



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

**POLİELEKTROLİT-ALÜMİNOSİLİKAT-HİDROJEL
KOMPOZİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ADSORBAN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

**YILMAZ MERT
(20179208002)**

**Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ulvi ULUSOY**

**SİVAS
MAYIS 2022**

Yılmaz MERT'in hazırladığı ve **“POLİELEKTROLİT-ALÜMİNOSİLİKAT HİDROJEL KOMPOZİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ADSORBAN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI”** adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANA BİLİM DALINDA'nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Ulvi ULUSOY Sivas Cumhuriyet Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU Kırıkkale Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK İnönü Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Yasemin IŞIKVER Sivas Cumhuriyet Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Hacı Bayram ZENGİN Sivas Cumhuriyet Üniversitesi	

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Özlem Pelin CAN
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

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



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından F-607 Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.



Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Yılmaz MERT, 2022

Bilimin aydınlatığı yoldan ayrılmamaları dileğiyle kızlarım Ecrin Tuğba ve
İrem Naz'a...

ETİK

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

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

25.04.2022

Yılmaz MERT

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca engin bilgi, birikim ve deneyimlerini benden esirgemedi, araştırmanın her aşamasında beni yönlendiren, konuların tüm derinliği ile felsefesini öğrenmemi teşvik eden, zaman gözetmeksizin çalışmalarım boyunca yanımda olan ve bu tezin ortaya çıkmasını sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Sayın Ulvi ULUSOY' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca sürekli yanımda olan ve her zaman sevgilerini hissettiğim çok kıymetli anneme, babama, kardeşlerim Sosyal Güvenlik Kurumu Yetkilisi Bekir MERT ve Dr. Öğr. Üyesi Tuğba MERT' e teşekkür ederim.

Yüksek lisans, doktora, diğer eğitimlerim ve tüm sınavlarım boyunca benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan sevgili eşim Kimyager Meltem MERT' e, kızlarım Ecrin Tuğba ve İrem Naz'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmam boyunca gösterdikleri anlayış ve verdikleri destekler için KOSGEB Sivas Müdürü Sayın Bahattin ÜNAL' a ve mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

ÖZET

POLİELEKTROLİT-ALÜMİNOİLİKAT-HİDROJEL KOMPOZİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ADSORBAN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YILMAZ MERT

Doktora

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ulvi ULUSOY

2022, 181+xxii sayