miktarların  $mol\ kg^{-1}$  olarak eşdeğeri, 3. 100 ppm ilgili iyonun saf sudaki çözeltisinden adsorplanan miktar,  $mol\ kg^{-1}$

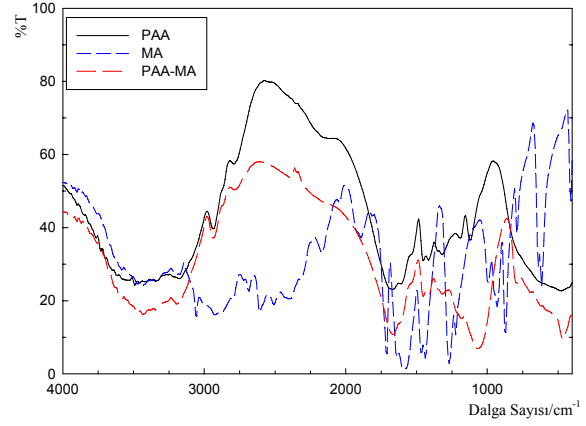
pH değeri 6.8 olarak ölçülen deniz suyundan adsorplanan  $UO_2^{2+}$  miktarı artan derişimle birlikte bağlı olarak azalırken adsorplanan mutlak miktar sabit kalmaktadır. Bu durum, PHEMA-B'nin,  $UO_2^{2+}$  için iyonik şiddet etkisi araştırmasında da gözleendiği gibi deniz suyu ortamında bulunan diğer iyonlar nedeni ile seçici olamadığını göstermektedir.  $Tb^{3+}$  için bulunan bağlı sonuçlar artan derişimle azalma eğiliminde iken mutlak sonuçlar adsorpsiyonun arttığını kanıtlamaktadır.  $Th^{4+}$  adsorpsiyonu ise hem bağlı hem de mutlak olarak artmaktadır. Sonuç olarak, deniz suyundan adsorpsiyon ile ilgili sonuçlar iyonik şiddet etkisi ile ilgili sonuçları doğrular niteliktedir; PHEMA-B deniz suyu ortamından bulunan +3 ve +4 değerlikli iyonlar için seçici davranış gösterebilir. Nitekim,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının saf sudan adsorplanan miktarları ile deniz suyundan adsorladıkları miktarlar aynı bulunmuştur.

#### **4.4 B, Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'nin Yapısal Karakterizasyonu**

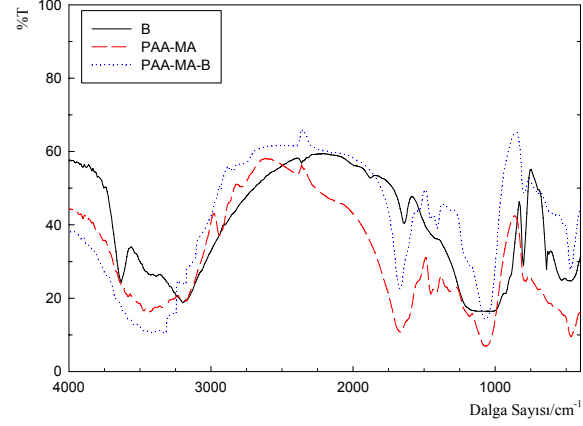
Bu bölümde; B, Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'nin yapıları ve yüzey modifikasyonlarının tanımlanmasında kullanılan FT-IR ve XRD spektrumları ile SEM görüntüleri, BET yüzey alanları ve gözenek boyutları, TGA eğrileri, sıfır yük noktası ve şişme değerleri karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır.

##### **4.4.1 FTIR Analizleri**

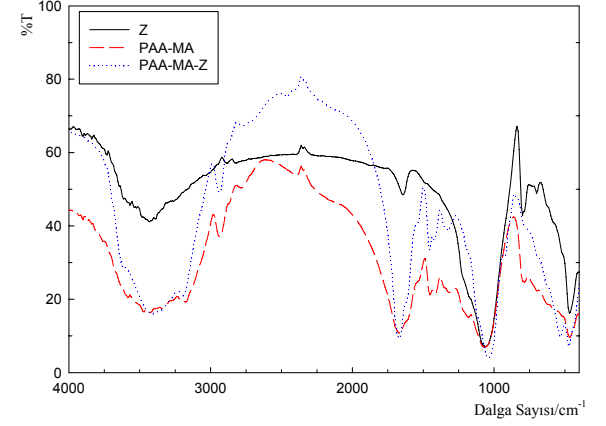
PAA, MA ve PAA-MA; PAA-MA ve PAA-MA-B ve Z, PAA-MA ve PAA-MA-Z'ye ait spektrumlar Şekil 4.17'de karşılaştırılmış, kompozit bileşenlerinden B, Z, PAA, MA ve PAA-MA için kaynakçadan derlenen karakteristik dalga sayıları Çizelge 4.18'de sunulmuştur.



(a)



(b)



(c)

**Şekil 4.17** PAA, MA ve PAA-MA (a); B, PAA-MA ve PAA-MA-B (b) ve Z, PAA-MA ve PAA-MA-Z (c) yapılarının karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

**Çizelge 4.18** Bentonit, Zeolit, PAA, MA ve PAA-MA için kaynakçalardan derlenen karakteristik FT-IR titreşimleri

<b>Bentonit</b>	<b>Değerlendirme</b>	<b>Zeolit</b>	<b>Değerlendirme</b>	<b>PAA</b>	<b>Değerlendirme</b>
3631	Oktahedral katyona bağlı, yapısal OH gruplarının gerilme titreşimi (silanol O-H gerilmesi)	3569-3600	$\equiv\text{Al-OH-Si}$ 'deki köprüleyici OH grupları (moleküler arası H bağına neden olan OH grupları)	3492-3185	-CONH <sub>2</sub> grubundaki asimetrik ve simetrik N-H gerilme titreşimi
3200-3462	Silikat yüzeyinde adsorplanan su moleküllerinin HO-H gerilme bandı	3425	Monomerik H bağları	2938	CH <sub>2</sub> gruplarındaki C-H gerilmeleri
1638	HO-H bükülme titreşimi	3230	Polimerik H bağları	1669	-CONH <sub>2</sub> grubundaki C=O gerilmesi
1065-1123	Tetrahedral kafesteki Si-O gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklanan kompleks ve en şiddetli band	2400 ve 2285	Kalsit ve dolamitten kaynaklanan titreşim	1608	-CONH <sub>2</sub> grubundaki NH <sub>2</sub> bükülmesi
915	AlAlOH bükülme titreşimi	1646	Yüzeye tutunmuş su moleküllerinin H-O-H bükülmesi	1620	C=C titreşimi
885	AlFeOH bükülme titreşimi	1215 ve 1062	Eksternal tetrahedral asimetrik gerilmeler ( $\leftarrow\text{TO}\rightarrow\leftarrow\text{O}$ )	1454 ve 1455	CH <sub>2</sub> bükülme titreşimi
800	Örneğe karışan kuartzı doğrulayan keskin pik	800	Si-O-Si köprüsünün titreşimi	1323	Zincirdeki C-C gerilme bandı
623	Tabakalar arası Al-O ve Si-O bağ titreşimi	700	Al-O-Si gerilimi (kalsit için karakteristik)	500-1300	CH bükülme titreşimi
531	Al-O-Si bükülme titreşimi	623,590 ve 523	Serbest tetrahedral grup TO <sub>4</sub> simetrik gerilimi, O-T-O bükülmesi ve gözenek açan titreşim		
469	Si-O-Si bükülme titreşimi	469	Kafesteki T-O bükülme titreşimi		
<b>MA</b>		<b>PAA-MA</b>			
3200-3500	COOH grubu titreşimini	3200-3500	Çatallaşmış bant -NH <sub>2</sub> grubunu, yayvanlık ise -COOH grubunu verir		
1650	Karboksil ve amid grubundaki C=O titreşimini	2850-2950	C-H bağ titreşimi		
1384	C=O titreşimi	1650	Karboksil ve amid grubundaki C=O titreşimi		
1700	C=O titreşimi	1450-1500	CH <sub>2</sub> titreşimi		
		1000-1200	C-N titreşimi		

(Saraydın, 1992; Zhao ve ark., 2008; Ghanshyam ve Chauhan, 2007; Haiqing ve ark., 2007; Samia, 2006; Saraydın ve ark., 2002; Kaşgöz, 2005; Suda ve ark., 2002; Kaşgöz, ve ark., 2008; Madejova ve ark., 1998, 1999, 2002; Calarge ve ark., 2003; Tao, 2006; Anirudhan ve ark., 2008; Eren ve ark., 2008; Zhao ve ark., 2008, Pedram ve ark., 2002; Moharram ve ark., 2002; Rajendran ve ark., 1997; Mu ve ark., 2004; Mishra ve ark., 2006; Mukherjee ve Mukherjee, 2006; Bai ve ark., 2007; Anirudhan ve ark., 2008; Guisnet ve ark., 1997; Mozgawa, 2000; Doula ve ark., 2003; Perraki ve ark., 2004; Castaldi ve ark., 2005; Korkuna, ve ark., 2006; Doula, 2007; Argun, 2008; Huang ve ark., 2008; Fuentes ve ark., 2008; Mozgawa ve ark., 2008).

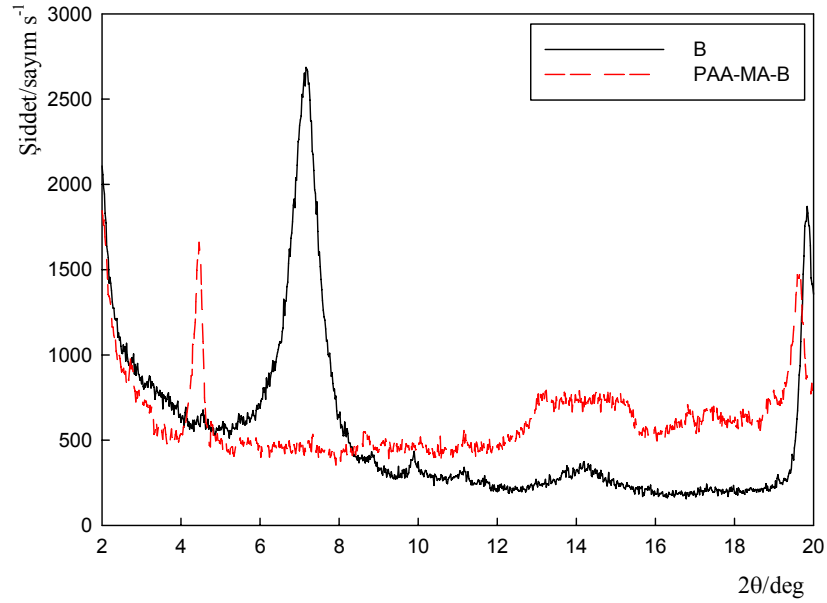


PAA-MA ve bileşenlerinin karşılaştırıldığı spektrumlarda (Şekil 4.17-(a)) görülen 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$  çatal bant  $-\text{NH}_2$  grubunu, bandın yayvan olması ise  $-\text{COOH}$  grubunu belirtir. PAA spektrumundaki bu bant  $-\text{COOH}$  içeren MA'nın yapıya girmesi ile büyümektedir. PAA-MA'daki 1636  $\text{cm}^{-1}$  (N-H) piki PAA, 1384  $\text{cm}^{-1}$  ve 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) pikleri MA'dan gelen gerilimlerle ilgilidir. 2850-2950  $\text{cm}^{-1}$  (C-H) ve 1650  $\text{cm}^{-1}$  (karboksil ve amid grubundaki  $=\text{C}=\text{O}$ ) gerilimlerindeki değişimler MA'nın PAA yapısına katıldığına diğer kanıtlardır. 1450-1500  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $\text{CH}_2$  ve 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen C-N gerilimlerini göstermektedir; bu bantlar ve MA'da yüksek şiddette gözlenen C-H gerilimleri ile ilgili 2800-2900  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki titreşimlerin birlikte değerlendirilmesi sonucu polimerleşmenin akrilamid ve maleik asitin C=C'si üzerinden yürüdüğü,  $\text{NH}_2$  üzerinden bir polimerleşme olmadığı söylenebilir; amid üzerinden polimerleşme durumunda 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$  (-NH gerilimi) bantta küçülme ve keskinlik gözlenmesi gerekirdi (Özden, T.,1988; Suda, K., ve ark., 2002; Saraydın. D., ve ark., 2002, Samia, E.A., 2006, Kaşgöz, H., 2005, Kaşgöz, H., ve ark, 2008; Haiqing, L., ve ark., 2007).

B, PAA-MA ve PAA-MA-B, Z, PAA-MA ve PAA-MA-Z yapılarına ait spektrumlar ve kaynakçalardan özetlenen çizelge birlikte değerlendirildiğinde; B, Z, PAA-MA için verilen tüm karakteristik bantların şiddetleri değişik olmakla birlikte maksimumlarında her hangi bir kayma olmaksızın kompozit spektrumlarında da yer aldığı görülür. Bu gözlem, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z yapılarının polimer-mineral hibritleri olmadığını, kendi bileşenlerine ait özellikleri taşıyan kompozit yapılar olduğunu kanıtlar niteliktedir.

#### 4.4.2 XRD Analizleri

B ve PAA-MA-B'ye ait  $2\theta=2-20^\circ$  aralığında alınan XRD spektrumları Şekil 4.18'de, bu spektrumlarda gözlenen 'B' ile ilgili karakteristik yansımalar ile ilgili veriler ise Çizelge 4.19'da sunulmuştur. Spektrumda gözlenen PAA-MA-B ile ilgili zemin değerin (background) şiddetindeki B'ye göre artış göstermesi, B yapısına katılan PAA-MA-B'nin amorf yapısı nedenlidir.



Şekil 4.18 B ve PAA-MA-B'nin XRD spektrumları

Çizelge 4.19 B ve PAA-MA-B'nin XRD spektrumlarında gözlenen karakteristik yansımalar

B			PAA-MA-B		
$2\theta/^\circ$	Bağıl Şid./%	FWHM/ $^\circ$	$2\theta/^\circ$	Bağıl Şid./%	FWHM/ $^\circ$
7.13 <sub>001</sub>	100	0.837	6.15 <sub>001</sub>	100	0.716
19.94 <sub>002</sub>	68	0.711	19.82 <sub>002</sub>	52	0.607

Çizelge 4.19'da verilen, B'ye ait  $2\theta=7.13^\circ$  ve  $2\theta=19.94^\circ$ 'deki pikler B'nin [Montmorilonit;  $\text{Na}_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] sırasıyla  $d_{001}$  ve  $d_{002}$  yüzeyleri ile ilgili yansımaları tanımlamaktadır (Magana ve Ark., 2008). Tabakalar arası uzaklık hesaplamalarında referans olarak seçilen  $d_{001}$  yansımada B ve PAA-MA-B için Bragg denklemi ile hesaplanan değerler ile her iki yansıma için Debye-Scherer denkleminde hesaplanan kristal boyutları Çizelge 4.20'de sunulmuştur. Çizelge, B ve PAA-MA-B için bulunan tabakalar arası uzaklık ve kristal boyutları arasındaki farkları ' $\Delta[(\text{PAA-MA-B})-\text{B}]$ ' olarak göstermektedir.

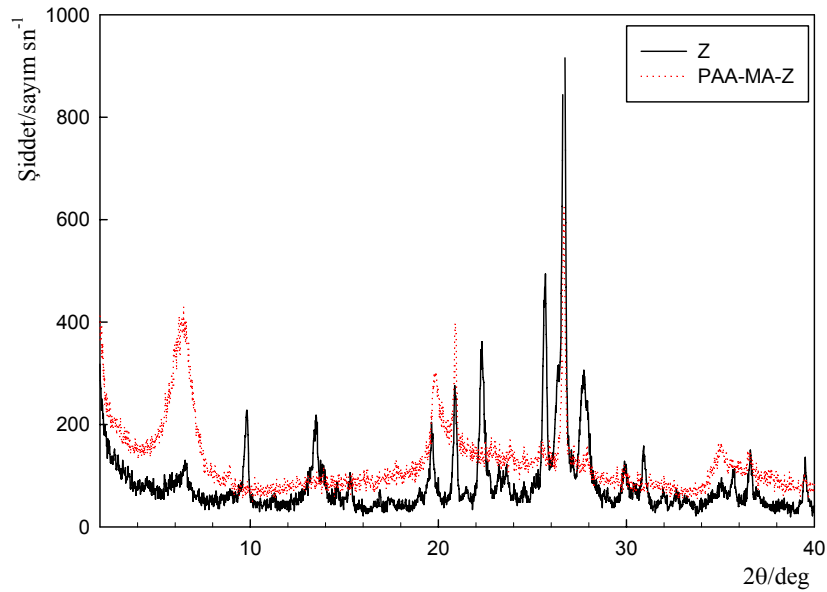
Çizelge 4.20 Bragg ve Debye-Scherer deneklikleri kullanılarak hesaplanan tabakalar arası uzaklık ve kristal boyutları

Bragg; $d_{hkl}/\text{nm}$			Debye-Scherer; $d_{hkl}/\text{nm}$		
B	PAA-MA-B	$\Delta^*$	B	PAA-MA-B	$\Delta^*$
12.4 <sub>001</sub>	14.4 <sub>001</sub>	2.0	95 <sub>001</sub>	111 <sub>001</sub>	16
			114 <sub>002</sub>	133 <sub>002</sub>	19
*Ort. $\pm$ SH			*105 $\pm$ 9.5	122 $\pm$ 11	18 $\pm$ 1.5

$\Delta^* = \Delta[(\text{PAA-MA-B})-\text{B}]$

Çizelge, B'ye ait  $d_{001}$  düzlemleri arasındaki 12.4 nm'lik uzaklığın yapıya PAA-MA katılımıyla 14.4 nm değerine artarak 2 nm'lik bir açılmayı göstermektedir. Bulunan sonucun, 1-10 nm aralığında bir kanıt sunuyor olması, B'nin bir kompozit adsorban olarak işlevselliğinin 'nano' ölçekteki değişimler ile ilgili olduğunu göstermekte olup, yapının bir nano-kompozit olarak sınıflandırılabilirliğini kanıtlamaktadır (Alexandre ve Dubois, 2000). B ve PAA-MA-B yapılarının  $d_{001}$  ve  $d_{002}$  yansıma açılarından hesaplanan ortalama kristal boyutları, sırasıyla  $105\pm 9.5$  ve  $122\pm 11$  nm olup, PAA-MA-B içindeki 'B' kristal boyutunun ortalama  $18\pm 1.5$  nm büyüdüğünü kanıtlamaktadır. Bu durum, tabakalar arası açılmanın bir sonucu olarak değerlendirilmiştir.

Zeolit ve PAA-MA-Z ile ilgili XRD spektrumları ve bu spektrumlarda gözlenen karakteristik yansımalar ile ilgili veriler Şekil 4.19 ve Çizelge 4.21'de kıyaslanmış, Debye-Scherrer denkliği kullanılarak hesaplanan kristal boyutları Çizelge 4.22'de sunulmuştur.



Şekil 4.19 Z ve PAA-MA-Z'nin XRD spektrumları

**Çizelge 4.21** Z ve PAA-MA-Z'nin XRD spektrumlarında gözlenen karakteristik yansımalar (Z için bağıl şiddeti %10 altında olan pikler değerlendirilmemiştir)

Z				PAA-MA-Z		
Pik no	$2\theta_{hkl}/^\circ$	Bağıl Şid./%	FWHM/ $^\circ$	$2\theta_{hkl}/^\circ$	Bağıl Şid./%	FWHM/ $^\circ$
1	6,50	10	0.332	6.58	46	1.880
2	9.78 <sub>020</sub>	14	0.239	8.88	-	-
3	13.46	13	0.277	13.34	-	-
4	19.65	11	0.213	19.85	34	0.440
5	20.88	18	0.194	20.89	51	0.167
6	22.31 <sub>004</sub>	24	0.274	22.52	-	-
7	25.65	34	0.226	25.62	7	0.120
8	26.36	19	0.338	26.36	7	0.080
9	26.66	100	0.173	26.65	100	0.182
10	27.74	17	0.487	27.89	8	0.107

**Çizelge 4.22** Debye-Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan Z ve PAA-MA-Z kristal boyutları ( $d_{hkl}/nm$ ) ve farkları

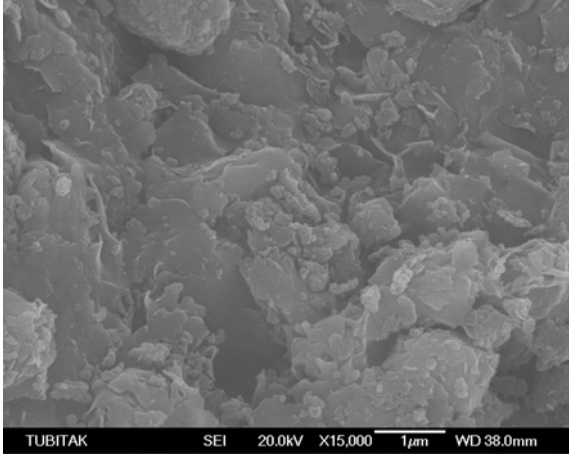
Pik no	Z	PAA-MA-Z	$\Delta[(PAA-MA-Z)-Z]$
1	240	42	-198
2	334 <sub>020</sub>	-	-
3	288	-	-
4	379	183	-196
5	417	484	67
6	295 <sub>004</sub>	-	-
7	360	679	319
8	242	1020	778
9	472	448	-24
10	168	765	597

$Na_{1.84}K_{1.76}Mg_{0.2}Ca_{1.24}(H_2O)_{21.36} \cdot (Si_{29.84}Al_{6.16}O_{72})$  genel formülüne sahip saf 'Z' minerali ve (klinoptilolit) bu mineralin kompozit bileşimindeki yapıları ile ilgili karakteristik yansıma açıları (Mozgawa, 2000; Treacy ve Higgins, 1996; Korkuna ve ark., 2006; Doula, 2007) kıyaslandığında, saf Z'de gözlenen çok sayıdaki yansımaların kompozit spektrumunda kaybolduğu görülür. Bununla ilgili en somut kanıt  $d_{020}$  ve  $d_{004}$  düzlemleri ile ilgili yansımalarıdır. FT-IR ile ilgili gözlemler kimyasal bir etkenin varlığını göstermediğinden, düzlemlerdeki kayma ve bozulmalar 'Z' içinde gerçekleşen polimerleşme veya kompozitin öğütülmesi sürecindeki fiziksel kuvvetler ile açıklanabilir. Polimerleşme etkeninin yüksek

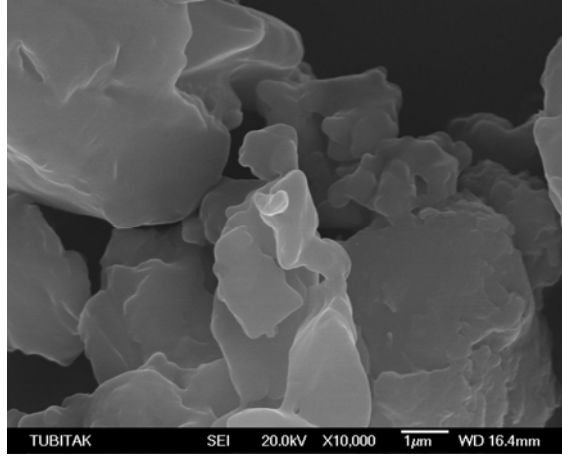
şiddette kuvvet uygulayamayacağı düşünül­dü­ğünde birinci etken daha az olasıdır. Ö­ğütmenin yapısal de­ğişim etkisinin göz­lendi­ği 2/3 oranda 'Z' içeren PAA-MA-Z ile ilgili bu durum ile yapısal de­ğişimin göz­lenmedi­ği 1/3 oranda Z içeren PAA-Z bir araştırmının (Baybaş, 2009) sonucu kıyaslandığında, PAA-MA-Z'nin yüksek oranda Z içermesi ö­ğütme sürecinin katkısını artırmıştır kanısına varılabilir. Nitekim, Debye-Schrer denkliğinden yararlanarak her bir yansıma açısı için hesaplanan kristal boyutları (Çizelge 4.22) PAA-MA-Z içindeki Z'nin bazı düzlemler boyunca büyüdü­ğünü bazıları için ise küçüldü­ğünü göstermektedir. Adsorabanın 'Z' olması durumunda, kristal boyutundaki küçülmeler sonucu etkin yüzey alanı artacağından adsorpsiyon kapasitesinde artış, tersi durumda ise azalma beklenmektedir. PAA-MA-Z bünyesindeki Z kristal boyutlarının 100 nm'den büyük olması nedeniyle elde edilen kompozit Alexandre ve Dubois (2000) sınıflandırmasına göre faz farklı mikro kompozit olarak değerlendirilmiştir.

#### **4.4.3 Kompozit ve Bileşenlerinin SEM Görüntüleri**

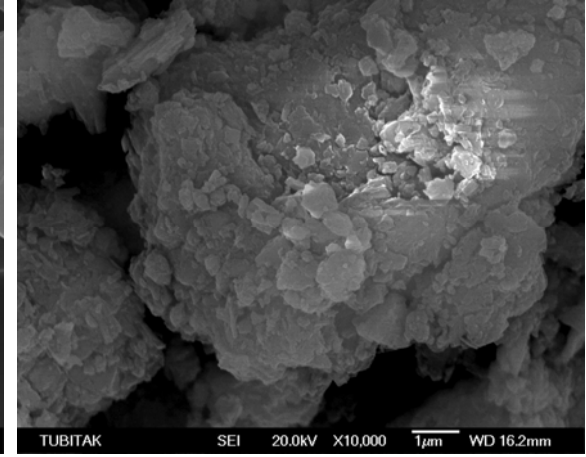
PAA-MA-B ve PAA-MA-Z kompozitlerinin ve bu yapıların bileşenlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.20 ve 4.21'de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



(a)

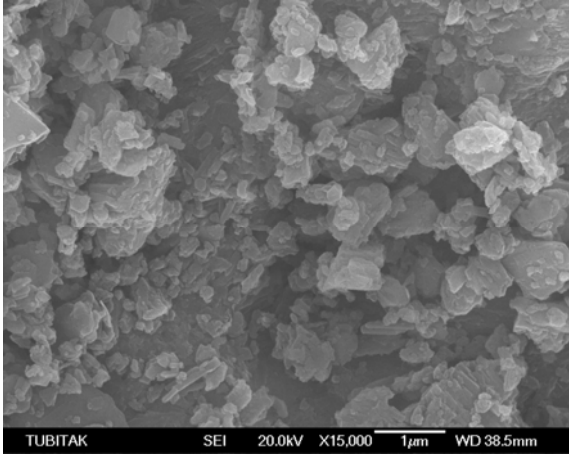


(b)

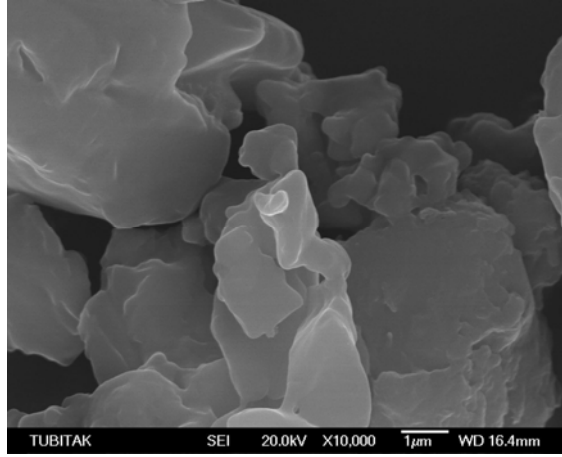


(c)

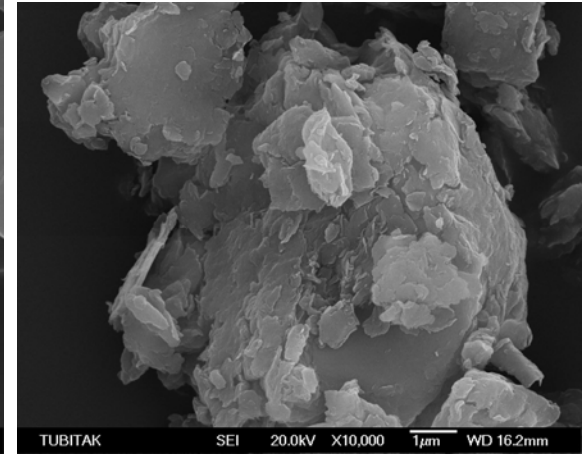
Şekil 4.20 B (a), PAA-MA (b) ve PAA-MA-B (c) ile ilgili SEM görüntüleri



(a)



(b)



(c)

**Şekil 4.21** Z (a), PAA-MA (b) ve PAA-MA-Z (c) ile ilgili SEM görüntüleri

Şekil 4.20, tabakalı ve blok görünümlü mineral olan B (a) yapısına amorf görünümlü PAA-MA (b) girmesiyle oluşan PAA-MA-B'nin (c) polimerle kaplanmış B görünümüyle bileşenlerinden tamamen farklı bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Küçük boyutlu granüller halindeki Z ise, PAA-MA ile birleştiğinde amorf/blok görünümlü PAA-MA-Z'ye dönüşmüştür (Şekil 4.21 a-c).

#### 4.4.4 BET Yüzey Alanları ve Gözeneklilik (Porozite)

Kompozitler ve mineral bileşimlerinin BET yüzey alanları ve gözeneklilikleri ile ilgili sonuçları Çizelge 4.23'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.23** Adsorbanlar ve mineral bileşimlerine ait BET yüzey alanları ve gözeneklilik değerleri

	<u>BET/m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup></u>	<u>Gözenek hacmi/cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup></u>	<u>Gözenek yarıçapı/nm</u>
PAA-MA	1.8	0.015	1.44
B	33.4	0.178	0.44
PAA-MA-B	5.9	0.078	0.48
Z	10.4	0.071	0.44
PAA-MA-Z	4.6	0.038	0.53

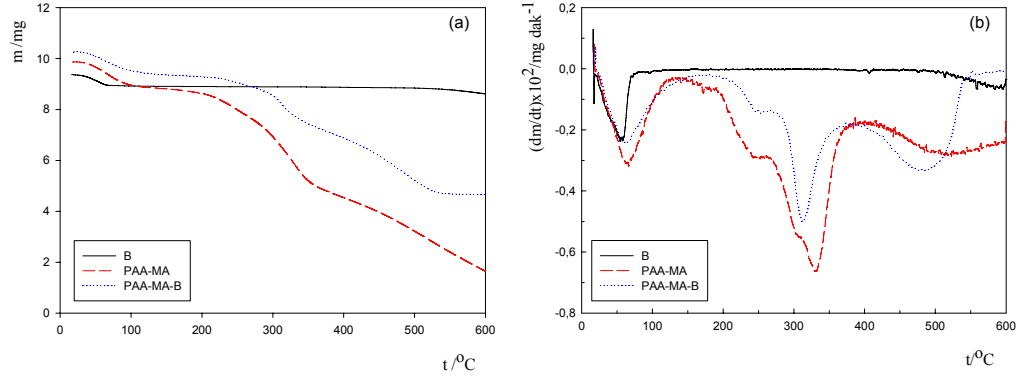
Çizelge incelendiğinde, PAA-MA yüzey alanı ve gözenek hacminin B ve Z'ye göre oldukça küçük, gözenek yarıçapının ise B ve Z'den büyük olduğu görülür. PAA-MA-B ve PAA-MA-Z için bulunan yüzey alan değerleri, yapılarındaki konukçu (host) B ve Z'ye göre düşük olmasına karşın adsorban olarak işlevselleştirilmesi düşünülen PAA-MA'dan (konuk/guest) oldukça büyük değerlerdedir. Bu durum, PAA-MA'nın B ve Z tabakaları arasına/yüzeylerine yayıldığını ve bunun sonucu olarak PAA-MA açısından daha geniş bir adsorpsiyon yüzeyi sağlandığının kanıtı olarak düşünülebilir. Kompozit olarak kullanım, gözenekleri büyük ancak gözenek hacmi küçük PAA-MA'ya büyük gözenek hacmi ve küçük gözeneklilik kazandırmakta olup yine adsorpsiyon için olumlu bir değişim sağlamaktadır.

#### 4.4.5 TGA Analizleri

Araştırma kapsamında yer alan kompozitler ve bunların bileşenlerine ait termogram (TGA) ve diferansiyel termogramlar (DTG) B, Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z için Şekil 4.22-23'de, bunlardan türetilen sıcaklıkla %



kütle kaybı değişimi ve maksimum kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri (DTG’de gözlenen pik minimumları) ise Çizelge 4.24-25 ile Çizelge 4.26-27’de sunulmuştur.



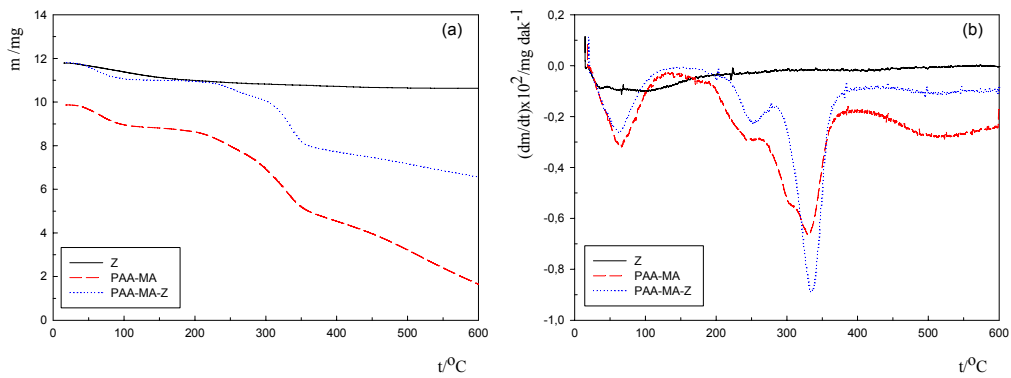
Şekil 4.22 B, PAA-MA ve PAA-MA-B için TG (a) ve DTG (b) grafikleri

Çizelge 4.24 B, PAA-MA ve PAA-MA-B’nin belirli sıcaklık aralıklarındaki % kütle kayıpları

Materyal	25-100 <sup>0</sup> C	100-200 <sup>0</sup> C	200-400 <sup>0</sup> C	400-600 <sup>0</sup> C	25-600 <sup>0</sup> C
B	4.6	0.2	0.3	2.7	7.8
PAA-MA	9.2	3.3	41.5	29.2	83.3
PAA-MA-B	7.1	2.5	23.5	21.6	54.6

Çizelge 4.25 B, PAA-MA ve PAA-MA-B’nin maksimum kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri

Materyal	DTG pikleri /°C
B	54
PAA-MA	326
PAA-MA-B	312



Şekil 4.23 Z, PAA-MA ve PAA-MA-Z için TG (a) ve DTG (b) grafikleri

**Çizelge 4.26** Z, PAA-MA ve PAA-MA-Z'nin belirli sıcaklık aralıklarındaki % kütle kayıpları

Materyal	25-100 <sup>0</sup> C	100-200 <sup>0</sup> C	200-400 <sup>0</sup> C	400-600 <sup>0</sup> C	25-600 <sup>0</sup> C
Z	3.3	3.3	2.3	0.8	9.7
PAA-MA	9.2	3.3	41.5	29.2	83.3
PAA-MA-Z	6.3	1.0	27.3	9.7	44.3

**Çizelge 4.27** Z, PAA-MA ve PAA-MA-Z'nin maksimum kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri

Materyal	DTG pikleri / <sup>0</sup> C
Z	94
PAA-MA	326
PAA-MA-Z	334

Bu araştırmada B için bulunan değerler Eren ve Afşin (2008) tarafından açıklandığı gibi 25-100 <sup>0</sup>C görülen % 4.57 değerindeki kayıp yapıdaki nem ve tabakalar arasındaki suyun uzaklaşması, 400-600<sup>0</sup>C % 2.75 olarak görülen kayıp ise yapısal –OH gruplarındaki bozunmalar ile ilgilidir. Maksimum kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık yaklaşık 55<sup>0</sup>C olarak gözlenmiştir. 25-600<sup>0</sup>C aralığındaki toplam kütle kaybı %7.8'dir.

Zeolit/silikat mineralleri ilgili TG yorumlarda iki türde su uzaklaşması nedenli kütle kaybı belirtilmektedir; bunlar yapılardaki fiziksel bağlı moleküler su ile metal (Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup> ve Be<sup>3+</sup>) ve O<sup>2-</sup> iyonlarıyla etkileşen -OH gruplarının bozunup su molekülü olarak uzaklaşmasıdır. Fiziksel bağlı su genellikle t<100 <sup>0</sup>C'de uzaklaşırken, hidroksillerden su oluşumuyla kayıp 100-300<sup>0</sup>C ya da daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Zeolite ait sıcaklığa bağlı kütle kayıpları 25-100 <sup>0</sup>C'de %2-4, 200-400 <sup>0</sup>C'de %3-4, 400-500 <sup>0</sup>C'de %0.95-2 dağılımlarına sahiptir (Perraki ve Orfanoudaki, 2004., Doula, 2007; Korkuna ve ark., 2008). Bu araştırmada Z için bulunan kütle kayıplarının sıcaklık aralıklarındaki dağılımları kaynakçalarda verilen değerlerle uyumlu bulunmuş olup, maksimum kütle kaybı 94 <sup>0</sup>C ve 25-600 <sup>0</sup>C aralığındaki toplam kütle kaybı %9.7 olarak gözlenmiştir.

Kaynakçalarda yer alan PAA-MA'nın ısıl bozunması ile ilgili TGA değerlerine bakıldığında üç safhada bozunma görülmektedir; ilk safhada (0-220<sup>0</sup>C) hidrofilik gruplara bağlı suyun kaybı, ikinci safhada (220-340<sup>0</sup>C) NH<sub>3</sub> ile dehidratasyon yoluyla H<sub>2</sub>O kaybı ve son safhada ise 340 <sup>0</sup>C'den büyük sıcaklıklarda ana zincir kırılmasıdır (Saraydın ve ark, 2002 ve Samia, 2006). Haiqing ve ark. (2007) PAA-MA için maksimum kayıp sıcaklığını 340<sup>0</sup>C olarak gözlemişlerdir. Bu araştırmada yer PAA-MA için bulunan değerler, kaynakçalar verilen değerlere paralellik göstermekte olup, maksimum madde kaybı ile ilgili

sıcaklık 326°C olarak bulunmuştur. 25-600 °C aralığındaki toplam kütle kaybı %83.3 olarak gözlenmiştir.

Bu araştırmanın ilgisi olan PAA-MA-B ile ilgili veriler, B ve PAA-MA için bulunan sonuçlarla kıyaslandığında kompozit için maksimum kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklık aralıklarının (200-400 °C ve 400-600 °C) PAA-MA için gözlenenlerle benzerlik gösterdiği görülür. Kompozitin 1/3 oranda PAA-MA (3.3 mg/10 mg) içermesi ve maksimum kütle kayıp sıcaklığının 312 °C olarak gözlenmesi kütle kaybının PAA-MA kaynaklı olarak saf PAA-MA'ya göre daha yüksek oranda olduğunu kanıtlar. Bu sonuç kompozitin ısıl bozunma sürecinin yapısındaki B ile katalizlendiği şeklinde yorumlanabilir. PAA-MA-Z ve bileşenleri için elde edilen veriler değerlendirildiğinde, bu kompozit için de PAA-MA-B için varılan sonuçlara ulaşılır. Maksimum kütle kaybının gözlendiği sıcaklık aralıkları aynı olmasına karşın, kütle kaybının yüksek oranda 200-400 °C aralığında gerçekleştiği gözlenir, maksimum kütle kayıp sıcaklığı PAA-MA için bulunan değerden yüksek olarak 326 °C'ye yükselmiştir. Bu durum kompozit yapısındaki Z'nin polimer kararlılığını arttırdığı şeklinde yorumlanmıştır.

#### 4.4.6 B, Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z Yapılarının Su Tutma (Şişme) Özellikleri

B, Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-MA-Z yapılarının su tutma kapasiteleri ile ilgili araştırmadan bulunan sonuçlar Çizelge 4.28'de karşılaştırılmıştır.

**Çizelge 4.28** B, Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-MA-Z kompozitleri ve bileşenlerine ait su tutma kapasiteleri

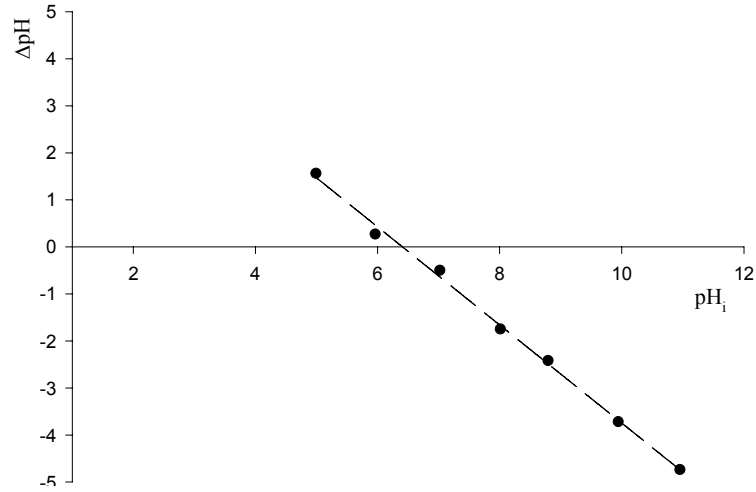
<u>Materyal</u>	<u>Su tutma kapasitesi, %</u>
B	1150
Z	15
PAA-MA	1035
PAA-MA-B	3340
PAA-MA-Z	1340

PAA-MA'nın şişme özelliği hidrofilik özelliklere sahip PAA ve MA yapısındaki amid ve karboksilik asit gruplarının su molekülleri ile hidrojen bağları ve dipol dipol etkileşimi sonucu gerçekleşir (Öztop ve ark, 1998, Saraydın ve ark, 2001 ve Şen ve ark, 2003). Çizelgedeki % su tutma değerleri B, PAA-MA ve PAA-MA-B için kıyaslandığında kompozit yapısının bileşenlerinden çok daha yüksek oranda (%3340) su tuttuğu görülür. Bu durum, yukarıda XRD ile ilgili

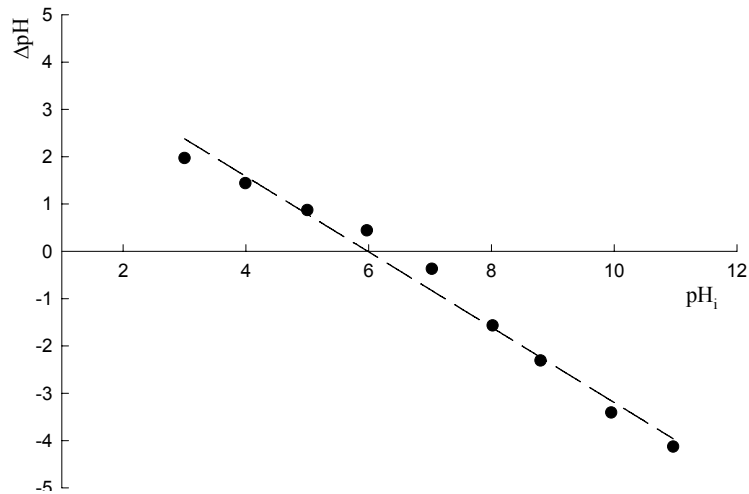
kısımda da değinildiği gibi kompozit yapısı içindeki kil mineralinin kristal özelliğinin değişimi ile ilgilidir. Nitekim, su tutma kapasitesi oldukça düşük olan Z ile ilgili kompozit için bulunan değer PAA-MA'dan büyük olmasına karşın kıyaslanabilir büyüklüktedir.

#### 4.4.7 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-MA-Z'nin SYN Değerlerinin Saptanması

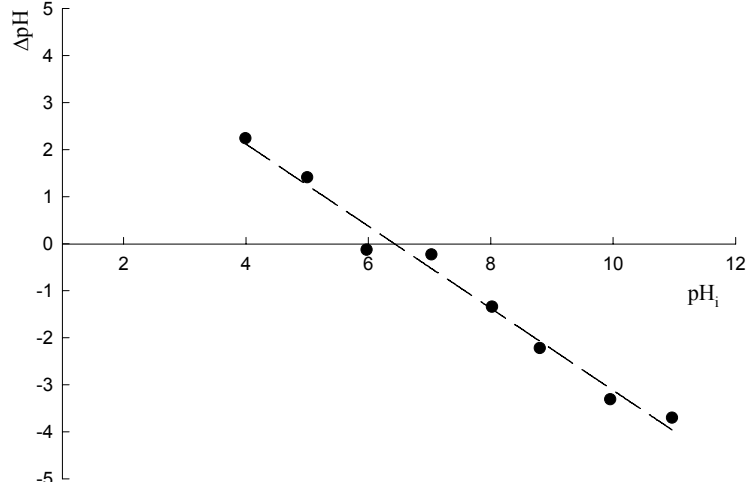
Şekil 4.24-26, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-MA-Z için sabit derişimde  $KNO_3$  içeren farklı başlangıç  $pH_i$  değerine sahip çözeltilerle etkileştirilmiş adsorbanların denge  $pH_d$  değerlerinin ölçülmesi sonucu elde edilen  $\Delta pH$  değerleri ( $\Delta pH = pH_d - pH_i$ ) ile  $pH_i$  arasındaki doğrusal ilişkiyi göstermektedir



Şekil 4.24 PAA-MA'nın sıfır yük noktası ( $\Delta pH = -1.04pH_i + 6.68$ ,  $R^2 = 0.997$ ,  $p < 0.05$ )



Şekil 4.25 PAA-MA-B'nin sıfır yük noktası ( $\Delta pH = -0.80pH_i + 4.77$ ,  $R^2 = 0.982$ ,  $p < 0.05$ )



**Şekil 4.26** PAA-MA-Z'nin sıfır yük noktası ( $\Delta pH = -0.87pH_i + 5.61$ ,  $R^2 = 0.983$ ,  $p < 0.05$ )

**Çizelge 4.29** Adsorban Materyallerin SYN değerleri

	<u>SYN</u>	<u>R<sup>2</sup></u>
PAA-MA	6.2	0.997
PAA-MA-B	6.5	0.982
PAA-MA-Z	6.0	0.983

\* Doğrusallığa uyum katsayısı; istatistiksel olarak anlamlı,  $p < 0.05$

SYN değerleri PAA-MA için 6.2, PAA-MA-B için 6.5 ve PAA-MA-Z için 6.0 olarak bulunmuş olup, tüm değerler nötral pH değerine oldukça yakındır. Bir adsorban yüzeyi, SYN altındaki çözeltilerde protonlanarak '+', üzerindeki değerlerde '-' yüklü olarak bulunacaktır. Bir metal iyonunun adsorpsiyon mekanizmasında, elektrostatik kuvvetler açısından '-' yüklü yüzey, adsorpsiyon için istenildiği gibi çekicidir. Bu nedenle SYN üstü pH ortamlarında çalışma adsorpsiyon açısından istenilen bir durum olmasına karşın çoğu metal iyonu,  $pH > 5-6$  değerine sahip çözeltilerde çökme eğilimindedir ve düşük pH değerli çözeltilerde çalışmayı gerektirir. Bu nedenle, adsorpsiyon-pH ilişkisi araştırılarak adsorpsiyon için optimum pH aralığı araştırılmalıdır; gerçekleştirilen araştırma ve ilgili tartışma aşağıda sunulmuştur.

## 4.5 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye $UO_2^{2+}$ , $Tb^{3+}$ ve $Th^{4+}$ Adsorpsiyonunun pH, Derişim, Sıcaklık ve Zamanla Değişimi, Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisi, İyon Seçicilik, Tekrar Kullanılabilirlik ve Deniz suyundan Adsorpsiyon

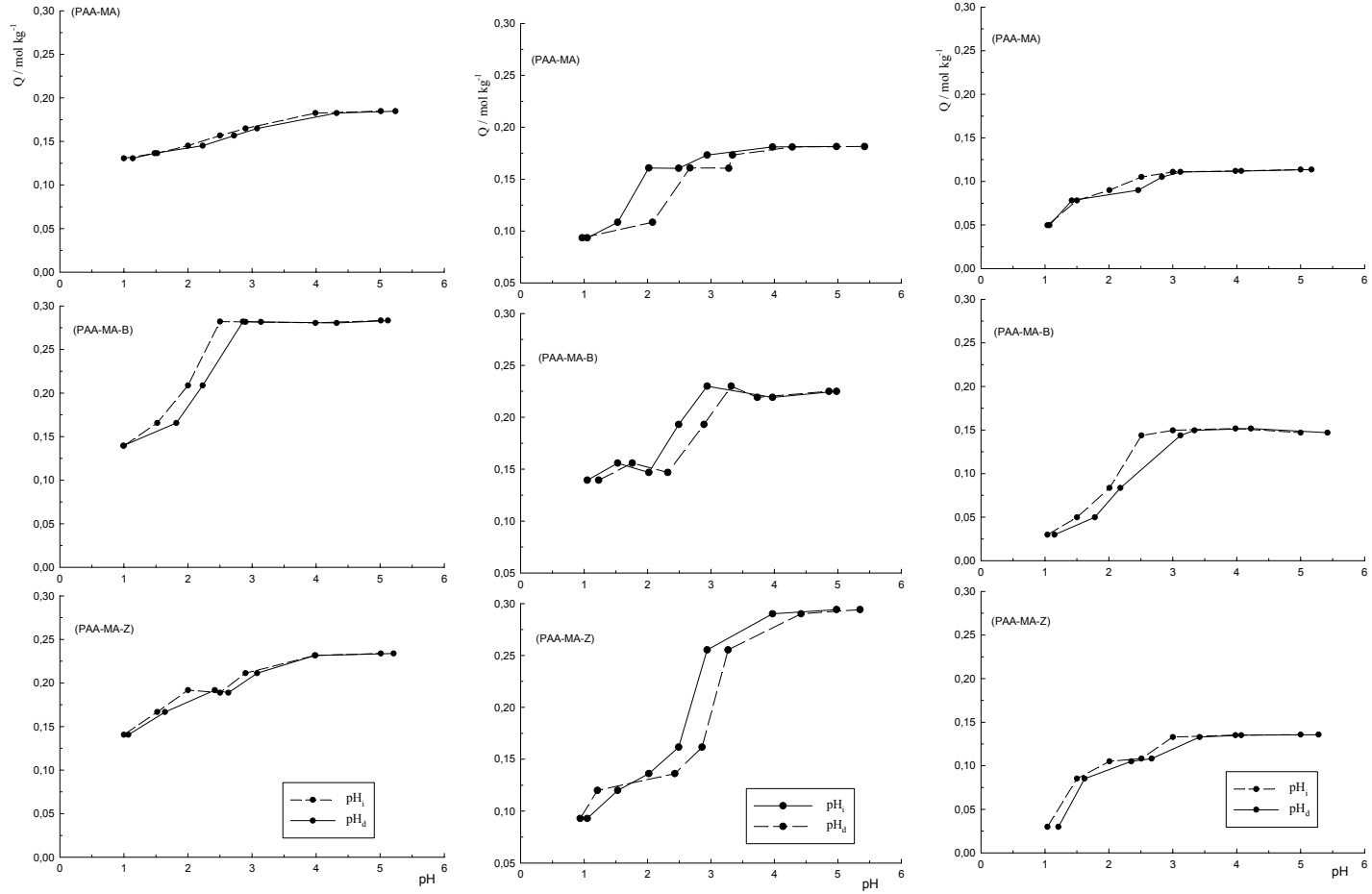
### 4.5.1 Adsorpsiyonun pH ile Değişimi

Farklı başlangıç pH'ye sahip, 1000 ppm  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  içeren çözeltilerden adsorplanan miktarların başlangıç ( $pH_i$ ) ve denge ( $pH_d$ ) değerleri ile değişimi Çizelge 4.30 ve ilgili grafikleri Şekil 4.27'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.30** PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  adsorpsiyonunun pH ile değişimi

	PAA-MA			PAA-MA-B			PAA-MA-Z		
	$pH_i$	$pH_d$	*Q	$pH_i$	$pH_d$	*Q	$pH_i$	$pH_d$	*Q
$UO_2^{2+}$	1.0	1.1	0.13	1.0	1.0	0.14	1.0	1.1	0.14
	1.5	1.4	0.14	1.5	1.8	0.17	1.5	1.6	0.16
	2.0	2.2	0.15	2.0	2.2	0.21	2.0	2.4	0.19
	2.5	2.7	0.16	2.5	2.9	0.28	2.5	2.6	0.19
	2.9	3.1	0.16	2.9	3.1	0.28	2.9	3.1	0.21
	4.0	4.3	0.18	4.0	4.3	0.28	4.0	4.0	0.23
	5.0	5.2	0.18	5.0	5.1	0.28	5.0	5.2	0.23
$Tb^{3+}$	1.0	1.0	0.09	1.1	1.2	0.14	1.1	0.9	0.09
	1.5	2.1	0.11	1.5	1.8	0.16	1.5	1.2	0.12
	2.0	2.7	0.16	2.0	2.3	0.15	2.0	2.4	0.14
	2.5	3.3	0.16	2.5	2.9	0.19	2.5	2.9	0.16
	2.9	3.3	0.17	2.9	3.3	0.23	2.9	3.3	0.25
	4.0	4.3	0.18	4.0	3.7	0.22	4.0	4.4	0.29
	5.0	5.4	0.18	5.0	4.9	0.23	5.0	5.4	0.29
$Th^{4+}$	1.0	1.1	0.05	1.0	1.2	0.03	1.0	1.2	0.03
	1.5	1.4	0.08	1.5	1.8	0.05	1.5	1.6	0.08
	2.0	2.5	0.09	2.0	2.2	0.08	2.0	2.4	0.11
	2.5	2.8	0.11	2.5	3.1	0.14	2.5	2.7	0.11
	3.0	3.1	0.11	3.0	3.3	0.15	3.0	3.4	0.13
	4.0	4.1	0.11	4.0	4.2	0.15	4.0	4.1	0.14
	5.0	5.2	0.11	5.0	5.4	0.15	5.0	5.3	0.14

\* mol  $kg^{-1}$



(a) (b) (c)  
**Şekil 4.27** PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $UO_2^{2+}$  (a),  $Tb^{3+}$  (b) ve  $Th^{4+}$  (c) adsorpsiyonunun pH ile değişimi

Çizelge ve şekiller  $UO_2^{2+}$  için incelendiğinde  $pH_i=1-5$  aralığında adsorplanan miktarların PAA-MA için  $0.14-0.23 \text{ mol kg}^{-1}$ , PAA-MA-B için  $0.14-0.28 \text{ mol kg}^{-1}$  ve PAA-MA-Z için  $0.14-0.23 \text{ mol kg}^{-1}$  aralığında değiştiği görülür. Adsorplanan miktarlar artan pH ile artmakta ve yaklaşık  $pH_i=3$  değerinde sabit değerlere ulaşmaktadır. Adsorplanan miktarların PAA-MA ve kompozitlere göre değişimi, kompozitlerin PAA-MA'dan daha yüksek miktarda adsorpsiyon yaptığını göstermektedir. 1/3 oranda PAA-MA içeren kompozitlerde görülen bu durum, yapılarındaki B ve Z'nin kompozitlerdeki PAA-MA'ya ve/veya BET/Porozite ile ilgili bölümde tartışıldığı gibi PAA-MA'nın adsorban özelliğini artırması şeklinde yorumlanabilir.

Benzer durum  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  için de geçerlidir.  $Tb^{3+}$  için adsorplanan miktarlar  $pH_i=1-5$  aralığında artan pH ile artan ve değerleri PAA-MA için  $0.09-0.18 \text{ mol kg}^{-1}$ , PAA-MA-B için  $0.14-0.23 \text{ mol kg}^{-1}$  ve PAA-MA-Z için  $0.109-0.29 \text{ mol kg}^{-1}$  aralığında değişmektedir.  $Th^{4+}$  için bulunan miktarlar diğer 2 iyonu göre daha küçük olup,  $pH_i=1-5$  aralığında PAA-MA için  $0.05-0.11 \text{ mol kg}^{-1}$ , PAA-MA-B için  $0.03-0.15 \text{ mol kg}^{-1}$  ve PAA-MA-Z için  $0.03-0.14 \text{ mol kg}^{-1}$  olarak gerçekleşmektedir. Adsorplanan miktarlar, her iki iyon için de  $pH_i=3-4$  civarında maksimum değere ulaşmaktadır.

İzleyen bölümlerde sunulan tüm adsorpsiyon araştırmaları aksi belirtilmediği sürece ilgilenilen iyonların tuzlarının sudaki çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir. 1000 ppm metal iyonu derişime sahip tuz çözeltilerinin  $pH_i$  değerleri  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  için sırasıyla 3.6, 4.1 ve 3.2 olarak ölçülen değerleri, yukarıda verilen maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği plato değerlerle oldukça uyumlu bulunmuştur. Bu durum, doğrudan tuz çözeltilerinde çalışmanın optimum pH koşullarına uygunluğunun kanıtı olarak değerlendirilmiştir.

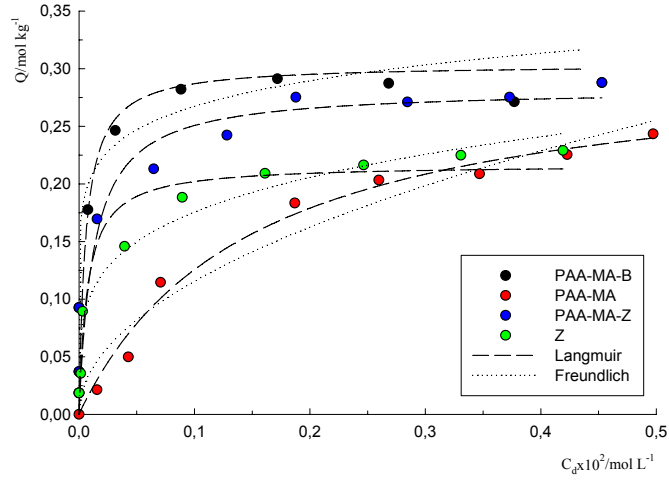
$pH_i-pH_d$  değişiminin ortamda bulunan iyon türleri ile ilişkisi PHEMA-B için adsorban özelliklerin pH ile değişimi bölümünde açıklandığından, konunun ilgili bilgi burada tekrarlanmamıştır.

#### 4.5.2 Adsorpsiyonun Derişimle Değişimi

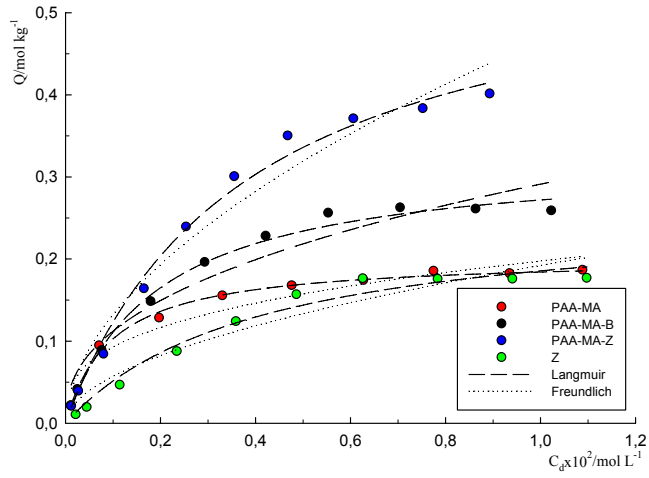
PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  adsorpsiyonu araştırması sonucu elde edilen denge derişimleri, bunlar için hesaplanan Q değerleri ve Polanyi potansiyelleri EK 7-9 ve EK 10-12'de verilmiştir. Elde edilen deneysel izotermler ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu Şekil



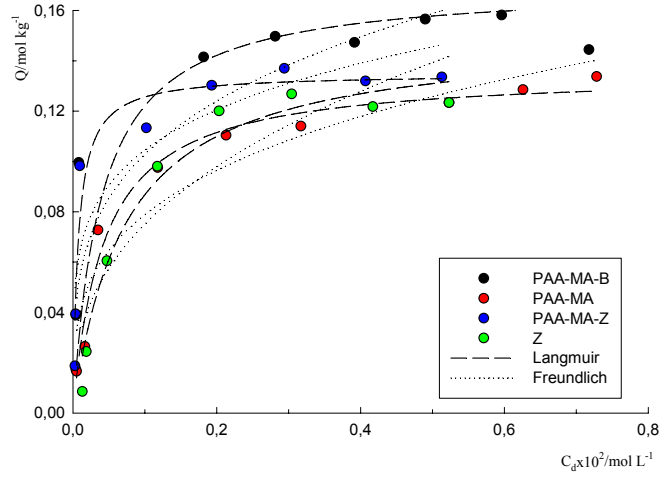
4.28-30'da, Dubinin-Radushkevich izoterm modeline uyumları ise Şekil 4.31-33'de gösterilmiştir. İzotermlerden elde edilen ilgili parametreler Çizelge 4.31'de sunulmuştur.



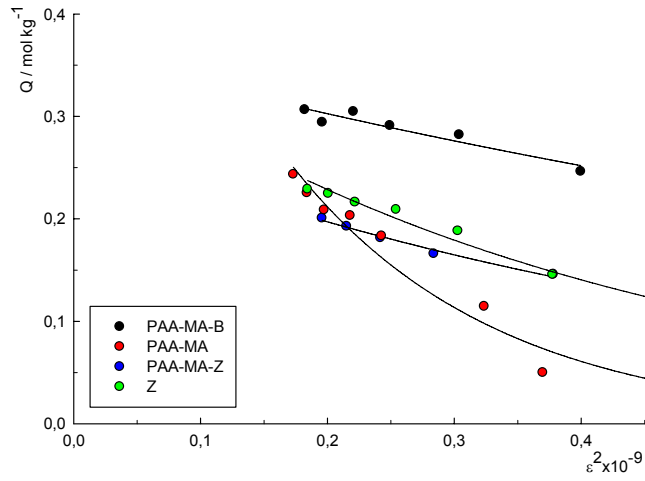
Şekil 4.28 Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $UO_2^{2+}$  iyonunun adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



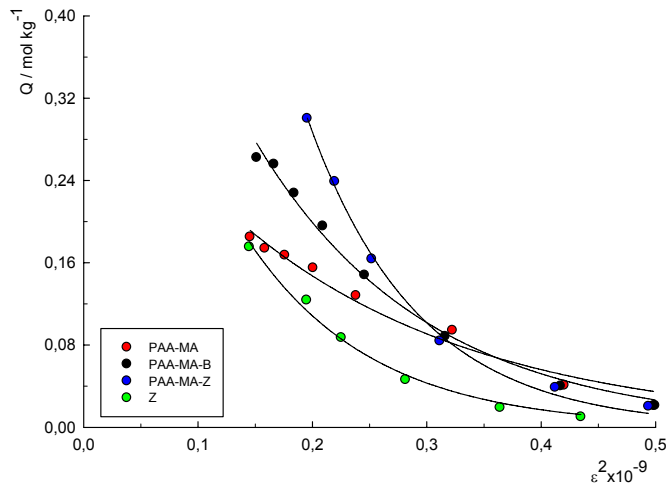
Şekil 4.29 Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $Tb^{3+}$  iyonunun adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



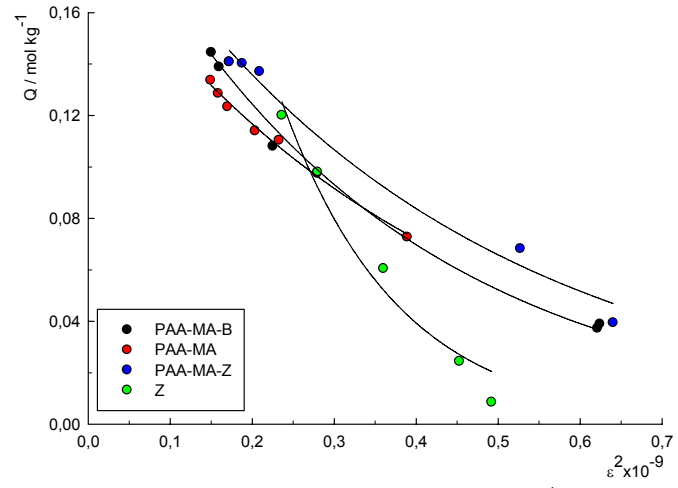
Şekil 4.30 Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $\text{Th}^{4+}$  iyonunun adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



Şekil 4.31 Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z 'ye  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonunun adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu



Şekil 4.32 Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $\text{Tb}^{3+}$  iyonunun adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu



**Şekil 4.33** Z, PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $\text{Th}^{4+}$  iyonunun adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu

**Çizelge 4.31** PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  adsorpsiyonlarından türetilen Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich parametreleri

	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	$X_L / \text{mol kg}^{-1}$	$K_L / \text{L mol}^{-1}$	$R^2$	$a$	$\beta$	$R^2$	$X_{DR}$	$-K_{DR} \times 10^9$	$R^2$
<b><math>UO_2^{2+}</math></b>									
PAA-MA	0.31	1	0.987	3.58	0.49	0.960	0.74	6.2	0.960
PAA-MA-B	0.29	21	0.902	0.49	0.09	0.883	0.41	1.4	0.920
Z	0.22	13650	0.947	0.85	0.23	0.961	0.37	2.4	0.972
PAA-MA-Z	0.28 (0.17)**	8	0.880	0.67	0.15	0.888	0.40	1.8	0.996
<sup>1</sup> PAA-B	0.19	7970	0.935						
<sup>2</sup> PAA-Z	0.55	849	0.956						
<b><math>Tb^{3+}</math></b>									
PAA-MA	0.20	1035	0.995	0.89	0.33	0.936	0.35	4.4	0.968
PAA-MA-B	0.32	518	0.992	1.97	0.42	0.942	0.76	6.7	0.994
Z	0.26	245	0.976	2.18	0.53	0.928	0.69	9.2	0.991
PAA-MA-Z	0.59 (0.16)**	262	0.991	5.51	0.55	0.961	1.24	9.1	0.991
<sup>3</sup> PAA-B	0.09	96	0.981						
<sup>3</sup> PAA-Z	0.23	1350	0.924						
<b><math>Th^{4+}</math></b>									
PAA-MA	0.14	2318	0.977	0.58	0.29	0.910	0.18	2.4	0.992
PAA-MA-B	0.15	9902	0.914	0.48	0.22	0.825	0.22	2.9	0.992
Z	0.15	1369	0.969	1.07	0.38	0.861	0.67	7.1	0.968
PAA-MA-Z	0.14 (0.10)**	13610	0.930	0.43	0.21	0.815	2.20	2.4	0.985
<sup>3</sup> PAA-B	0.11	11200	0.947						
<sup>3</sup> PAA-Z	0.07	23400	0.916						

\*İstatistiksel olarak anlamlı korelasyon  $p < 0.05$ , \*\*PAA-MA-Z bileşiminin 1/3 oranda PAA-MA ve 2/3 oranda Z'den oluştuğu düşünülerek, bileşenlerin adsorpsiyon kapasitelerinden hesaplanmış beklenen adsorpsiyon kapasitesi değerleri, 1. Şimşek ve Ulusoy, 2004, 2. Şimşek ve Ulusoy, 2003, 3. Baybas, 2009

Şekil ve çizelge birlikte değerlendirilerek aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

Deneysel olarak elde edilen izotermelerin tümü her üç modele de istatistiksel olarak oldukça uyumludur ( $p < 0.05$ ). Bu uyum ve Langmuir modelinden elde edilen izoterm görünümlerinin Giles sınıflandırmasına göre L veya H tipte oluşu (Giles, 1973), tüm adsorbanların ilgilenilen iyonlar için yüksek ilgiyi (high affinity) tanımlamaktadır. Adsorplanan miktarlar başlangıçta artan derişimle hiperbolik olarak artmakta ve ardından bir platoya ulaşmaktadır. Plato, tüm adsorban yüzeyinin homojen dağılıma sahip olduğunu varsayan Langmuir modeline göre adsorbanın 'tek tabaka kapasitesinin,  $X_L$ ' dolduğunu, adsorban yüzeyinin gözenekliliği ve bunların dağılımını esas alan Freundlich modeli için  $X_F$ , adsorpsiyonu daha çok enerjetik açıdan değerlendiren Dubinin-Raduskevich modeli için  $X_{DR}$  değeri ile ilgilidir.

Koagülasyon ve/veya agregasyon nedenli olarak pratik kullanımı mümkün olmayan 'B', kompozit bileşimiyle yaklaşık saf PAA-MA'nın adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorpsiyon değeri ile kullanılabilirlik kazanmıştır. Saf 'B' ile çalışılmayış nedeniyle kompozitin adsorpsiyon kapasitesine 'B'den gelen katkı konusu değerlendirilememiştir. Ancak, önceki çalışmalardan alınarak çizelgede verilen ve PAA'nın adsorban özellik göstermediği konukçu, B'nin ise konuk adsorban olarak seçildiği PAA-MA-B ile ilgili veriler, adsorpsiyona B'nin de katkıda bulunduğu ile ilgili bir kanıtlar sunmaktadır. Kompozit, konukçu (host) olarak seçilen 'B' ve yüzeyi PAA-MA konuk adsorban polimerle kaplı yeni bir yapı olup, her iki yapıdan da bağımsız ve araştırması yapılan tüm iyonlar için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bir adsorbandır. PAA-MA ve PAA-MA-B adsorpsiyon kapasiteleri ilgilenilen iyonlar için karşılaştırıldığında, PAA-MA'yı kompozit bileşiminde kullanmanın, kapasiteyi  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  için etkilemediği ancak  $Tb^{3+}$  iyonu için anlamlı bir şekilde arttırdığı görülmektedir.

PAA-MA-Z, 1/3 oranda PAA-MA (konuk) ve 2/3 oranda Z (konukçu) içermektedir. Her bir kompozit bileşenin kütleye katkısı kadar adsorpsiyon katkısı olduğu düşünülerek hesaplanan kapasite değerleri (çizelgede parantez içerisinde verilen değerler) ile bileşenlerin saf haldeki kapasite değerleri kıyaslandığında, PAA-MA'nın Z ile kompozit olarak kullanımının adsorpsiyon kapasitesini tüm iyonlar için etkin bir şekilde arttırdığı görülür,  $Tb^{3+}$  için gözlenen artış oldukça çarpıcıdır.

Langmuir modelinden bulunan ve bir iyonun adsorbana ilgisinin ölçüsü olan  $K_L$  değerleri izotermelerin şekline göre değişimler göstermektedir;  $K_L$ 'nin büyüklüğü izoterm platosuna yükseliş şiddetinin (eğim) bir ölçüsüdür. Örneğin H tip izoterm için bulunan değerler L tip için bulunanlardan daha büyüktür.  $X_L$  ile diğer modellerden bulunan 'a' ve  $X_{DR}$ ,  $K_L$  ile  $\beta$  ve  $K_{DR}$  arasında birbirini doğrulayan ilişkiler beklenir. Çizelgede görülen bu ilişkiden sapmalar, Freundlich ve DR modellerinin matematiksel doğasından ve deneysel izotermilerin ilgilenilen modele uyum katsayıları ( $R^2$ ) ile ilişkilidir.

Adsorpsiyon araştırmasından elde edilen veriler, bir adsorbannın adsorpsiyon açısından verimliliğinin bir diğer göstergesi olan boyutsuzluk analizi (Tan ve ark., 2007) açısından da değerlendirilmiş ( $R_L$  sabitleri) ve bulunan sonuçlar Çizelge 4.32-34'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.32** PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z adsorbanları için  $UO_2^{2+}$  iyonunun değişen başlangıç derişimlerinde hesaplanan boyutsuzluk analizi ( $R_L$  katsayısı) sonuçları

$C_0$ /ppm	<u>PAA-MA</u>	<u>PAA-MA-B</u>	<u>PAA-MA-Z</u>
100	0.999	0.992	0.997
250	0.999	0.981	0.993
500	0.998	0.963	0.985
750	0.998	0.945	0.978
1000	0.998	0.928	0.971
1250	0.997	0.911	0.964
1500	0.996	0.896	0.957
1750	0.996	0.880	0.951
2000	0.995	0.865	0.944

**Çizelge 4.33** PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z adsorbani için  $Tb^{3+}$  iyonunun değişen başlangıç derişimlerinde hesaplanan boyutsuzluk analizi ( $R_L$  katsayısı) sonuçları

$C_0$ /ppm	<u>PAA-MA</u>	<u>PAA-MA-B</u>	<u>PAA-MA-Z</u>
100	0.606	0.754	0.858
250	0.381	0.551	0.708
500	0.235	0.380	0.547
750	0.170	0.290	0.446
1000	0.133	0.235	0.377
1250	0.109	0.197	0.326
1500	0.093	0.170	0.287
1750	0.081	0.149	0.257
2000	0.071	0.133	0.232

**Çizelge 4.34** PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z adsorbanı için  $\text{Th}^{4+}$  iyonunun değişen başlangıç derişimlerinde hesaplanan boyutsuzluk analizi ( $R_L$  katsayısı) sonuçları

$C_0/\text{ppm}$	PAA-MA	PAA-MA-B	PAA-MA-Z
100	0.500	0.190	0.146
250	0.285	0.086	0.064
500	0.167	0.045	0.033
750	0.118	0.030	0.022
1000	0.091	0.023	0.017
1250	0.074	0.018	0.014
1500	0.063	0.015	0.011
1750	0.054	0.013	0.009
2000	0.048	0.012	0.008

Bulunan değerlerin tümü  $0 < R_L < 1$  aralığında olup, tüm adsorbanların daha küçük  $R_L$  daha verimli adsorban olmak üzere ilgilenilen tüm iyonların adsorpsiyonu için elverişli/verimli nitelikte olduğunu göstermiştir.

Başlangıçta 100, 500 ve 1000 ppm derişimde  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  içeren hipotetik bir çözeltinin 1 L'sinden, bu iyonların %50, %90 ve %95 oranda geri kazanmak için gerekli adsorban kütleleri, adsorbanların adsorpsiyon için ekonomikliğini kıyaslamak amacıyla Langmuir parametreleri kullanılarak hesaplanmış (Doğan ve Alkan, 2003) ve Çizelge 4.35'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.35** 100, 500 ve 1000 ppm derişimlerdeki  $\text{UO}_2^{2+}$  içeren çözeltilerden %50, %90 ve %95 oranda iyon kazanımı için gerekli PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z adsorbanları için kütleleri

Derişim/ppm	$[\text{m}/\text{V}] \text{ g L}^{-1}$								
	PAA-MA			PAA-MA-B			PAA-MA-Z		
	%50	%90	%95	%50	%90	%95	%50	%90	%95
$\text{UO}_2^{2+}$									
100	10	17	18	0.7	1.3	1.4	0.9	1.7	1.7
500	12	22	23	3.3	5.9	6.3	3.5	6.4	6.7
1000	15	27	29	6.5	12	12	6.8	12	13
$\text{Tb}^{3+}$									
100	3.9	7.5	7.5	3.9	7.1	7.5	3.7	6.7	7.1
500	10	18	19	7.8	14	15	5.9	11	11
1000	18	32	34	13	23	24	8.5	15	16
$\text{Th}^{4+}$									
100	3.2	5.7	6.0	1.7	3.1	3.3	1.9	3.4	3.6
500	10	17	18	7.3	13	14	8.2	15	16
1000	17	31	33	14	26	27	16	29	31

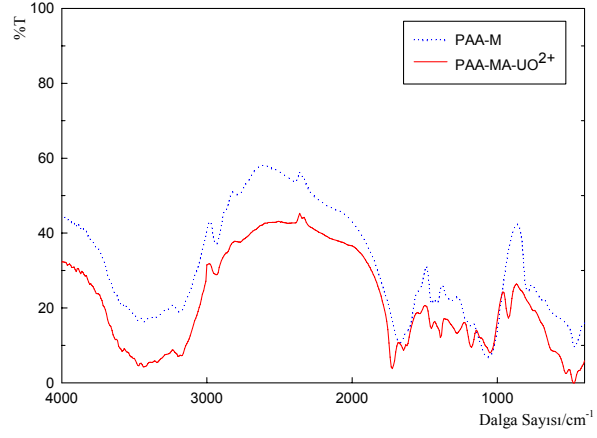
Çizelgeden görüldüğü gibi, örneğin 100 ppm derişimdeki  $\text{UO}_2^{2+}$ 'yi %50 oranda geri kazanım için gerekli PAA-MA kütlesi 10 g iken bu miktar PAA-MA-B ve PAA-MA-Z için sırasıyla 0.7 ve 0.9 g değerlerindedir. Aynı derişimde

özellikle  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  içeren çözeltilerden %50 kazanım için gerekli kütleler büyük bir değişim göstermemesine karşın, kompozit bileşimlerinin 1/3 oranda PAA-MA içeriyor olması kullanılan polimer adsorban açısından ekonomik kazanım sağlandığını göstermektedir.

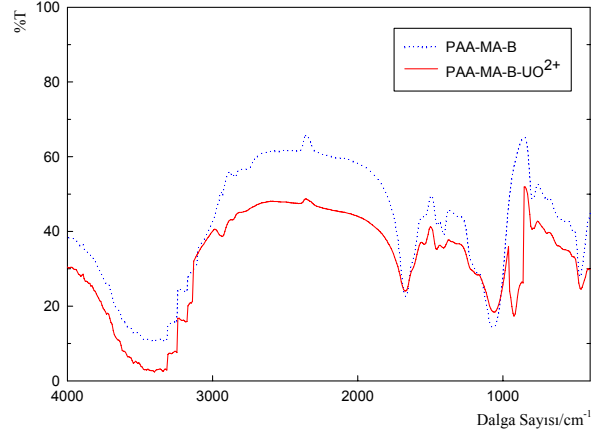
İyon adsorpsiyonunun bir kanıtı olarak, saf PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye 2000 ppm  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  çözeltisinden iyon adsorplanmış PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'nin FT-IR spektrumları Şekil Şekil 4.40-42'de kıyaslanmıştır.

Tüm FT-IR spektrumlarında ortak olarak görülen pik deformasyonları veya pik şiddetlerindeki değişimler iyon adsorpsiyonu ile ilgili kanıtlar olarak değerlendirilmiştir.  $UO_2^{2+}$ ,  $Th^{4+}$  ve  $Tb^{3+}$  için elde edilen spektrumlardan, iyon adsorplanmış kompozitin tüm piklerinde şiddet artışı gösterdiği (azalan absorbans) görülmektedir. Şekil 4.34-36'da sunulan, 1000 ppm  $Tb^{3+}$  çözeltisi ve bu çözeltiden PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z üzerine adsorpsiyon sonrası elde edilen denge çözeltisindeki  $^{160}Tb$  aktiviteleri farkı adsorpsiyonun gerçekleşmesi ile ilgili diğer bir kanıttır (Şekil 4.37).

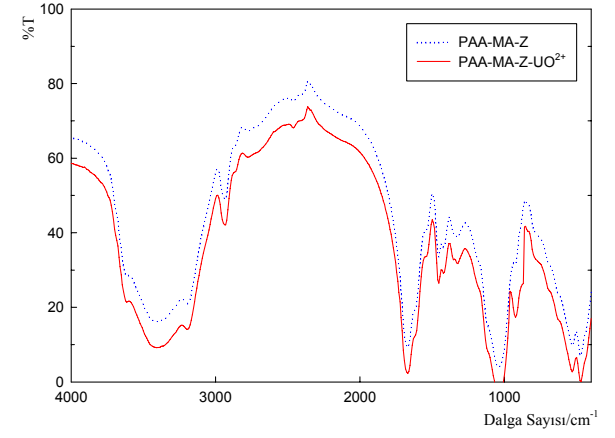




(a)

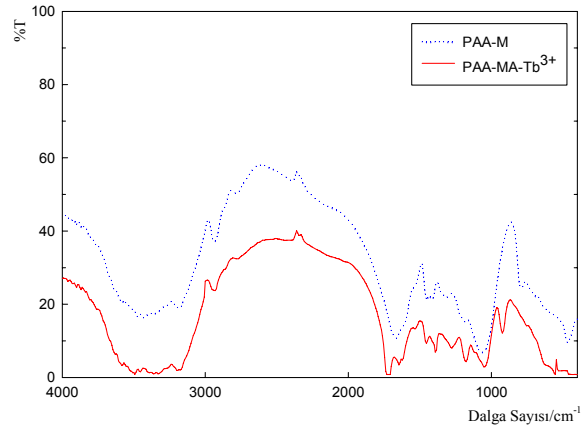


(b)

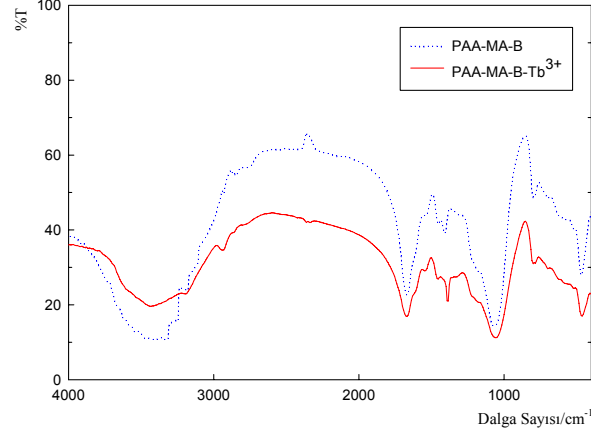


(c)

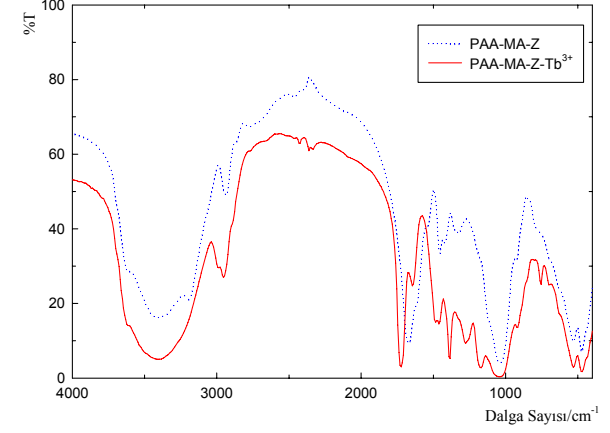
Şekil 4.34 PAA-MA (a), PAA-MA-B (b) ve PAA-MA-Z (c)'ye  $UO_2^{2+}$  adsorpsiyonu öncesi/sonrası elde edilen FT-IR spektrumları



(a)

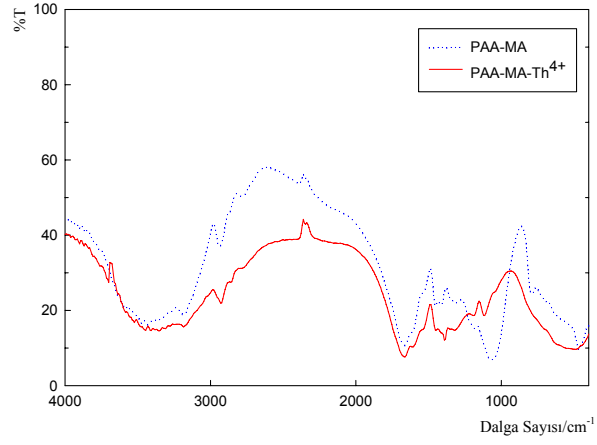


(b)

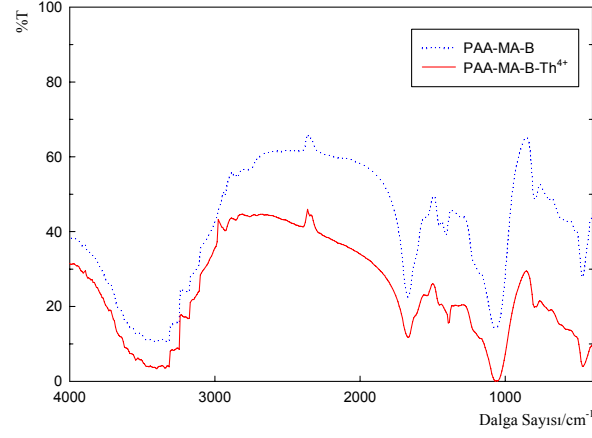


(c)

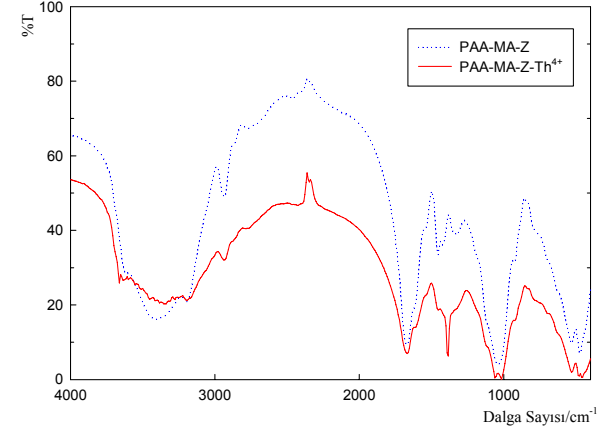
Şekil 4.35 PAA-MA (a), PAA-MA-B (b) ve PAA-MA-Z (c)'ye  $Tb^{3+}$  adsorpsiyonu öncesi/sonrası elde edilen FT-IR spektrumları



(a)

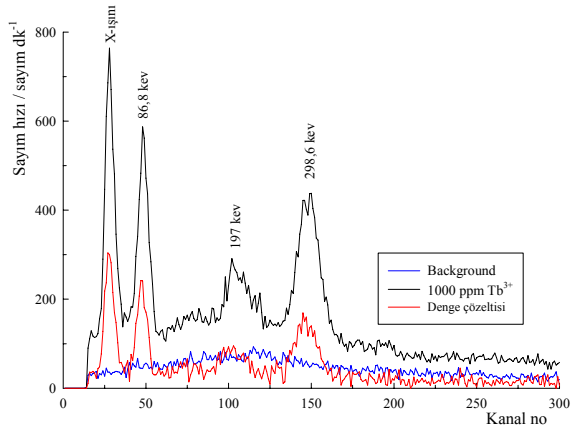


(b)

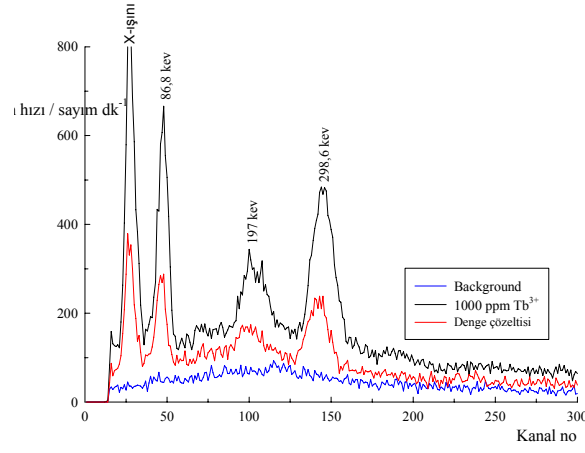


(c)

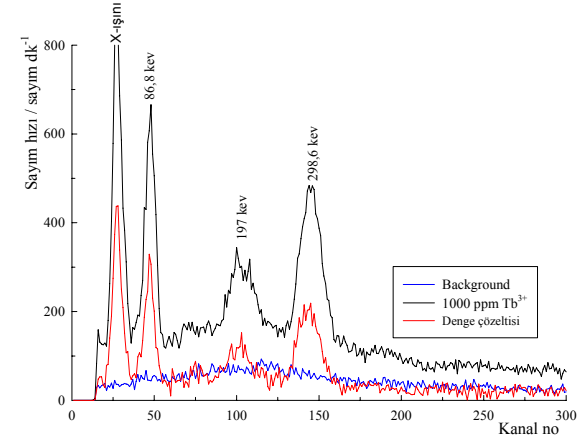
**Şekil 4.36** PAA-MA (a), PAA-MA-B (b) ve PAA-MA-Z (c)'ye  $\text{Th}^{4+}$  adsorpsiyonu öncesi/sonrası elde edilen FT-IR spektrumları



(a)



(b)

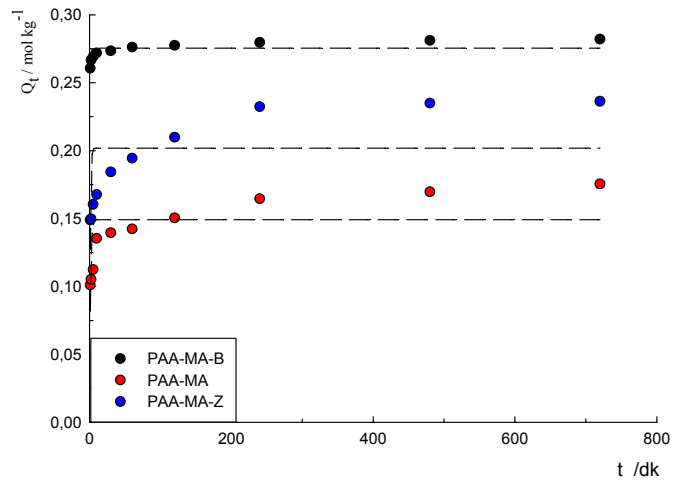


(c)

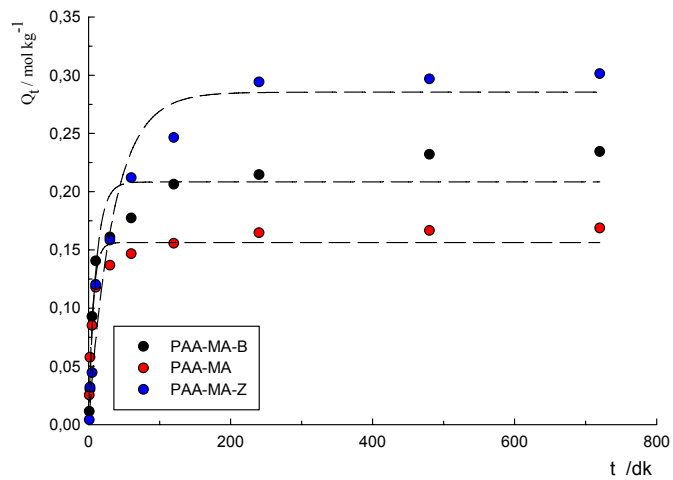
**Şekil 4.37** 1000 ppm  $Tb^{3+}$  çözeltisi, bu çözülden PAA-MA (a), PAA-MA-B (b) ve PAA-MA-Z (c) üzerine adsorpsiyon sonrası elde edilen denge çözeltisindeki  $^{160}Tb$  ve doğal ortam (background) aktiviteleri

#### 4.5.3 Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi (Kinetik) Araştırılması

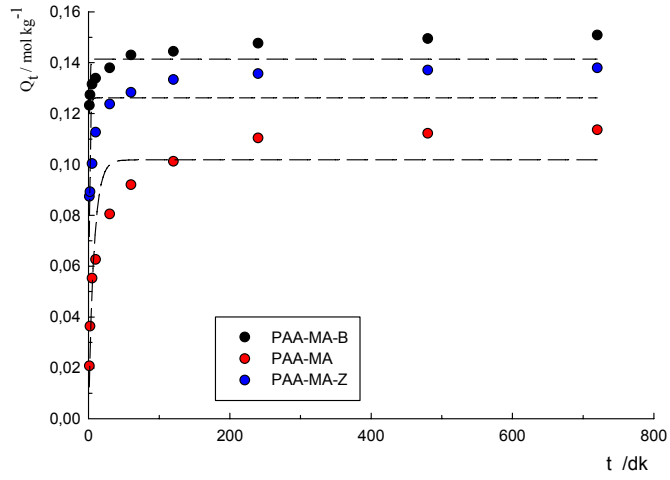
PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z 'ye sabit sıcaklıkta (298 K), 1000 ppm derişimde  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  içeren çözeltilerden iyon adsorpsiyonunun zamanla değişimi araştırmasında elde edilen verilerden türetilen t ve Q değerleri EK 13-15'de verilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak çizilen, yalancı birinci derece modeli için ' $Q_t-t$ ', yalancı ikinci derece modeli için ' $t/Q_t-t$ ', Weber-Morris parçacık içine difüzyon modeli ' $Q_t-t^{0.5}$ ' ve Boyd modeli için ' $Bt-t$ ' grafikleri ve bunların ilgili modellere uyumu Şekil 4.38-49'da, bunlardan türetilen kinetik parametreler ise Çizelge 4.36'da gösterilmiştir.



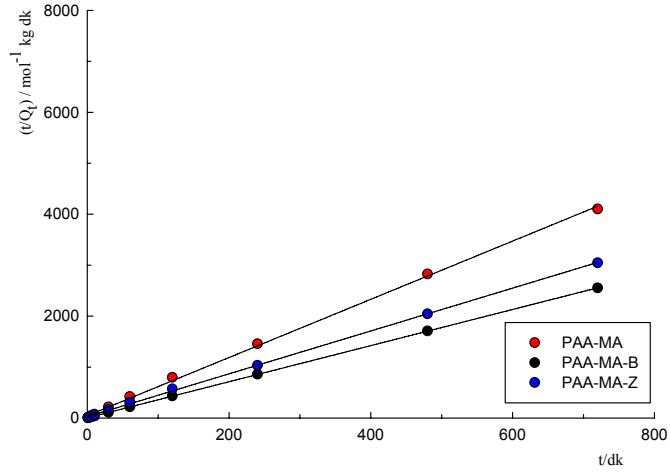
Şekil 4.38 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $UO_2^{2+}$  iyonunun adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modele uyumu



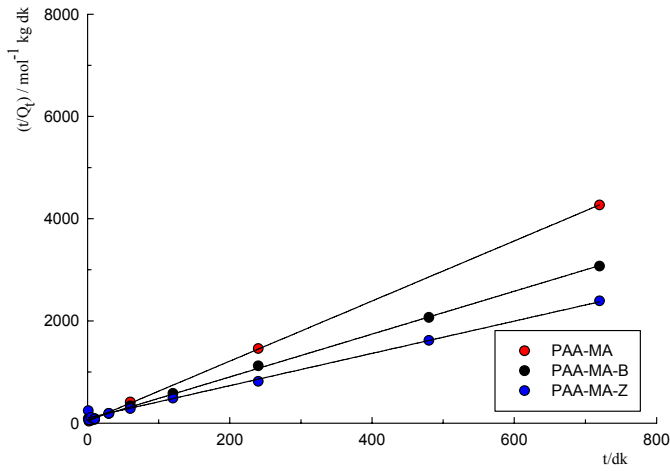
Şekil 4.39 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $Tb^{3+}$  iyonunun adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modele uyumu



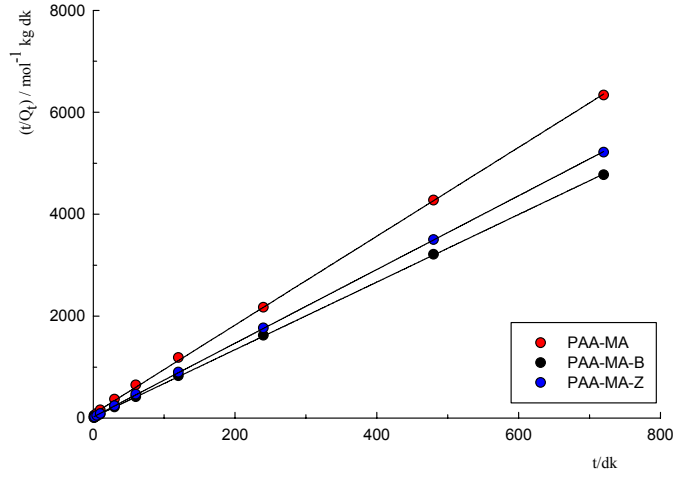
Şekil 4.40 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $\text{Th}^{4+}$  iyonunun adsorpsiyonunun yalnızca birinci derece kinetik modele uyumu



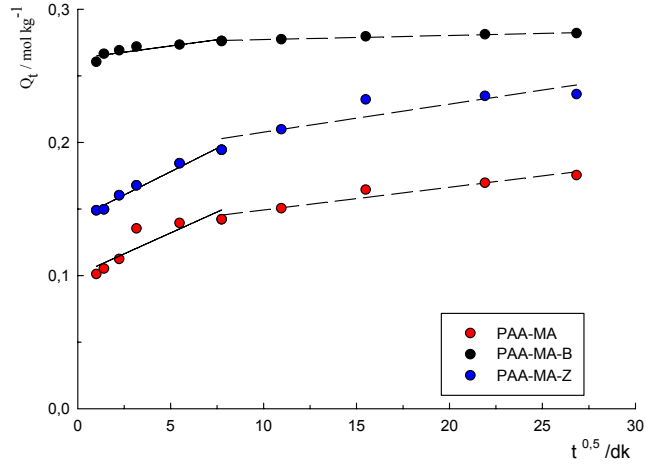
Şekil 4.41 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $\text{UO}_2^{2+}$  adsorpsiyonunun yalnızca ikinci derece kinetik modele uyumu



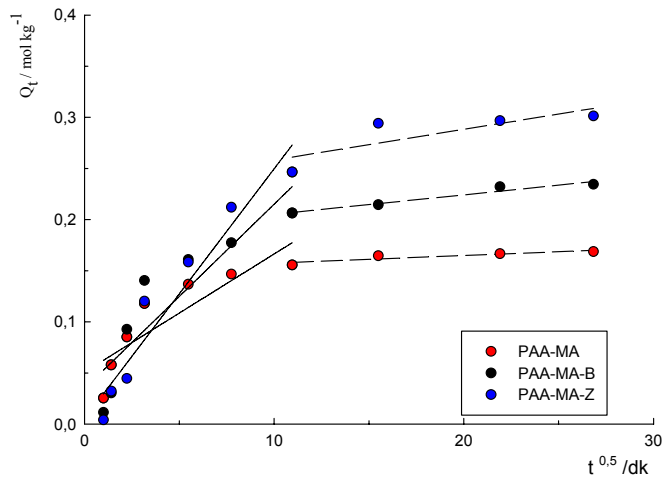
Şekil 4.42 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $\text{Tb}^{3+}$  adsorpsiyonunun yalnızca ikinci derece kinetik modele uyumu



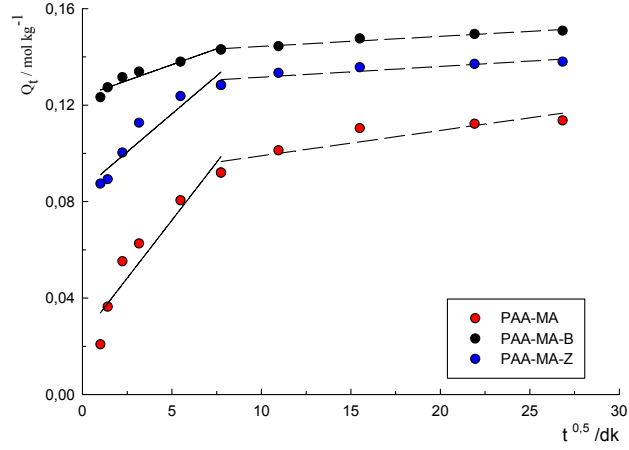
Şekil 4.43 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $\text{Th}^{4+}$  adsorpsiyonunun yalnız ikinci derece kinetik modele uyumu



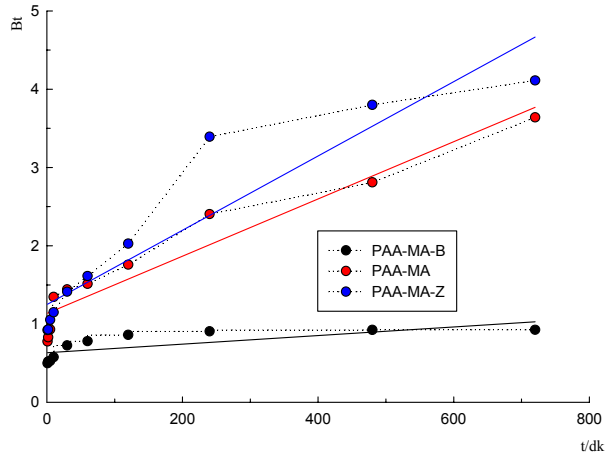
Şekil 4.44 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonunun adsorpsiyonunun Weber-Morris parçacık içine difüzyon modeline uyumu



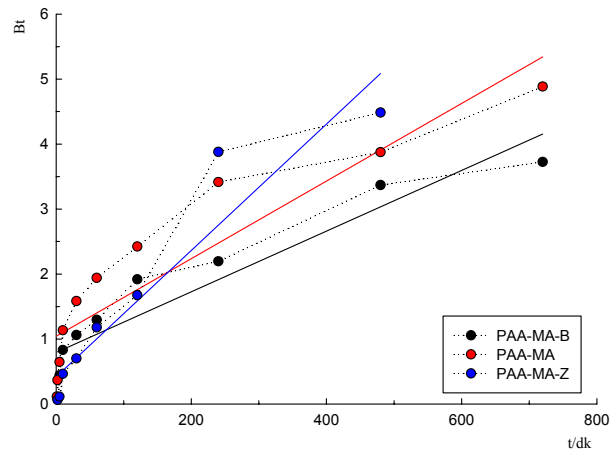
Şekil 4.45 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $\text{Tb}^{3+}$  iyonunun adsorpsiyonunun Weber-Morris parçacık içine difüzyon modeline uyumu



Şekil 4.46 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $\text{Th}^{4+}$  iyonunun adsorpsiyonunun Weber-Morris parçacık içine difüzyon modeline uyumu

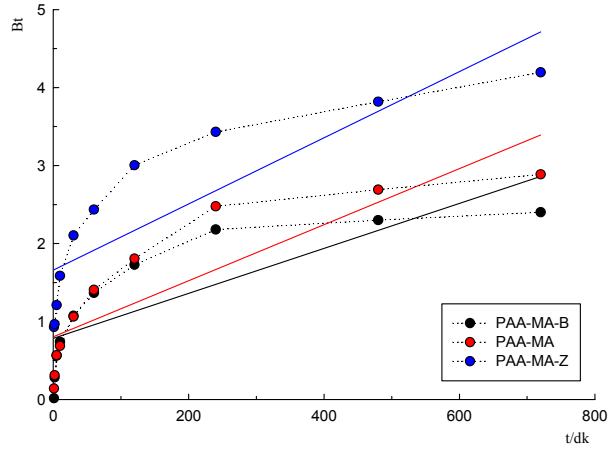


Şekil 4.47 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonunun adsorpsiyonunun Boyd modeline uyumu ( $Bt_{\text{PAA-MA}}=3.658 \times 10^{-3}t+1.134$ ,  $r^2=0.926$ ;  $Bt_{\text{PAA-MA-B}}=5.502 \times 10^{-4}t+0.632$ ,  $r^2=0.573$ ;  $Bt_{\text{PAA-MA-Z}}=4.746 \times 10^{-3}t+1.249$ ,  $r^2=0.877$ )



Şekil 4.48 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $\text{Tb}^{3+}$  iyonunun adsorpsiyonunun Boyd modeline uyumu ( $Bt_{\text{PAA-MA}}=5.972 \times 10^{-2}t+1.04$ ,  $r^2=0.849$ ;  $Bt_{\text{PAA-MA-B}}=4.67 \times 10^{-3}t+0.792$ ,  $r^2=0.888$ ;  $Bt_{\text{PAA-MA-Z}}=9.724 \times 10^{-3}t+0.418$ ,  $r^2=0.905$ )





**Şekil 4.49** PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $\text{Th}^{4+}$  iyonunun adsorpsiyonunun Boyd modeline uyumu ( $Bt_{\text{PAA-MA}}=3.594 \times 10^{-3}t+0.804$ ,  $r^2=0.761$ ;  $Bt_{\text{PAA-MA-B}}=2.885 \times 10^{-3}t+0.784$ ,  $r^2=0.674$ ;  $Bt_{\text{PAA-MA-Z}}=4.242 \times 10^{-3}t+1.66$ ,  $r^2=0.755$ ).

**Çizelge 4.36** PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  adsorpsiyonunun yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik, parçacık içerisine difüzyon (Weber-Morris) ve Boyd difüzyonu hız modellerine uyumundan türetilen parametreler

	Yalancı Birinci Derece						Yalancı İkinci Derece						Weber-Morris		Boyd difüzyonu	
	$^1k_1$	$^2Q_{M1}$	$^2Q_d$	$H_1$	$^3t_{1/2}$	$R^2$	$^1k_2$	$^2Q_{M2}$	$^2Q_d$	$^4H_2$	$^3t_{1/2}$	$R^2$	$^5k_i \times 10^4$	$^*R^2$	$^6D_i \times 10^6$	$R^2$
$UO_2^{2+}$																
PAA-MA	0.79	0.15	0.18	0.12	0.9	0.467*	0.74	0.18	0.18	0.02	3.3	0.999	5.81	0.925	2.1	0.926
PAA-MA-B	2.86	0.27	0.28	0.79	0.2	0.488*	4.34	0.28	0.28	0.35	0.8	0.999	2.13	0.992	3.4	0.573
PAA-MA-Z	0.99	0.20	0.24	0.20	0.7	0.312*	0.68	0.24	0.24	0.04	6.3	0.999	3.50	0.992	4.6	0.877
$Tb^{3+}$																
PAA-MA	0.16	0.16	0.17	0.03	4.3	0.954	0.95	0.17	0.17	0.03	6.2	0.999	3.59	0.990	34	0.849
PAA-MA-B	0.10	0.21	0.24	0.02	7.2	0.933	0.27	0.24	0.24	0.02	16	0.999	0.18	0.951	29	0.888
PAA-MA-Z	0.03	0.29	0.30	0.01	24	0.961	0.10	0.32	0.30	0.01	30	0.995	6.27	0.950	912	0.905
$Th^{4+}$																
PAA-MA	0.13	0.10	0.12	0.01	5.3	0.880	0.94	0.12	0.12	0.01	10	0.999	8.34	0.962	2.1	0.761
PAA-MA-B	1.89	0.14	0.15	0.27	50	0.405*	2.96	0.15	0.15	0.07	2.2	0.999	2.83	0.999	18	0.674
PAA-MA-Z	0.84	0.13	0.14	0.11	0.8	0.551*	2.63	0.14	0.14	0.05	2.8	0.999	2.78	0.946	4.1	0.755

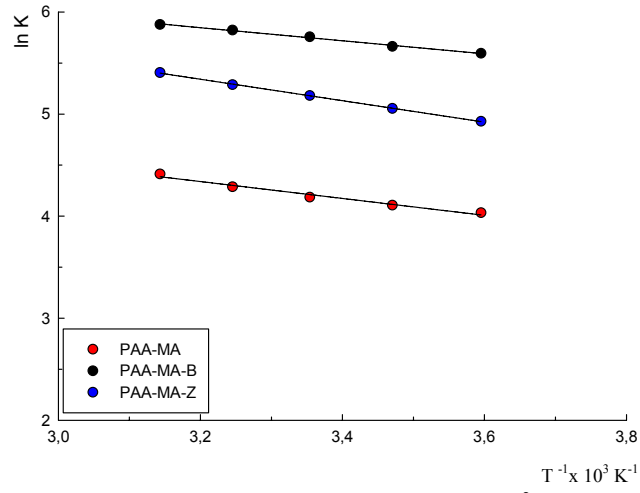
1.  $mol^{-1} kg dk^{-1}$ , 2.  $mol kg^{-1}$ , 3. dk, 4.  $mol kg^{-1} dk^{-1}$ , 5.  $mol kg^{-1} dk^{0.5}$ , 6.  $cm^2 dk^{-1}$ , \*İstatistiksel olarak anlamsız regresyon,  $p > 0.05$ .

İlgilenilen modellere uyumla ilgili regresyon katsayıları ( $R^2$ ) incelediğinde, yalancı ikinci dereceden kinetikle ilgili değerlerin tümünün istatistiksel olarak anlamlı olarak ( $R^2 > 0.995$ ,  $p < 0.05$ ), adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci dereceden çok ikinci derece modele uyduğu görülür. Bu uyum deneysel olarak ulaşılan  $Q_{M2}$  ile modelden hesaplanan  $Q_d$  değerlerinin yaklaşık aynı değeri veriyor olması ile de sabittir. Yalancı ikinci derece kinetik modelden (Ho ve McKay, 1999) türetilen adsorpsiyon başlangıç hızları (H) ve bunlardan hesaplanan yarılanma süreleri ( $t_{1/2}$ ), adsorpsiyonun tüm adsorbanlara tüm iyonlar için (maksimumu PAA-MA-Z'ye  $Tb^{3+}$  için 30 dk olmak üzere) hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

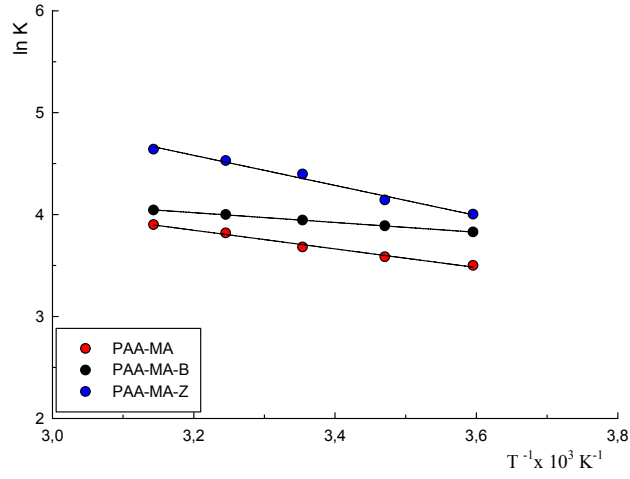
Weber-Morris modelinden hesaplanan parçacık içerisine difüzyon hızları tüm adsorbanlar için oldukça küçük değerlerde bulunmuştur. İkinci derece hız denkleminde mükemmel uyum ve Weber-Morris modelinden iki doğrusal bileşen elde edilmesi (birincisi adsorban yüzeyine hızlı taşınım, ikincisi ise parçacık içine taşınım ile ilgili) adsorpsiyonun derişime bağlı, kimyasal olduğunu ve hız belirleyen basamağın iyon değişimi/kompleks oluşumu olduğunu göstermiştir (Smiciklas ve ark., 2006). İlgilenilen iyonlar için Boyd denkliği ile hesaplanan difüzyon katsayılarının oldukça küçük değerlerde olması da bunun kanıtı olarak gösterilebilir. PAA-MA-Z'ye  $Tb^{3+}$  için bulunan difüzyon katsayısının yarılanma ömründeki uzunlukla benzer olarak diğerlerinden büyük oluşu,  $Tb^{3+}$  iyonlarının adsorpsiyonunda difüzyon faktörünün diğerlerine göre daha fazla olduğunu göstermektedir.

#### **4.5.4 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin (Termodinamik) Araştırılması**

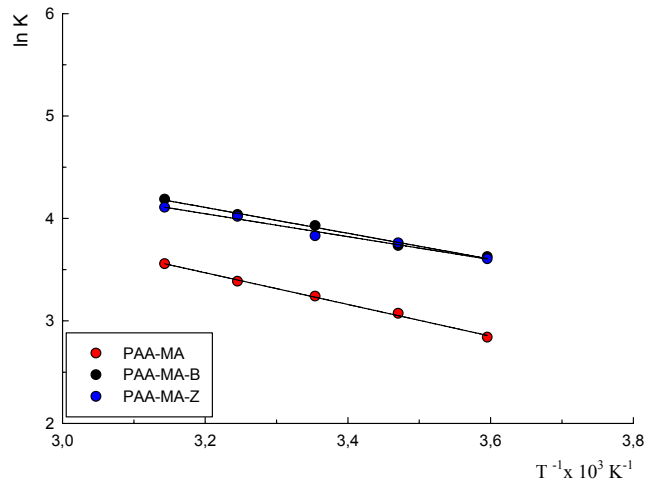
Şekil 4.50-52, araştırma sonucu bulunan verilerden (EK 16-18) çizilen vantHoff ' $\ln K_d - 1/T$ ' grafiklerini göstermektedir. Verilerin vantHoff denkleminde uyumundan hesaplanan  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ve  $\Delta G$  değerleri ile uyum katsayıları Çizelge 4.37'de sunulmuştur. Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir parametre olan ve DR modelinden türetilen  $E_{DR}$  değerleri de tartışmaya uygunluğu açısından aynı çizelgede yer almıştır.



Şekil 4.50 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z 'ye  $UO_2^{2+}$  adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu



Şekil 4.51 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z 'ye  $Tb^{3+}$  adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu



Şekil 4.52 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z 'ye  $Th^{4+}$  adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu

**Çizelge 4.37** PAA-MA'ya  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  adsorpsiyonunu ile ilgili termodinamik parametreler

	vantHoff Modeli				D-R Modeli	
	$\Delta H^1$	$\Delta S^2$	$-\Delta G^1$	$*R^2$	$E^1$	$*R^2$
$UO_2^{2+}$						
PAA-MA	6.9	58.2	10.4	0.976	8.9	0.960
PAA-MA-B	5.3	65.7	14.2	0.994	12.7	0.901
PAA-MA-Z	8.7	72.4	12.8	0.999	9.9	0.985
$Tb^{3+}$						
PAA-MA	7.6	56.3	9.2	0.999	10.2	0.977
PAA-MA-B	4.0	46.2	9.8	0.999	8.6	0.994
PAA-MA-Z	12.3	77.4	10.8	0.985	8.9	0.978
$Th^{4+}$						
PAA-MA	12.9	70.0	8.0	0.996	14.4	0.992
PAA-MA-B	10.5	67.7	9.7	0.991	13.2	0.992
PAA-MA-Z	9.3	63.4	9.6	0.983	14.4	0.985

1.  $kJ mol^{-1}$ , 2.  $J mol^{-1}K^{-1}$ , \*İstatistiksel olarak anlamlı korelasyon

Çizelge'deki entalpi değişim değerleri, tüm iyonların tüm adsorbanlara adsorpsiyonunu ısı alan (endotermik,  $\Delta H > 0$ ) süreçler olarak tanımlamaktadır. Entropi değişimi pozitif değerli,  $\Delta S > 0$ , adsorpsiyon serbest entalpi değişimi ( $\Delta G$ ) ile ilgili değerler ise beklenildiği gibi sürecin kendiliğinden olduğunu tanımlayan negatif değerli olarak bulunmuştur.

Çizelgedeki DR modelinden bulunan serbest enerji ( $E_{DR}$ ) değerleri tüm iyonlar için  $8 kJ mol^{-1}$  değerinden büyük bulunması, adsorpsiyonunun tüm iyonlar için kimyasal olduğunu kanıtlamaktadır.

#### 4.5.5 Tekrar Kullanılabilirlik Araştırması

PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z yapılarına 1000 ppm derişimdeki  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  çözeltilerinden adsorpsiyonu ve bunun adsorbanın 5 ardıl kullanımı için tekrarlanabilirliği ile ilgili sonuçlar Çizelge 4.38-40'da sunulmuştur.

**Çizelge 4.38** PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye  $UO_2^{2+}$  iyonunun adsorpsiyonu ile ilgili tekrar kullanımları sonucu %adsorpsiyon değerleri

Kullanım No	Adsorplanan miktar/%		
	PAA-MA	PAA-MA-B	PAA-MA-Z
1	69.4	75.8	65.0
2	-	75.3 (100) <sup>1</sup>	64.6 (99) <sup>1</sup>
3	-	74.6 (98)	64.7 (99)
4	-	73.7 (97)	63.9 (98)
5	-	72.9 (96)	64.0 (98)
Ort±SS	-	<sup>2</sup> 74.1±1.1 (97.8±1.7)	<sup>2</sup> 64.3±0.5 (98.5±0.6)

1. İlk kullanımdaki adsorpsiyonun %100 kabul edildiği duruma göre bağıl miktarlar, 2. İlk kullanımda elde edilen değer ile 4 ardıl kullanım ortalaması arasında anlamlı bir fark yoktur ( $p < 0.05$ )

**Çizelge 4.39** PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye Tb<sup>3+</sup> iyonunun adsorpsiyonu ile ilgili tekrar kullanımları sonucu %adsorpsiyon değerleri

Kullanım No	Adsorplanan miktar/%		
	PAA-MA	PAA-MA-B	PAA-MA-Z
1	24.8	33.2	43.9
2	-	25.9 (78) <sup>1</sup>	41.0 (93) <sup>1</sup>
3	-	23.0 (69)	39.4 (90)
4	-	22.1 (66)	38.1 (88)
5	-	20.6 (62)	37.2 (85)
Ort±SS	-	<sup>2</sup> 22.9±2.2 (68.8±6.8)	<sup>2</sup> 38.9±1.7 (89±3.4)

1. İlk kullanımdaki adsorpsiyonun %100 kabul edildiği duruma göre bağlı miktarlar, 2. İlk kullanımda elde edilen değer ile 4 ardıl kullanım ortalaması arasındaki fark anlamlıdır (p>0.05)

**Çizelge 4.40** PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye Th<sup>4+</sup> iyonunun adsorpsiyonu ile ilgili tekrar kullanımları sonucu %adsorpsiyon değerleri

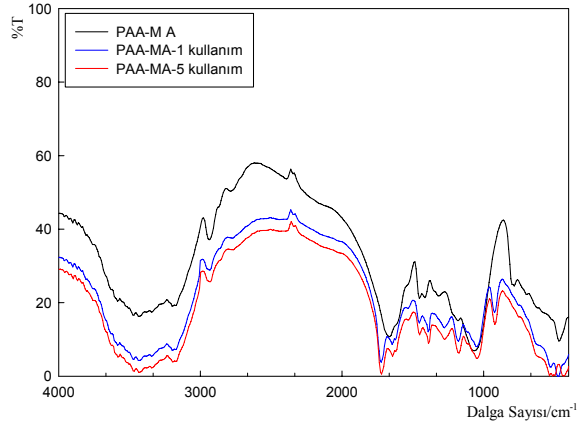
Kullanım No	Adsorplanan miktar/%		
	PAA-MA	PAA-MA-B	PAA-MA-Z
1	34.5	33.5	31.4
2	-	32.7 (97) <sup>1</sup>	30.9 (98) <sup>1</sup>
3	-	32.8 (97)	29.5 (94)
4	-	31.8 (94)	27.5 (88)
5	-	30.9 (91)	26.7 (85)
Ort±SS	-	<sup>2</sup> 32.1±0.9 (94.8±2.9)	<sup>2</sup> 28.7±1.9 (91.3±5.9)

1. İlk kullanımdaki adsorpsiyonun %100 kabul edildiği duruma göre bağlı miktarlar, 2. İlk kullanımda elde edilen değer ile 4 ardıl kullanım ortalaması arasındaki fark PAA-MA-B için anlamsız (p<0.05), PAA-MA-Z için anlamlıdır (p>0.05)

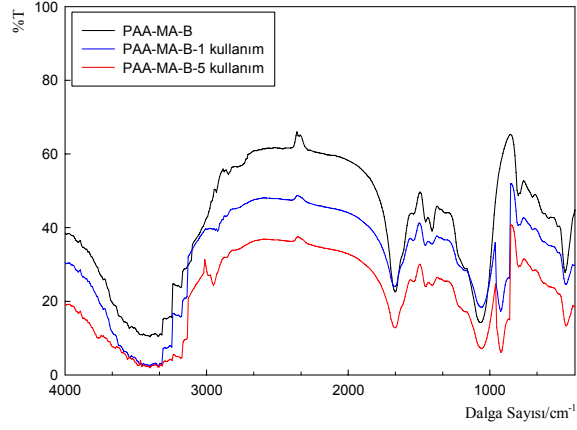
Her üç çizelgede de görülen ortak özellik, PAA-MA'nın ancak bir kez kullanılabilmesidir. PAA-MA'nın tekrar kullanılmayışı, adsorplanan iyonlarının geri kazanımında kullanılan HCl nedenli olarak yapıdaki aktif uçların asidik ortamda hidrolize uğramalarındandır.

Tüm iyonlar için artan kullanım sayısı ile birlikte adsorplanan miktar azalıyor görünmesine karşın, ilk kullanım için elde edilen % adsorpsiyon değerleri ile bu kullanımı izleyen 4 ardıl kullanımın ortalaması ve standart sapması istatistiksel olarak değerlendirildiğinde, farkın UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> için anlamsız olduğu görülür. Fark, Tb<sup>3+</sup> için her iki kompozit içinde anlamlı iken, bu durum Th<sup>4+</sup> için PAA-MA-B'de anlamsız ve PAA-MA-Z'de anlamlıdır. Adsorpsiyondaki artan kullanım sayısı ile birlikte görülen azalma eğiliminin 3 nedeni olabilir. Bunlar; 1. Özellikle ilk kullanım sonrası adsorplanan iyonların geri kazanımı sırasında kullanılan 1 M HCl nedenli olarak kompozit bileşimine tamamen katılmayan ve kompozit yüzeyinde de PAA-MA olarak yer alan yapıdaki aktif merkezlerin kısmi hidrolizidir. 2. Kompozitteki aktif merkezlere tutunmuş iyonların tamamen geri kazanılmayışıdır (kullanılan geri kazanım çözültisi miktarının yetersiz kalması).

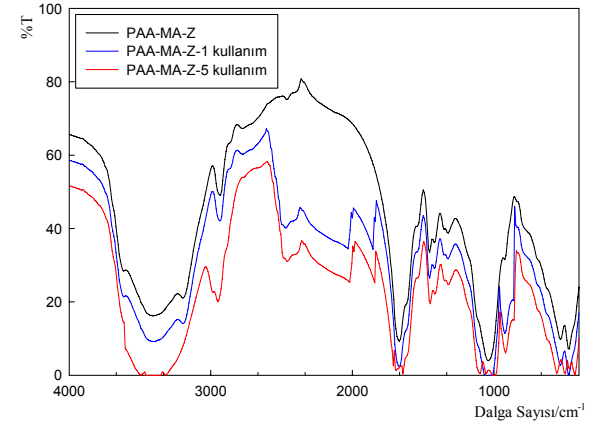
3. İlk kullanımdaki adsorpsiyon B ve Z’de yer alan değişebilir katyonlar (Na, K vb.) ile yer değişimi üzerinden gerçekleşmiş ve bu merkezler HCl ile geri kazanım sürecinde protonlanmış, yüzeyin protona olan ilęisinin daha büyük olması sonucu iyon/proton değişimi azalmıştır. Aşağıda, Şekil 4.53-55’de verilen, kompozitlerin kullanım öncesi, 1 ve 5 kullanım sonrası FT-IR spektrumları tüm adsorbanlar ve iyonlar için artan kullanım sayısı ile piklerin yerinde değişim olmaksızın, şiddetlerinin arttığını göstermektedir. Bu durum yukarıda tartışılan tekrara kullanılabilirlik ile ilgili etkenlerden üçüncüsüne kanıt olarak değerlendirilmiştir.



(a)



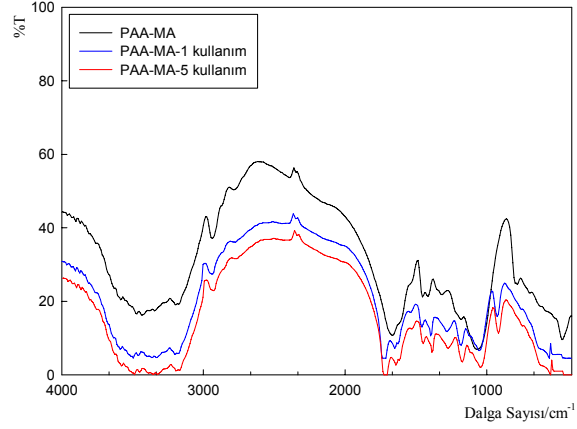
(b)



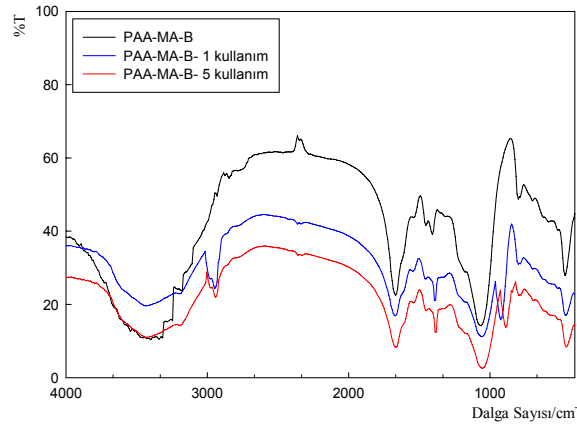
(c)

**Şekil 4.53** PAA-MA (a), PAA-MA-B (b) ve PAA-MA-Z (c)'nin  $\text{UO}_2^{2+}$  adsorpsiyonu için kullanım öncesi, 1 ve 5 kullanım sonrası elde edilen FT-IR spektrumları

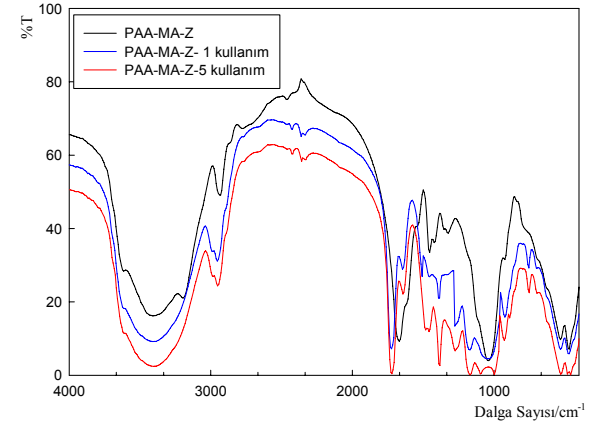




(a)

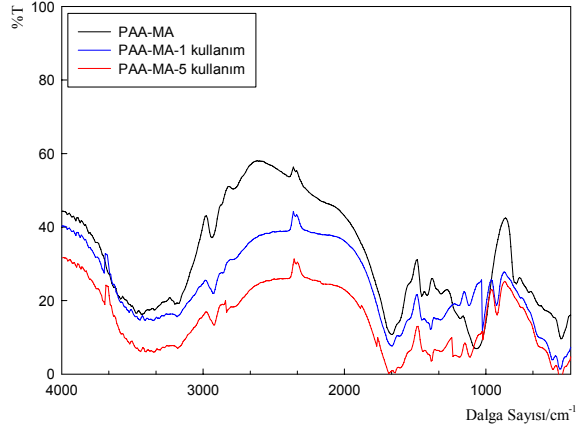


(b)

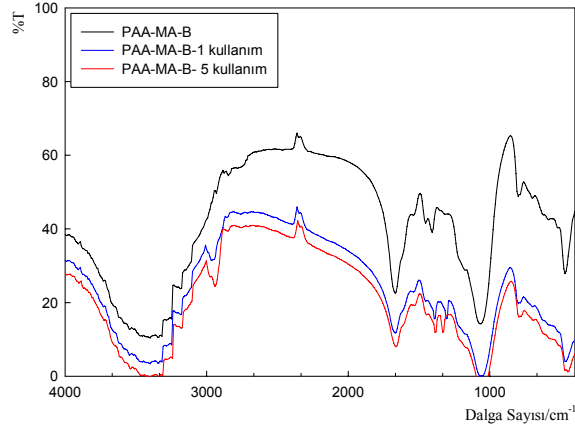


(c)

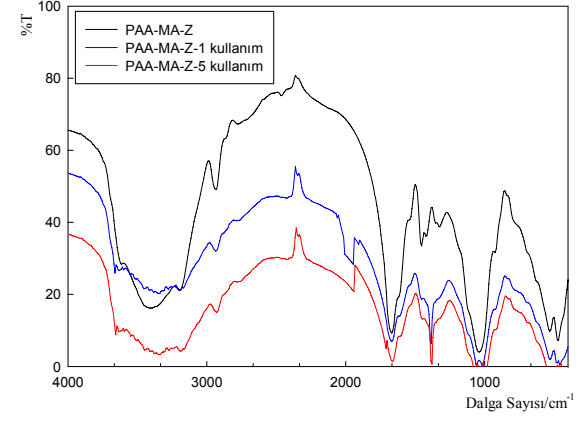
**Şekil 4.54** PAA-MA (a), PAA-MA-B (b) ve PAA-MA-Z (c)'nin Tb<sup>3+</sup> adsorpsiyonu için kullanım öncesi, 1 ve 5 kullanım sonrası elde edilen FT-IR spektrumları



(a)



(b)



(c)

**Şekil 4.55** PAA-MA (a), PAA-MA-B (b) ve PAA-MA-Z (c)'nin  $\text{Th}^{4+}$  adsorpsiyonu için kullanım öncesi, 1 ve 5 kullanım sonrası elde edilen FT-IR spektrumları

#### 4.5.6 Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisini Araştırılması

PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye 1000 ppm  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  çözeltilerinden iyon adsorpsiyonunun ortam iyon şiddeti ( $0.01-0.30 \text{ mol L}^{-1}$   $CaCl_2$  varlığında) ile değişimi sonuçları Çizelge 4.41-43'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.41** PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z adsorbanları için  $UO_2^{2+}$  iyonunun adsorpsiyonunun ortam iyonik şiddeti ile değişimi

<u>[CaCl<sub>2</sub>]/ mol L<sup>-1</sup></u>	<u>%Adsorpsiyon</u>		
	<u>PAA-MA</u>	<u>PAA-MA-B</u>	<u>PAA-MA-Z</u>
0	49.6 (0.18)*	76.2 (0.28)*	63.6 (0.23)*
0.01	49.0	76.2	64.8
0.02	48.0	76.6	65.0
0.04	47.6	76.8	65.6
0.08	47.5	77.2	65.7
0.10	48.0	77.0	66.0
0.20	46.7	82.1	66.1
0.25	46.7	77.6	66.5
0.30	46.3	77.0	66.0
Ort±SS(n=8)	47.5±0.9 (0.17)*	77.6±1.9 (0.28)*	65.7±0.6 (0.24)*

\* Adsorplanan miktarların mol kg<sup>-1</sup> olarak eşdeğeri

**Çizelge 4.42** PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z adsorbanları için  $Tb^{3+}$  iyonunun adsorpsiyonunun ortam iyonik şiddeti ile değişimi

<u>[CaCl<sub>2</sub>]/ mol L<sup>-1</sup></u>	<u>%Adsorpsiyon</u>		
	<u>PAA-MA</u>	<u>PAA-MA-B</u>	<u>PAA-MA-Z</u>
0	24.2 (0.15)*	32.9 (0.20)*	43.4 (0.26)*
0.01	24.3	27.8	39.6
0.02	24.3	28.3	39.8
0.04	23.4	27.9	40.2
0.08	23.4	29.0	40.1
0.10	24.2	30.2	40.7
0.20	23.3	30.5	41.6
0.25	23.8	31.4	42.9
0.30	23.1	32.1	42.5
Ort±SS(n=8)	23.7±0.5 (0.14)*	29.7±1.6 (0.18)*	40.9±1.3 (0.25)*

\* Adsorplanan miktarların mol kg<sup>-1</sup> olarak eşdeğeri

**Çizelge 4.43** PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z adsorbanları için Th<sup>4+</sup> iyonunun adsorpsiyonunun ortam iyonik şiddeti ile değişimi

[CaCl <sub>2</sub> ]/ mol L <sup>-1</sup>	%Adsorpsiyon		
	PAA-MA	PAA-MA-B	PAA-MA-Z
0	26.5 (0.11)*	34.8 (0.15)*	31.8 (0.13)*
0.01	21,1	32.9	27.8
0.02	21.8	33.6	28.4
0.04	23.2	32.4	26.2
0.08	22.0	34.4	27.6
0.10	22.7	35.4	25.3
0.20	22.9	34.7	30.9
0.25	22.7	34.4	31.4
0.30	23.9	34.1	31.5
Ort±SS(n=8)	22.5±0.9 (0.09)*	34.0±1.0 (0.14)*	28.6±2.4 (0.12)*

\* Adsorplanan miktarların mol kg<sup>-1</sup> olarak eşdeğeri

Çizelgelerde yer alan tüm iyonlar için görülen ortak durum, adsorpsiyonun ortam iyon şiddeti ile değişmediğidir. 1/3 oranda 'B' adsorbanı içeren PHEMA-B için yapılan iyonik şiddet etkisi araştırması özellikle UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> olmak üzere UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ve Tb<sup>3+</sup> adsorpsiyonunun, ortam iyon şiddetinin benzer şekilde sağlandığı PAA-B ve PAA-Z (adsorban olarak 1/3 oranda B veya Z içeren) ile yapılan önceki bir araştırma sonuçları ise (Baybaş, 2009) Th<sup>4+</sup> adsorpsiyonunun ortam iyon şiddetinden etkilenerek azaldığını göstermiştir. Önceki araştırma verileri ve bu araştırmadan bulunan sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, ilgilenilen kompozitlerin 2/3 oranda B veya Z içermesine karşın PAA-MA'dan daha yüksek miktarda adsorpsiyon yapması ve bu miktarın iyonik şiddetten etkilenmeksizin korunuyor olmasından PAA-MA'yı kompozit olarak kullanmanın avantajı görülür. Kompozit olarak kullanım, PAA-MA'ya tekrar kullanılabilirlik kısmında kanıtlandığı gibi asidik ortama ve bu bölümde gösterildiği gibi yüksek iyonik şiddet ortamına dayanıklılık kazandırmıştır.

#### 4.5.7 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup> ve Th<sup>4+</sup> için Seçicilik Araştırılması

PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'nin, çalıtılan iyonların eş derişim (5.0x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, 1350 ppm UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 795 ppm Tb<sup>3+</sup> ve 1160 ppm Th<sup>4+</sup>) ve olası kombinasyonlarda buldukları ortamdan adsorplama seçiciliği ile ilgili araştırma sonuçları Çizelge 4.44'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.44** PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'nin  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  için seçiciliği

İyon Kombinasyonları	Adsorpsiyon/%		
	PAA-MA	PAA-MA-B	PAA-MA-Z
<u><math>UO_2^{2+}</math>, <math>Tb^{3+}</math> ve <math>Th^{4+}</math></u>			
$UO_2^{2+}$	39.8 (0.14)*	39.8 (0.14)	32.5 (0.12)
$Tb^{3+}$	22.6 (0.14)	19.6 (0.12)	25.7 (0.16)
$Th^{4+}$	18.8 (0.08)	13.0 (0.06)	10.6 (0.05)
<u><math>UO_2^{2+}</math> ve <math>Tb^{3+}</math></u>			
$UO_2^{2+}$	42.3 (0.14)	42.3 (0.14)	29.3 (0.10)
$Tb^{3+}$	15.9 (0.09)	33.3 (0.19)	38.2 (0.22)
<u><math>UO_2^{2+}</math> ve <math>Th^{4+}</math></u>			
$UO_2^{2+}$	40.5 (0.15)	40.4 (0.15)	30.4 (0.11)
$Th^{4+}$	19.1 (0.08)	23.2 (0.10)	28.4 (0.12)
<u><math>Tb^{3+}</math> ve <math>Th^{4+}</math></u>			
$Tb^{3+}$	35.0 (0.21)	36.8 (0.23)	45.3 (0.27)
$Th^{4+}$	35.5 (0.16)	29.2 (0.13)	10.6 (0.05)

\* Adsorplanan miktarların mol  $kg^{-1}$  olarak eşdeğeri

Çizelgede verilen sonuçlar değerlendirildiğinde; üçlü iyon kombinasyonunda her üç adsorbanın da  $UO_2^{2+}$  iyonununa ilgisinin diğer iyonlara göre yüksek olduğu görülür.  $UO_2^{2+}$  ve  $Tb^{3+}$  kombinasyonunda PAA-MA'nın  $Tb^{3+}$ 'ye olan düşük ilgisi özellikle PAA-MA-Z olmak üzere her iki kompozit yapılar için de artmaktadır. Benzer eğilim  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  kombinasyonunda da görülmektedir. PAA-MA'nın  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  ikilisine olan eşit ilgisi PAA-MA-B'de de korunmakta iken PAA-MA-Z  $Tb^{3+}$  için seçici davranmaktadır. Bu durum bu iki iyonun bulunduğu ortamdan  $Th^{4+}$ 'nin katı fazda zenginleşebileceğini göstermektedir. Sonuç olarak her üç adsorbanın da iyonlara olan seçicilik ilgisi  $UO_2^{2+} > Tb^{3+} > Th^{4+}$  sıralamasındadır.

#### 4.5.8 Deniz suyundan Adsorpsiyon Araştırılması

PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye deniz suyunun farklı derişimlerde  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  içerdiği ortamlardan iyon adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar Çizelge 4.45'de verilmiştir.

**Çizelge 4.45** PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z'ye değişen derişimlerde  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  içeren deniz suyundan adsorpsiyon

Derişim/ppm	%Adsorpsiyon		
	PAA-MA	PAA-MA-B	PAA-MA-Z
<u><math>UO_2^{2+}</math></u>			
25	59.7 ( $5.5 \times 10^{-3}$ ) <sup>1</sup>	21.2 ( $1.9 \times 10^{-3}$ )	23.2 ( $2.1 \times 10^{-3}$ )
50	50.0 ( $9.3 \times 10^{-3}$ )	12.5 ( $2.3 \times 10^{-3}$ )	31.7 ( $5.9 \times 10^{-3}$ )
75	36.5 (0.01)	10.2 ( $2.9 \times 10^{-3}$ )	36.5 (0.01)
100	26.9 (0.01)	7.6 ( $2.8 \times 10^{-3}$ )	28.3 (0.01)
100 <sup>3</sup>	(0.02)	(0.04)	(0.04)
<u><math>Tb^{3+}</math></u>			
1 <sup>2</sup>	58.8 ( $3.5 \times 10^{-4}$ )	86.7 ( $5.1 \times 10^{-4}$ )	95.6 ( $5.1 \times 10^{-4}$ )
10	45.2 ( $2.7 \times 10^{-3}$ )	83.7 ( $4.9 \times 10^{-3}$ )	97.1 ( $5.2 \times 10^{-3}$ )
25	47.0 ( $7.0 \times 10^{-3}$ )	85.4 (0.01)	95.4 (0.01)
50	48.1 (0.01)	86.3 (0.02)	92.4 (0.02)
75	40.9 (0.02)	79.1 (0.03)	82.8 (0.03)
100	31.0 (0.02)	62.8 (0.04)	62.3 (0.04)
100 <sup>3</sup>	(0.04)	(0.04)	(0.04)
<u><math>Th^{4+}</math></u>			
25	19.0 ( $2.0 \times 10^{-3}$ )	7.2 ( $7.6 \times 10^{-4}$ )	8.3 ( $8.8 \times 10^{-4}$ )
50	45.6 ( $9.8 \times 10^{-3}$ )	49.7 (0.01)	45.6 ( $9.8 \times 10^{-3}$ )
75	55.9 (0.02)	35.6 (0.01)	35.7 (0.01)
100	50.6 (0.02)	29.5 (0.01)	28.0 (0.01)
100 <sup>3</sup>	(0.02)	(0.04)	(0.04)

1. Adsorplanan miktarların mol  $kg^{-1}$  olarak eşdeğeri, 2. 1-10 ppm derişimler spektrofotometrik yöntemle saptanan  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonları için ölçüm limitlerinin altında olduğundan çalışılmamıştır, 3. 100 ppm ilgili iyonun saf sudaki çözeltisinden adsorplanan miktar, mol  $kg^{-1}$

pH değeri 6.8 olarak ölçülen deniz suyundan PAA-MA ve PAA-MA-B'ye adsorplanan  $UO_2^{2+}$  miktarı artan derişimle birlikte bağıl olarak azalırken adsorplanan mutlak miktar yaklaşık sabit kalırken, PAA-MA-Z için artmakta ve 100 ppm derişim için PAA-MA'ya eşit miktarda adsorpsiyon gerçekleşmektedir. 100 ppm derişimli saf sudan gerçekleşen adsorpsiyon aynı derişimli deniz suyundan gerçekleşen miktarla kıyaslandığında adsorpsiyon veriminin PAA-MA ve PAA-MA-Z için %25 verimle gerçekleştiği görülür.  $Tb^{3+}$  için bulunan sonuçlar, kompozitlere olan adsorpsiyonun PAA-MA'dan oldukça yüksek olduğunu kanıtlamaktadır. Adsorplanan miktar bu iyonu eş derişimde içeren sulu saf sudan gerçekleşen adsorpsiyonla aynı miktardadır. Adsorbanların  $Th^{4+}$  için davranışı, her 3 adsorban için de belli bir artıştan sonra sabit adsorpsiyonu göstermektedir. Kompozit adsorbanların saf sudaki adsorpsiyon verimleri %75 azalırken, deniz suyu PAA-MA'ya gerçekleşen adsorpsiyonu etkilememektedir.

Sonuç olarak, deniz suyundan adsorpsiyon ile ilgili sonuçlar PAA-MA-Z'nin her u iyon içinde, PAA-MA-B'nin ise daha çok +3 ve +4 değerlikli iyonlar için seçici davranış göstereceğini kanıtlar niteliktedir.

## 5. SONUÇLAR

Bulunan sonuçlar, bulgu ve tartışma bölümünde verilen her bir alt başlık kapsamında aşağıda sunulmuştur.

### 5.1 B, PHEMA bileşenleri ve PHEMA-B kompoziti ile ilgili sonuçlar

- FT-IR analizleri sonuçları; B ve PHEMA için verilen tüm karakteristik bantların spektrumlarında bulunduğu görülür. PHEMA-B'nin bileşenlerinde gözlenen karakteristik bantlar, şiddetleri değişik olmakla birlikte maksimumlarında her hangi bir kayma olmaksızın kompozite ait spektrumda yer almaktadır. Bu gözlem PHEMA-B'nin yeni bir hibrit materyal olmadığı, hem B hem de PHEMA'nın özelliklerini gösteren bir kompozit olduğunu kanıtlar niteliktedir.
- B ve PHEMA-B'ye ait XRD spektrumları, B yapısına PHEMA katılması sonucu B'nin  $d_{001}$  tabakalarında açılmaya neden olduğunu ve polimerleşmenin PHEMA-B yapısının tabakaları arasında da gerçekleştiğini göstermiştir. Değişimin nano ölçekte gözlenmesi (1-10 nm), PAA-B'nin bir nano-kompozit olarak değerlendirilebileceği sonucunu doğurmuştur.
- PHEMA-B'nin SEM görüntüleri, bir mineral olan B yapısına amorf görünümlü PHEMA girmesiyle oluşan kompozitin polimerle kaplanmış tanecikli görüntülerle bileşenlerinden tamamen farklı bir yapıya dönüştüğünü kanıtlamıştır.
- BET ve porozite ölçüm sonuçları, PHEMA-B yüzey alanının B'den küçük, PHEMA'dan büyük olduğunu, kompozit oluşumunun PHEMA'nın gözenek yarıçapını etkilemediğini ve PHEMA'ya 'B' katılmasının polimer gözeneklilik hacminde artışa neden olduğunu kanıtlamıştır.
- TGA analizleri, PHEMA yapısına B katılmasının polimer yapısal kararlılığını arttırdığını ve bunun sonucu olarak PHEMA için gözlenen maksimum kütle kayıp sıcaklığının  $275^{\circ}\text{C}$ 'den  $290^{\circ}\text{C}$ 'ye yükseldiğini,  $200-400^{\circ}\text{C}$  aralığındaki kütle kaybının anlamlı bir şekilde azaldığını kanıtlamıştır.
- PHEMA-B'nin su tutma kapasitesi değerleri, PHEMA hidrojel içerisine B tutuklanması ile elde edilen kompozitin her iki bileşenin özelliğinden tümüyle farklı olarak çok daha fazla su tutabilen bir nitelik kazandığını göstermektedir.
- PHEMA-B için SYN değeri yaklaşık nötr pH değerinde olan 6.7 olarak bulunmuştur.



- Adsorpsiyonun pH ile değişimi araştırması, adsorpsiyonun en fazla Th olmak üzere tüm ilgilenilen iyonlar için artan pH ile arttığını göstermiştir. Bu artış, yaklaşık pH=3 değerinde bir plato değere ulaşmıştır.
- Adsorpsiyonun derişimle değişimi çalışmaları sonucu elde edilen Q-C<sub>d</sub> izotermelerinin tümü Giles sınıflandırmasına göre L veya H tipe uymaktadır. İzotermeler ilgilenilen adsorpsiyon modellerine uyumundan bulunan regresyon katsayılarına uygulanan t-testi, izotermelerin her üç modelle de uyumlu olduğunu göstermiştir. Langmuir modelinden bulunan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri  $Tb^{3+} > UO_2^{2+} > Th^{4+}$  sıralamasında bulunmuştur. Sonuçlar, sulu ortamda koagülasyon/agregasyon nedeniyle adsorban amaçlı kullanılamayan bentonitin, PHEMA-B kompoziti şeklinde pratik olarak kullanılabilceğini kanıtlamıştır.
- $UO_2$ , Tb ve Th adsorpsiyonun süreyle değişimi araştırmalarının sonucunda; adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece modele uyduğu görülmüştür. Yalancı ikinci derece kinetik modelden türetilen adsorpsiyon başlangıç hızları (H) ve bunlardan hesaplanan yarılanma süreleri ( $t_{1/2}$ ), adsorpsiyonun tüm iyonlar için hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Weber-Morris modeli ile yapılan değerlendirmeler, adsorpsiyonun derişim kontrollü ve kimyasal olduğunu kanıtlamıştır.
- $UO_2$ , Tb ve Th adsorpsiyonun termodinamiği çalışmalarının sonucunda bulunan entalpi değişim değerleri, adsorpsiyonun ısı alan (endotermik,  $\Delta H > 0$ ) süreç olarak tanımlamaktadır. Entropi değişimi pozitif değerli,  $\Delta S > 0$ , adsorpsiyon serbest entalpi değişimi ( $\Delta G$ ) ile ilgili değerler ise sürecin kendiliğinden olduğunu tanımlayan negatif değerli olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun iyonlara göre kendiliğinden olma derecesi  $UO_2^{2+} > Tb^{3+} > Th^{4+}$  sıralamasındadır. DR modelinden türetilen serbest enerji ( $E_{DR}$ ) değerleri, adsorpsiyonun tüm iyonlar için kimyasal olduğunu kanıtlamıştır.
- Tekrar kullanılabilirlik çalışmaları PHEMA-B'nin her üç iyon içinde tekrar kullanılabilir olduğunu göstermiştir.
- Adsorpsiyona  $CaCl_2$  derişimine bağlı iyonik şiddet artışının etkisi çalışmalarından elde edilen sonuçlar; adsorpsiyonun, ortam iyonik şiddetiyle en fazla  $UO_2^{2+}$  için olmak üzere  $UO_2^{2+}$  ve  $Tb^{3+}$  için azaldığını, ancak  $Th^{4+}$  için değişmediğini göstermiştir.

- Seçicilik araştırmasından, PHEMA-B'nin  $UO_2^{2+}$  iyonunun bulunduğu tüm ortamlarda bu iyonla daha çok ilgi duyduğunu ve seçiciliğin artan iyon yükü ile azalan bir şekilde  $UO_2^{2+} > Tb^{3+} > Th^{4+}$  sıralamasında olduğu görülmüştür.
- 1-100 ppm  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  veya  $Th^{4+}$  içeren deniz suyundan adsorplanan iyon miktarları,  $UO_2^{2+}$  için artan iyon derişimiyle değişmemiş, ancak en fazla  $Th^{4+}$  olmak üzere  $Th^{4+}$  ve  $Tb^{3+}$  için arttığını bulunmuştur. PHEMA-B deniz suyu ortamından bulunan +3 ve +4 değerlikli bu iyonlar için seçici davranmıştır.

## 5.2 PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z kompozitleri ile ilgili sonuçlar

- FT-IR analizleri sonuçları; ilgilenilen tüm kompozit yapılarda polimerleşme sürecinde PAA-MA ile mineraller arasında kimyasal bağlanma olmadığını göstermiş, kompozit bileşimlerinin mineral ve PAA-MA'nın kendi özelliklerini koruduğu katı-katı karışımları olduğunu kanıtlanmıştır.
- B ve PAA-MA-B'ye ait XRD spektrumlarının karşılaştırmalı değerlendirmesi, B yapısına PAA-MA katılması sonucu B'nin  $d_{001}$  tabakalarında açılmaya neden olduğunu ve polimerleşmenin PAA-MA-B yapısının tabakaları arasında da gerçekleştiğini göstermiştir.

Mineral yapısı B'de olduğu gibi tabakalı olmayan Z ve PAA-MA-Z ile ilgili XRD sonuçları, saf Z'de gözlenen  $d_{020}$  ve  $d_{004}$  düzlemleri gibi çok sayıdaki yansımaların PAA-MA-Z spektrumunda kaybolduğu görülmüş ve bu durum öğütme sürecinin etkisi olarak değerlendirilmiştir. Nitekim, Debye-Scherrer denkliğinden yararlanarak her bir yansıma açısı için hesaplanan kristal boyutları PAA-MA-Z içindeki Z'nin bazı düzlemler boyunca büyüdüğünü bazıları için ise küçüldüğünü göstermiştir.

- Yapılara ait SEM görüntüleri; tabakalı ve blok görümlü B ve granül görümlü Z yapılarına amorf görümlü PAA-MA girmesiyle oluşan kompozitlerin bileşenlerinden tamamen farklı bir yapıya dönüştüğünü göstermiştir.
- BET ve gözeneklilik ölçümlerinden, gözenekleri büyük ancak gözenek hacmi küçük olan PAA-MA'ya Z'nin katılmasının PAA-MA'ya büyük gözenek hacmi ve küçük gözeneklilik kazandırdığı ve bunun bir adsorban için aranan bir özellik olduğu sonucuna varılmıştır.

- Kompozitler ve bileşenleri ile ilgili TGA analizleri, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z için maksimum kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık aralıklarının PAA-MA için gözlenenlerle benzer olduğunu, ancak PAA-MA yapısına B katılmasının maksimum kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklığı azaltırken, Z katılmasının bu sıcaklığı arttırdığını göstermiştir. Bu sonuçlar B ve Z'nin ısıl bozunmaya olan katalizör katkısı olarak değerlendirilmiştir.
- Su tutma kapasiteleri ile ilgili sonuçlar, PAA-MA-B'nin bileşenlerinden daha yüksek, ancak PAA-MA-Z'nin yaklaşık aynı aranda su tuttuğunu göstermiştir.
- SYN değerleri PAA-MA için 6.2, PAA-MA-B için 6.5 ve PAA-MA-Z için 6.0 olarak bulunmuştur.
- Adsorpsiyonun pH ile değişimi sonuçları, adsorplanan miktarların artan pH ile arttığını ve yaklaşık  $pH_i=3$  değerinde sabit değerlere ulaştığını göstermiş, kompozitlere adsorplanan miktarların PAA-MA'ya olan miktardan daha yüksek olduğunu kanıtlamıştır.
- Adsorpsiyonun derişimle değişimi çalışmaları sonucu elde edilen  $Q-C_d$  izotermelerinin, adsorbanların ilgilenilen iyonlar için yüksek ilgiyi tanımlayan L veya H tipler uyduğu görülmüştür.

PAA-MA, PAA-MA-B ve PAA-MA-Z için bulunan adsorpsiyon kapasiteleri, PAA-MA'yı B ile kompozit bileşiminde kullanmanın kapasiteyi  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  için etkilemezken  $Tb^{3+}$  için anlamlı bir şekilde arttırdığını, ancak Z bileşiminde kullanmanın tüm iyonlar için arttırdığını kanıtlamıştır.

- $UO_2$ , Tb ve Th adsorpsiyonun süreyle değişimi araştırmaları, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceye uyduğunu, bu modelden türetilen yarılanma süreleri ise adsorpsiyonun tüm adsorbanlara, tüm iyonlar için (maksimumu PAA-MA-Z'ye  $Tb^{3+}$  için 30 dk) olmak üzere hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Weber-Morris modeli ile yapılan değerlendirmeler, adsorpsiyonun derişim kontrollü ve kimyasal olduğunu kanıtlamıştır.
- Adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi ile ilgili veriler, tüm iyonların tüm adsorbanlara adsorpsiyonunu ısı alan (endotermik,  $\Delta H > 0$ ) süreçler olarak tanımlamıştır. Entropi değişimi pozitif değerli,  $\Delta S > 0$ , adsorpsiyon serbest entalpi değişimi ( $\Delta G$ ) ile ilgili değerler ise beklenildiği gibi sürecin kendiliğinden olduğunu tanımlayan negatif değerli olarak bulunmuştur. DR

modelinden bulunan serbest enerji değerlerinin tüm iyonlar için  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  değerinden büyük bulunması, adsorpsiyonunun tüm iyonlar için kimyasal olduğunu kanıtlamıştır.

- Tekrar kullanılabilirlik ile ilgili araştırma sonuçları, PAA-MA'nın asidik ortamda hidrolize uğraması nedeniyle olarak ancak bir kez, kompozitlerin ise  $\text{UO}_2^{2+}$  için yaklaşık %100 verimle tekrar kullanılabilirken, bu durumun  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  için değişken olduğunu göstermiştir (PAA-MA-Z,  $\text{Tb}^{3+}$  için artan kullanım sayısı ile azalan adsorpsiyon gösterirken,  $\text{Th}^{4+}$  için sorunsuz kullanılabilir. PAA-MA-B ise her iki iyon için de azalan adsorpsiyona sahiptir). Adsorpsiyondaki artan kullanım sayısı ile birlikte görülen azalma eğilimi 3 olası nedenle açıklanmıştır; 1. İlk kullanım sonrası adsorplanan iyonların geri kazanımı sırasında kullanılan 1 M HCl nedeniyle olarak kompozit bileşimine tamamen katılmayan ve kompozit yüzeyindeki PAA-MA'daki aktif merkezlerin kısmi hidrolizidir. 2. Kompozitteki aktif merkezlere tutunmuş iyonların tamamen geri kazanılmayıdır. 3. İlk kullanımdaki adsorpsiyon B ve Z'de yer alan değişebilir katyonlar (Na, K vb.) ile yer değişimi üzerinden gerçekleşmiş ve bu merkezler HCl ile geri kazanım sürecinde protonlanmış, yüzeyin protona olan ilgisinin daha büyük olması sonucu iyon/proton değişimi azalmıştır.
- Adsorpsiyona iyonik şiddet artışının etkisi çalışmalarından elde edilen sonuçlar, ilgilenilen iyonların kompozitlere adsorplanan miktarlarının ortam iyon şiddeti ile değişmediğini göstermiştir.
- Adsorbanların seçicilik araştırması sonucunda, her üç adsorbanında, ilgilenilen iyonların üçlü ve  $\text{UO}_2^{2+}$  içeren ikili kombinasyonlarını içeren çözeltilerden  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonunu daha yüksek oranda tercih ettiği görülmüştür. Her üç adsorbanın da iyonlara olan seçicilik ilgisi  $\text{UO}_2^{2+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Th}^{4+}$  sıralamasında bulunmuş, PAA-MA-Z'nin  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  ikilisinin bulunduğu ortamdan  $\text{Tb}^{3+}$  için seçici davranması önemli görülmüştür.
- Kompozitlerin, ilgilenilen iyonları içeren deniz suyu ve saf sudan adsorpladıkları miktarlarının kıyaslanması sonucunda, her iki kompozitin adsorpsiyon etkinliğinin  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  için değişmediği, ancak deniz suyundan gerçekleşen adsorpsiyonun  $\text{UO}_2^{2+}$  için azaldığı görülmüştür.

## 6. KAYNAKLAR

Akgöl, S., Kuş, E., Kara, A., Şenel, S., Denizli, A., (2005). Journal of Applied Polymer Science, Porous Dye Affinity Beads for Nickel Adsorption from Aqueous Solutions: A Kinetic Study 100, 5056–5065

Akkas, P., Sarı, M., Sen, M., (1999). Radiation Physics and Chemistry, The effect of external stimuli on the Bovine Serum Albumin adsorption capacity of poly(acrylamide/maleic acid) hydrogels prepared by gamma rays, 55, 717-721

Akkaya, R., (2005). Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kitosan ve Poliakrilamit-kitosan kompozitlerine U, Th, Pb, Tl, Ra, Bi ve Ac, adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek lisans tezi

Akkaya, R., ve Ulusoy, U., (2008). Adsorptive features of chitosan entrapped in polyacrylamide hydrogel for  $Pb^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$  and  $Th^{4+}$ , Journal of Hazardous Materials 151 380–388

Alexandre, M., Dubois, P., (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of new class materials, Mat. Sci and Eng., 28, 1-63

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

Anirudhan, T. S., Suchithra, P. S., Radhakrishnan, P. G., (2009). Applied Clay Science, Synthesis and characterization of humic acid immobilized-polymer/bentonite composites and their ability to adsorb basic dyes from aqueous solutions, 43, 336–342

Argun, ME., (2008). Journal Of Hazardous Materials, Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics, 150, 587-595

Aranovich, GL., Hocker, T., Wu, DW., (1997). Journal of Chemical Physics, Nonrandom behavior in multicomponent lattice mixtures: Effects of solute size and shape, 106, 10282-10291

Arslan, F., Tümtürk, H., Çaykara, T., (2000). Food Chemistry, The effect of gel composition on the adsorption of invertase on poly(acrylamide/maleic acid) hydrogels, 70, 33-38

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

Ayvazoğlu, NR., Oh, HK., Koziib, FM., (2006). Exceptional Children, Explaining physical activity in children with visual impairments: A family systems approach, 72, 235-248

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

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

Barrer, R. M., Makk\_, M.B., (1964). Molecular sieve sorbents from clinoptilolite, Can. J. Chem., 42, p. 1481–1487

Barrer, RM., Trombe, JC., (1978). Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, Reactions of Silane With Zeolitic Water, 12, 1746-1752

Baybaş, D., (2003). Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimerik Bir Adsorbanla Sulu Ortamlardan Uranyum ve Toryum Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi

Baybaş, D., (2009). Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Poliakrilamit-alüminasilikat kompozitleri karakterizasyonu ve Toryum için Adsorpsiyon özelliklerinin araştırılması, Doktora Tezi

Bayramoğlu, G., Akgöl, S., Bulut, A., Denizli, A., Arıca, M.Y., (2003). Biochemical Engineering Journal, Covalent immobilisation of invertase onto a reactive film composed of 2-hydroxyethyl methacrylate and glycidyl methacrylate: properties and application in a continuous flow system, 14, Pages 117-126

Bayramoğlu, G., Loğoğlu, E., Arıca, M.Y., (2007). Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Cytochrome c adsorption on glutamic acid ligand immobilized magnetic poly(methylmethacrylate-co-glycidylmethacrylate) beads, 29, 55-62

Bentouhami, Gilles M. Bouet, Jean Meullemeestre, François Vierling, Mustayeen A. Khan, (2004). Physicochemical study of the hydrolysis of Rare-Earth elements (III) and thorium (IV) *Comptes Rendus Chimie, Volume, 7, 537-545*

Breck D.W. and Flanigen E.M., (1968). "Synthesis and properties of Union Carbide zeolites L, X, and Y" *Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 47-61*

Breck, D. W., (1974). *Zeolite molecular sieves, structure chemistry and uses, Wiley, New York p. 390–409, 412–414*

Breck, D. W., (1974). *Zeolite molecular sieves, John Wiley & Sons, New York, p. 593–723*

Boyd GE, Adamson AW, Myers LS., (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites 2. *J Am Chem Soc* 1947; 69:2836–48

Breck, AK., Taylor, CL., Russell, KE., (1974). *Journal Of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, Heterogeneous Reactions Of Singlet Molecular-Oxygen With Solid Polymers, 12, 1505-1513*

Calarge, L.M., Meunier, A., Hormoso, M.L.L., (2003). A bentonite bed in the Acegua' (RS, Brazil) and Melo (Uruguay) areas: a highly crystallized montmorillonite, *Journal of South American Earth Sciences, 16, 187–198*

Castaldi, P., Santona, L., Melis, P., (2005). *Chemosphere, Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth, 60, issue:3, 365-371*

Cesar, T., Olmo, R., Blanco, M, D., Teijon, J, M., Romero, A., (2006). *Journal of Colloid and Interface Science, Effect of the crosslinking degree and the nickel salt load on the thermal decomposition of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels and on the metal release from them, 295, 393–400*

Cestari, A.R., Eunice V.F., Mottos, C.R.S., (2006). Thermodynamics of the Cu (II) adsorption on thin vanillin-modified chitosan membranes, *J. Chem. Thermodyn., 38, 1092-1099*

Chappard, D., Grizon, F., Brechet, I., *Journal of Biomedical Materials Research, (1996). Evolution of the bone-titanium interface on implants coated/noncoated with xenogeneic bone particles: Quantitative microscopic analysis, 32, 175-180*

Chigwada, G., Jash, P., Jiang, DD., (2005). Polymer Degradation and Stability, Synergy between nanocomposite formation and low levels of bromine on fire retardancy in polystyrenes, 88, 382-393

Chon, C.T., Cho, CH., Kim, KW., (1996). Applied Geochemistry, The occurrence and dispersion of potentially toxic elements in areas covered with black shales and slates in Korea 11 69-76

Demirbaş, E., Kobya E., Senturk E., Ozkan, T., (2004). Water SA, Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, 30, 533-540

Demirelli, K., Coşkun, M., Kaya, E., (2001). Polymer Degradation and Stability, A detailed study of thermal degradation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate), 72, 75-80

Denizli, A., Garipcan, B., Karabakan, A., Senöz, H., (2005). Materials science and engineering, Synthesis and characterization of poly(hydroxyethyl methacryloyl-(L)-glutamic acid) copolymer beads for removal of lead ions, 25, 448-454

Denizli, A., Pişkin, E., Salih, B., (1995). Turkish Journal Of Chemistry, Metal chelate affinity chromatography: Congo Red and Cd(II) attached poly(EGDMA-HEMA) microbeads for specific albumin adsorption, 19, 296-304

Denizli, A., Salih, B., Kavaklı, C., (1997). Journal Of Chromatography B, Dye-incorporated poly(EGDMA-HEMA) microspheres as specific sorbents for aluminum removal, 698, 89-96

Denizli, A., Say, R., Garipcan, B., (2004). Reactive & Functional Polymers Methacryloylamidoglutamic acid functionalized poly(2-hydroxyethyl methacrylate) beads for  $UO_2^{2+}$  removal, 58, 123-130

Dogan, M., Alkan, M., (2003). Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite, Journal of Colloid and Interface Science, 267, 32-41

Doula, MK., Ioannou, A., (2003). Microporous And Mesoporous Materials, The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite, 2, 115-130

Doula, MK., (2007). Chemosphere, Synthesis of a clinoptilolite-Fe system with high Cu sorption capacity, 67, issue:4, 731-740,



Ecevit, K., (1995). Yüksek Lisans Tezi, Hidrojel Yapısında Çapraz Bağlı Ve Fonksiyonel Gruplu Polimerik Mikrokürelerin Sentezi Karakterizasyonu ve Kanla Uyuşabilirlik Özellikleri, Hacettepe Üniversitesi, Ankara,

Eren, E., Afşin, B., (2008). An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 682–691

Fuentes, B., Panunzio, A., Larreal, Y., (2008). Investigación Clínica, Presence of urban rabies in Zulia state, Venezuela. Years 1996-2006, 49, 487-498

Ghanshyam S. Chauhan, S. C., Usha S. D. G., (2007). Synthesis and characterization of acrylamide and 2-hydroxyethyl methacrylate hydrogels for use in metal ion uptake studies, *Desalination*, 243 95–108

Giles, C., D’Silva, A. P., Easton, I.A., (1973). A General Treatment and Classification of The Solute Adsorption Isotherms, *J. Colloid and Interface Soc.*, 47, 3, 766-778

Gregg, S.J.,(1965). *The Surface Chemistry of Solids*, London

Greenwood, N.N., Earnshaw, A., (1995). *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann Ltd., Cambridge, UK,

Guisnet, M., Magnoux, P., Martin, D., (1997). Catalyst Deactivation, Studies in Surface Science and Catalysis, Roles of acidity and pore structure in the deactivation of zeolites by carbonaceous deposits, 111, 1-19

Haiqing, L., Zhen, Mao, Wu, R., (2007). *Macromolecular Chemistry and Physics*, Ionic-Strength- and pH-Responsive Poly[acrylamide-co-(maleic acid)] Hydrogel Nanofibers, 208, 874-880

<http://tr.wikipedia.org/wiki/dosya:zeolite>,(2009). İnternet:Wikipedia Ansiklopedisi “Zeolit”

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

Huang, C.J., Tsai, T.Y., (2008). *Polymer Engineering and Science*, The structure-property relationship of novolac cured epoxy resin/clay nanocomposites, 48, 467-476

Işıkver, Y., (2005). Cumhuriyet Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Çevre Duyarlı Hidrojellerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Biyomolekül Adsorpsiyonunda kullanımı, Doktora Tezi

Jantas, R., (2007). Polymer Bulletin, Synthesis and characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-1-naphthylacetic acid adduct, 58, 513-520

Jung K. O., Hongchen D., Rui Z., Krzysztof M., Helmut S., (2007). Preparation of Nanoparticles of Double-Hydrophilic PEO-PHEMA Block Copolymers by AGET ATRP in Inverse Miniemulsion Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 45, 4764–4772

Karge, H.G., Weitkamp, J., (2004). Molecular Sieves – Science and Technology: Characterization 4:I, Springer

Kaşgöz, H., (2005). Polymers For Advanced Technologies, Dye removal by a novel hydrogel-clay nanocomposite with enhanced swelling properties, 19, 838-845

Kaşgöz, H., Durmuş, A., (2008). Polymers For Advanced Technologies, Dye removal by a novel hydrogel-clay nanocomposite with enhanced swelling properties, 19, 838-845

Kayacan, O., (2007). Physica A-Statistical Mechanics and its Applications, Investigation of the phase transition at the nematic liquid crystal-wall interface within nonextensivity, 383, 391-400

Khan, M.H., Ali, A., Khan, N.N., (2001). Spectrophotometric determination of thorium with disodium salt of Arsenazo-III in perchloric acid, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 250, 23, 353–357

Kiatkamjornwong, S., Mongkolsawat, K., Sonsuk, M., (2002). Polymer, Synthesis and property characterization of cassava starch grafted poly [acrylamide-co-(maleic acid)] superabsorbent via gamma-irradiation, 43, 3915-3924

Korkuna, O., Leboda, R., (2006). Skubizewska-Zieba, J., Microporous and Mesoporous Materials, Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite, 87, 243-254

Korkuna, O., Vrubleyska, T., Reschetilowski, W., (2008). Polish Journal of Chemistry, Study of Pd(II) sorption from aqueous solutions on the natural and acid-modified transcarpathian clinoptilolite, 82, 431-442

Kim, J.S., Keane, M.A., (2002). The removal of iron and cobalt from aqueous solutions by ion exchange with Na-Y zeolite: batch, semi-batch and continuous operation, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77, 633-640

Krishna, B.S., Murty, D.S.R., Jai Prakash, B.S., (2000). Thermodynamics of Chromium(VI) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified Montmorillonite Clay, *J. Coll. and Interface Sci.*, 229, 230–236

Kiritoshi, Y., Ishihara, K., (2004). Polymer, Synthesis of hydrophilic cross-linker having phosphorylcholine-like linkage for improvement of hydrogel properties, 45, 7499-7504

Küçükoğlu, E., Acar, I., Özgümüş, S., (2007). *Journal of Applied Polymer Science*, A Novel Type of Si-containing Acrylic Resins: Synthesis, Characterization, and Film Properties, 104, 3324-3331

Lagergren S (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskaps akademiens. Handlingar* 24 1-39

Luckham, P.F., Rossi, S., (1999). *Advances in colloidal and interface science*, 82, 43-92

Mabilleau, G., Stancu, I. C., Honore, T., Legeay, G., Cincu, C., Basle, M. F., Chappard, D., (2005). Crosslink Chain Length Affects Biomechanical Properties Of Polymers, Effects of the length of crosslink chain on poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (pHEMA) swelling and, 30618, 35-42

Madejova, J., Janek, M., Komadel, P., Herbert, H.J., Moog, H.C., (2002). FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems. *Applied Clay Science*, 20, 255– 271

Madejova, J., Arvaiova, B., Komadel, P., (1999). FTIR spectroscopic charaction of thermally treated  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Li}^{+}$  montmorillonites. *Spectrochimica Acta Part A* 55 2467-2476

Madejova, J., Bujdak, J., Janek, M., Komadel, P., (1998). Comarative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta Part A* 54, 1397-1406

Magana, GM, Nishimura, SY, Ketelson, HA, (2008). *Langmuir*, Effect of Lysozyme Adsorption on the Interfacial Rheology of DPPC and Cholesteryl Myristate Films, 24, 11728-11733

Metilda, P., Gladis J, M., Venkateswaran, G., RAO, T, P., *Analytica Chimica Acta* (2007). Investigation of the role of chelating ligand in the synthesis of ion-imprinted polymeric resins on the selective enrichment of uranium(VI) 587, 263–271

Metcalf, L. And Eddy, H.P., (1991), Wastewater Engineering, McGraw-Hill, USA, 346-353

Miller, C.J., Miller, J.N, (1988). Statistics For Analytical Chemistry 2., Ellis Horwood Limited, England

Mishra, S., · Bajpai, R., Katare, R., ·Bajpai, A. K., (2006). Preparation, characterization and microhardness study of semi interpenetrating polymer networks of polyvinyl alcohol and crosslinked polyacrylamide, J Mater Sci: Mater Med., 17, 1305–1313

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

Moulin, C., Amekraza, B., Hubert, S., Moulin, V., (2001). Study of thorium hydrolysis species by electrospray-ionization mass spectrometry. Analytica Chimica Acta, 441, 269–279

Mozgawa, W., (2000). Journal of Molecular Structure, The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites, 555, 299-304,

Mozgawa, W., Krol, M., Pichor, W., (2008). Journal Of Hazardous Materials, Use of clinoptilolite for the immobilization of heavy metal ions and preparation of autoclaved building composites, 168, issue:2-3, 1482-1489

Mu, T., Du, J., Li, Z., Liu, Z., Han, B., Wang, J., Sun, D., Wang, B., (2004). Preparation of polyacrylamide/CdS nanocomposites by a combination of reverse microemulsion and CO<sub>2</sub> antisolvent techniques. Colloid Polym Sci., 282, 1179–1183

Mubarak A. Khan, A., M., Hassan, M, M., Drzal, L, M., (2005). Journal of Chromatography A, Effect of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) on the mechanical and thermal properties of jute-polycarbonate composite Composites: Part A 36, 71–81

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

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

Oguz, O., Gurses, M., (1986). Letters in Mathematical Physics, A Super Solition Connection, 11, 235-246

Özden, T., (1988). International Journal Of Production Research, A Simulation Study Of Multiple-Load-Carrying Automated Guided Vehicles In A Flexible Manufacturing System,26, 1353-1366

Öztop, HN., Saraydın, D., Karadag, E., (1998). Polymer Bulletin, Influence of some aromatic amino acids on the swelling behavior of acrylamide/maleic acid hydrogel, 40, 575-581

Özyürek, C., Çaykara, T., İnam, R., (2003). Journal of Applied Polymer Science, Enhancement of Uranyl Ion Uptake by the Prestructuring of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate itaconic acid) Hydrogels in the Presence of Lead and Cadmium Ions/Polarographic Determination, 90, 2385–2390

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

Pişkin, E., (1982). Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Yayınevi, İstanbul,  
Perraki, T., Orfanoudaki, A., (2004). Applied Clay Science, Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece, 25, issue:1-2, 9-16

Rajendran, S., Apparao, B.V., Palaniswamy, N., (1997). Synergistic, antagonistic and biocidal effects of amino (trimethylene phosphonic acid), polyacrylamide and  $Zn^{2+}$  on the inhibition of corrosion of mild steel in neutral aqueous environment. Anti-Corrosion Methods and Materials, 44, 5, 308–313

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

Samia, E.A.-A., (2006). Journal of Applied Polymer Science, Synthesis of Copolymeric Hydrogels Using Gamma Radition and Their Utilization in the Removal of Some Dyes in Wastwater, 102, 3720-3731

Salih B., Denizli, A., Kavaklı, C., Say, R., Pişkin, E., (1998). Talanta, Adsorption of heavy metal ions onto dithizone-anchored poly (EGDMA-HEMA) microbeads, 46,1205–1213

Saraydın, D., (1992). Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Akriamid-Maleikasit Hidrojellerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Bazı Su Kirleticilerinin Tutulmasında Kullanımı, Doktora Tezi, 93 sayfa

Saraydın, D., Karadağ, E., Güven, O., (1992). Marmara Univ Publication, Preparation and Characterization of Acrylamide-Maleic Acid Hydrogels, 518, 319-324

Saraydın, D., Kopotagel, E., Unver-Saraydın, S., (2001). Journal of Materials Science, In vivo biocompatibility of radiation induced acrylamide and acrylamide/maleic acid hydrogels, 36, 2473-2481

Saraydın, D., Karadağ, E., Güven, O., (1998). Polymer Bulletin, The releases of agrochemicals from radiation induced acrylamide crotonic acid hydrogels, 41, 577-584

Saraydın, D., Karadağ, E., Sahiner, N., (2002). Journal of Materials Science, Incorporation of malonic acid into acrylamide hydrogel by radiation technique and its effect on swelling behavior, 37, 3217-3223

Sarıkaya, Y., (1977). Kuram ve Uygulamalarla Fizikokimya – 1. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara.

Say, R., Garipcan, B., Emir, S., Patır, S., Denizli, A., (2002). Macromol. Mater. Eng., Preparation and Characterization of the Newly Synthesized Metal-Complexing-Ligand N-Methacryloylhistidine Having PHEMA Beads for Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions, 8, 287-294

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

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

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

Son, YK., Jung, YP, Kim, JH., (2006). Macromolekular Research, Preparation and properties of PEG-modified PHEMA hydrogel and the morphological effect, 14, 394-399

Suda, K., Mongkolsawat, K., Sonsuk, M., (2002). Polymer, Synthesis and Characterization of cassava starch grafted poly[acrylamide-co-(maleic acid)] Superabsorbent via  $\gamma$ -irradiation, 43, 3915-3924

Sun, Z.X., Sköld, R.O., (2001). A multi-parameter titration method for the determination of formation pH for metal hydroxides, *minerals engineering*, 14, 1429-1443

Sylva, R.N., Davidson, M.R., (1979). The hydrolysis of metal ions. Part 2. dioxouranium (VI), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 465

Şen, M., Uzun, C., Safrany, A., (2003). Radition Physics and Chemistry, Changing of network characteristics of acrylamide/maleic acid hydrogels by alteration of irradiation dose rate, 67, 371-374

Şimşek, S., Ulusoy, U., (2007). Development of Bentonite and Zeolite-Polyacrylamioxime Composites: The Use in Uranium and Lead Adsorption, *Trends in Hazardous Materials*, Chapter 2, Nova Science Publishers, Inc. New York.

Şimşek, S., (2001). Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bentonit, poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit Yapılarına Bazı Radyoaktif Metaller İle Demir Ve Çinko Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans

Şimşek, S., (2005). Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Poliakrilonitril-Bentonit/zeolit ve Poliakrilamid-Lignin kompozitlerinin Hazırlanması, Modifikasyonu, karakterizasyonu ve bunlara  $UO_2^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  Adsorpsiyonu, Doktora Tezi

Şimşek, S., Ulusoy, U., Ceyhan, Ö., (2003). Adsorption of  $UO_2^{2+}$ ,  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ra^{2+}$  and  $Ac^{3+}$  onto polyacrylamide-bentonite composite, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 256, 2, 315-321

Tao, W., Xiaoqing, W., Yi, Y., Wenqiong, H., (2006). Preparation of bentonite–poly[(acrylicacid)-acrylamide] water superabsorbent by photopolymerization. *Polymer International*, 55, 1413–1419

Tan, X., wang, X., Fang, M., Chen, C., (2007). Sorption and desorption of Th(IV) on nanoparticles of anatase studied by batch and spectroscopy methods, *colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 296, 109-116

Thompson, S.W., Byrne, R.H., (1988). Indicator ligands in metal complexation studies: role of 4-(2-pyriylazo) resocinol in europium carbonate equilibrium investigations, *Anal. Chem.*, 60, 19-22

Treacy, MMJ., Higgins, JB., Vonballmoos, R., (1996). Zeolites, *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, 16, 327-348

Ulusoy, U., ve Akkaya, R., (2009). Adsorptive features of polyacrylamide–apatite composite for  $Pb^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$  and  $Th^{4+}$ , *Journal of Hazardous Materials* 163 98–108

Ulusoy, U., Şimşek, S., (2005). Lead removal by polyacrylamide-bentonite and zeolite composites: Effect of phytic acid immobilization, *Journal of Hazardous Materials*, 127 (1), 163-171

Xiang, YQ., Peng, ZQ, Chen, DJ., (2006). *European Polymer Journal*, A new polymer/clay nano-composite hydrogel with improved response rate and tensile mechanical properties, 42, 2125-2132

Wan, T., Yuan, Y., He, WQ., (2006). *Journal of University of Science and Technology Beijing*, preparation of a cationic azobenzene dye-montmorillonite intercalation compound and its photochemical behavior, 13, 281-286

Weber, W.J., Morris, J.C., (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89, 31–60.

Won, J., Yoo, JY., Kang, MS., (2006). *Macromolekular Research*, Ionic cluster mimic membranes using ionized cyclodextrin, 14, 449-455

Zhao, D.L., Feng, S.J., Chen, C.L., Chen, S.H., Xu, D., Wang, X.K., (2008). Adsorption of thorium(IV) on MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength and temperature, *Applied Clay Science*, 41, 17–23



## 7. ÖZGEÇMİŞ

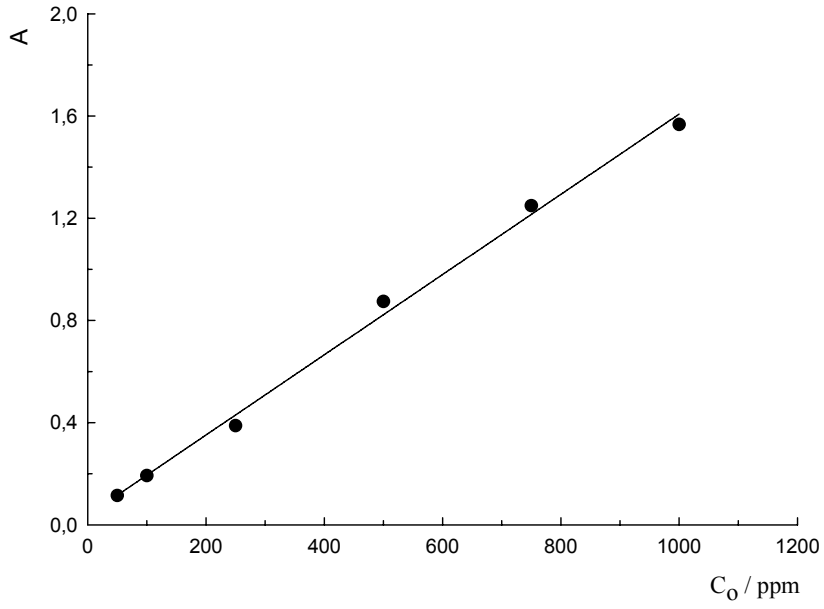
07.08.1976 da İzmir/Bergama'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Bergama'da tamamladı. 1997 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne kaydoldu ve bu bölümden 2001 yılında mezun oldu.

2003 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans programına başladı. 2005 yılında yüksek lisans programından mezun oldu. 2005 yılında doktora programına başladı.

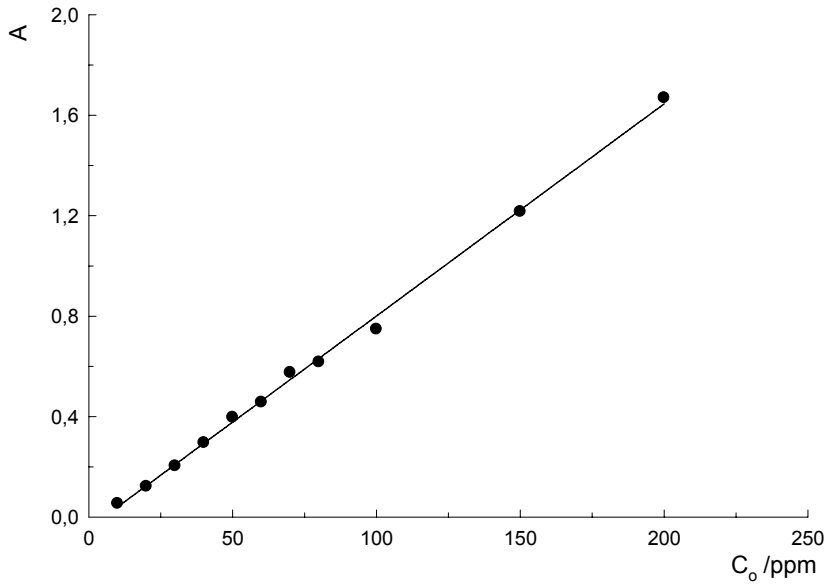
Halen Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmakta olup evli ve bir çocuk sahibidir.

## 8. EKLER

Ek 1:  $\text{UO}_2^{2+}$  çözültisi için kullanılan kalibrasyon eğrisi ( $r^2=0.996$ ,  $y=0.0377+0.0016x$ )



Ek 2:  $\text{Th}^{4+}$  çözültisi için kullanılan kalibrasyon eğrisi ( $r^2=0.997$ ,  $y=-0.0441+0.00845x$ )



**Ek 3:**PHEMA-B'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçları

$UO_2^{2+}$		$Tb^{3+}$		$Th^{4+}$	
$C_d(\text{molL}^{-1} \times 10^3)$	$Q(\text{molkg}^{-1})$	$C_d(\text{molL}^{-1} \times 10^3)$	$Q(\text{molkg}^{-1})$	$C_d(\text{molL}^{-1} \times 10^3)$	$Q(\text{molkg}^{-1})$
0.05	0.04	0.14	0.02	0.03	0.02
0.21	0.05	0.32	0.03	0.17	0.03
0.59	0.10	0.85	0.08	0.54	0.05
1.05	0.24	1.74	0.15	1.42	0.07
1.60	0.35	3.01	0.19		
		4.32	0.22		
		7.13	0.25	5.11	0.14
4.59	0.57	8.57	0.27	6.21	0.13
5.58	0.55	10.2	0.27	7.25	0.14

**Ek 4:**PHEMA-B'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları

$UO_2^{2+}$		$Tb^{3+}$		$Th^{4+}$	
$\epsilon^2 \times 10^8$	$Q/\text{mol kg}^{-1}$	$\epsilon^2 \times 10^8$	$Q/\text{mol kg}^{-1}$	$\epsilon^2 \times 10^8$	$Q/\text{molkg}^{-1}$
5.96	0.013	4.84	0.019	6.61	0.018
4.43	0.016	3.967	0.034	4.64	0.026
3.40	0.034	3.07	0.080	3.48	0.054
2.89	0.080	2.48	0.154	2.64	0.074
2.55	0.118	2.08	0.189	2.33	0.111
		1.83	0.217	2.08	0.132
		1.65	0.239	1.87	0.135
1.92	0.178	1.51	0.254	1.71	0.136
1.78	0.189	1.40	0.268	1.59	0.134
		1.30	0.266	1.49	0.137

**Ek 5:**PHEMA-B'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar

$UO_2^{2+}$		$Tb^{3+}$		$Th^{4+}$	
$t(\text{dk})$	$Q(\text{molkg}^{-1})$	$t(\text{dk})$	$Q(\text{molkg}^{-1})$	$t(\text{dk})$	$Q(\text{molkg}^{-1})$
1	0.118	1	0.014	1	0.009
2	0.121	2	0.120	2	0.042
5	0.123	5	0.179	5	0.069
10	0.130	10	0.195	10	0.082
30	0.151	30	0.208	30	0.101
60	0.158	60	0.215	60	0.114
120	0.167	120	0.215	120	0.125
240	0.172	240	0.217	240	0.134
480	0.174	480	0.217	480	0.136
720	0.174	720	0.219	720	0.137

**Ek 6:**PHEMA-B'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ile ilgili sonuçları

$T(K)$	$UO_2^{2+}$		$Tb^{3+}$		$Th^{4+}$	
	$^1C_d \times 10^3$	$^2Q$	$^1C_d \times 10^3$	$^2Q$	$^1C_d \times 10^3$	$^2Q$
278	3.65	0.118	4.58	0.188	3.53	0.13
288	3.08	0.175	4.45	0.202	3.44	0.14
298	2.58	0.226	4.34	0.214	3.36	0.15
308	2.12	0.271	4.11	0.240	3.30	0.15
318	1.97	0.286	4.03	0.249	3.18	0.17

<sup>1</sup> molL<sup>-1</sup> <sup>2</sup> molkg<sup>-1</sup>

**Ek 7:PAA-MA'ya  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçları**

$UO_2^{2+}$		$Tb^{3+}$		$Th^{4+}$	
$C_d(molL^{-1}x10^3)$	$Q(molkg^{-1})$	$C_d(molL^{-1}x10^3)$	$Q(molkg^{-1})$	$C_d(molL^{-1}x10^3)$	$Q(molkg^{-1})$
0.00	0.000	0.12	0.021	0.049	0.017
0.16	0.021	0.26	0.041	0.17	0.028
0.43	0.050	0.72	0.094	0.35	0.074
0.71	0.115	1.98	0.128	1.18	0.098
		3.31	0.155	2.13	0.110
1.87	0.183	4.77	0.167	3.17	0.114
2.60	0.203	6.28	0.174		
3.47	0.209	7.76	0.185	5.23	0.123
4.23	0.225	9.36	0.182	6.26	0.129
		0.011	0.191	7.28	0.134

**Ek 8:PAA-MA-B'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçları**

$UO_2^{2+}$		$Tb^{3+}$		$Th^{4+}$	
$C_d(molL^{-1}x10^3)$	$Q(molkg^{-1})$	$C_d(molL^{-1}x10^3)$	$Q(molkg^{-1})$	$C_d(molL^{-1}x10^3)$	$Q(molkg^{-1})$
0.00	0.019	0.00	0.021	0.043	0.017
0.00	0.037	0.01	0.040	0.042	0.039
0.00	0.093	0.08	0.089	0.082	0.010
0.01	0.178	1.80	0.148		
0.32	0.246	2.94	0.196	1.82	0.142
0.88	0.282	4.22	0.228	2.81	0.150
1.72	0.291	5.54	0.256	3.92	0.147
2.68	0.287	7.06	0.262	4.90	0.157
3.77	0.271	8.64	0.261	5.96	0.158
4.53	0.288	0.01	0.259	7.18	0.144

**Ek 9:PAA-MA-Z'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçları**

$UO_2^{2+}$		$Tb^{3+}$		$Th^{4+}$	
$C_d(molL^{-1}x10^3)$	$Q(molkg^{-1})$	$C_d(molL^{-1}x10^3)$	$Q(molkg^{-1})$	$C_d(molL^{-1}x10^3)$	$Q(molkg^{-1})$
0.00	0.019	0.13	0.021	0.03	0.019
0.00	0.037	0.03	0.039	0.04	0.039
0.00	0.093	0.08	0.084	0.09	0.098
0.16	0.170	1.66	0.164	1.02	0.113
0.65	0.213	2.55	0.239	1.93	0.130
1.28	0.242	3.56	0.300	2.94	0.137
1.88	0.275	4.69	0.350	4.07	0.132
2.85	0.271	6.07	0.371	5.13	0.134
3.73	0.275	7.53	0.383		
4.53	0.288	8.94	0.401		

**Ek 10:**PAA-MA'ya  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları

$UO_2^{2+}$		$Tb^{3+}$		$Th^{4+}$	
$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q/mol\ kg^{-1}$	$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q/mol\ k_1^{-1}$	$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q/mol\ kg^{-1}$
		4.98	0.02	6.04	0.05
4.72	0.02	4.20	0.04		
3.70	0.05	3.22	0.09	3.89	0.07
3.24	0.12	2.38	0.13	2.79	0.10
		2.01	0.16	2.33	0.11
2.43	0.18	1.76	0.17	2.04	0.11
2.18	0.20	1.58	0.17		
1.97	0.21	1.46	0.19	1.70	0.12
1.84	0.23	1.35	0.18	1.59	0.13
1.73	0.24	1.26	0.19	1.49	0.13

**Ek 11:**PAA-MA-B'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları

$UO_2^{2+}$		$Tb^{3+}$		$Th^{4+}$	
$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q/mol\ kg^{-1}$	$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q/mol\ k_1^{-1}$	$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q/mol\ kg^{-1}$
		5.00	0.02		
		3.16	0.09		
5.52	0.18	2.46	0.15		
4.00	0.25	2.09	0.20	2.45	0.14
3.04	0.29	1.84	0.23	2.12	0.15
2.49	0.29	1.66	0.26	1.89	0.15
2.16	0.29	1.51	0.26	1.74	0.16
		1.39	0.26	1.62	0.16
		1.30	0.26		

**Ek 12:**PAA-MA-Z'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları

$UO_2^{2+}$		$Tb^{3+}$		$Th^{4+}$	
$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q/mol\ kg^{-1}$	$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q/mol\ k_1^{-1}$	$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q/mol\ kg^{-1}$
		4.94	0.02		
		4.12	0.04	6.40	0.04
		3.11	0.08		
4.72	0.17	2.52	0.16	2.92	0.11
3.31	0.21	2.19	0.24	2.40	0.13
2.73	0.24	1.96	0.30	2.09	0.14
		1.77	0.35	1.87	0.13
2.11	0.27	1.61	0.37	1.71	0.13
1.92	0.28	1.47	0.38	1.61	0.15
1.79	0.29	1.37	0.40	1.50	0.15

**Ek 13:**PAA-MA'ya  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçları

$UO_2^{2+}$		$Tb^{3+}$		$Th^{4+}$	
(dk)	Q (molkg <sup>-1</sup> )	t (dk)	Q (molkg <sup>-1</sup> )	t (dk)	Q (molkg)
1	0.10	1	0.03	1	0.02
2	0.11	2	0.06	2	0.04
5	0.11	5	0.09	5	0.06
10	0.14	10	0.12	10	0.06
30	0.14	30	0.14	30	0.08
60	0.14	60	0.15	60	0.09
120	0.15	120	0.16	120	0.10
240	0.17	240	0.17	240	0.11
480	0.17	480	0.17	480	0.11
720	0.18	720	0.17	720	0.11

**Ek 14:**PAA-MA-B'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçları

$UO_2^{2+}$		$Tb^{3+}$		$Th^{4+}$	
(dk)	Q (molkg <sup>-1</sup> )	t (dk)	Q (molkg <sup>-1</sup> )	t (dk)	Q (molkg)
1	0.26	1	0.01	1	0.13
2	0.27	2	0.03	2	0.13
5	0.27	5	0.09	5	0.13
10	0.27	10	0.14	10	0.13
30	0.27	30	0.16	30	0.14
60	0.28	60	0.18	60	0.14
120	0.28	120	0.21	120	0.14
240	0.28	240	0.22	240	0.15
480	0.28	480	0.23	480	0.15
720	0.28	720	0.24	720	0.15

**Ek 15:**PAA-MA-Z'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçları

$UO_2^{2+}$		$Tb^{3+}$		$Th^{4+}$	
(dk)	Q (molkg <sup>-1</sup> )	t (dk)	Q (molkg <sup>-1</sup> )	t (dk)	Q (molkg)
1	0.15	1	0.01	1	0.09
2	0.15	2	0.03	2	0.09
5	0.16	5	0.05	5	0.10
10	0.17	10	0.12	10	0.11
30	0.18	30	0.16	30	0.12
60	0.19	60	0.21	60	0.13
120	0.21	120	0.25	120	0.13
240	0.23	240	0.29	240	0.14
480	0.24	480	0.30	480	0.14
720	0.24	720	0.30	720	0.14

**Ek 16:**PAA-MA'ye  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ile ilgili sonuçları

T(K)	$UO_2^{2+}$		$Tb^{3+}$		$Th^{4+}$	
	<sup>1</sup> C <sub>d</sub> x10 <sup>3</sup>	<sup>2</sup> Q	<sup>1</sup> C <sub>d</sub> x10 <sup>3</sup>	<sup>2</sup> Q	<sup>1</sup> C <sub>d</sub> x10 <sup>3</sup>	<sup>2</sup> Q
278	3.09	0.17	4.84	0.16	4.12	0.07
288	3.00	0.18	4.74	0.17	3.97	0.09
298	2.92	0.19	4.62	0.18	3.85	0.10
308	2.80	0.20	4.45	0.20	3.73	0.11
318	2.65	0.22	4.34	0.22	3.58	0.13

<sup>1</sup> molL<sup>-1</sup> ; <sup>2</sup> molkg<sup>-1</sup>

**Ek 17:**PAA-MA-B'ye  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ile ilgili sonuçları

T(K)	$\text{UO}_2^{2+}$		$\text{Tb}^{3+}$		$\text{Th}^{4+}$	
	$^1\text{C}_d \times 10^3$	$^2\text{Q}$	$^1\text{C}_d \times 10^3$	$^2\text{Q}$	$^1\text{C}_d \times 10^3$	$^2\text{Q}$
278	1.31	0.35	4.44	0.20	3.51	0.13
288	1.25	0.36	4.36	0.21	3.41	0.14
298	1.16	0.37	4.28	0.22	3.20	0.16
308	1.10	0.37	4.21	0.23	3.08	0.18
318	1.06	0.38	4.14	0.24	2.91	0.19

$^1 \text{molL}^{-1}$  :  $^2 \text{molkg}^{-1}$

**Ek 18:**PAA-MA-Z'ye  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ile ilgili sonuçları

T(K)	$\text{UO}_2^{2+}$		$\text{Tb}^{3+}$		$\text{Th}^{4+}$	
	$^1\text{C}_d \times 10^3$	$^2\text{Q}$	$^1\text{C}_d \times 10^3$	$^2\text{Q}$	$^1\text{C}_d \times 10^3$	$^2\text{Q}$
278	2.03	0.28	4.20	0.23	3.53	0.13
288	1.88	0.30	4.00	0.25	3.38	0.15
298	1.74	0.31	3.62	0.29	3.31	0.15
308	1.62	0.32	3.42	0.32	3.10	0.17
318	1.50	0.33	3.24	0.34	3.00	0.18

$^1 \text{molL}^{-1}$  :  $^2 \text{molkg}^{-1}$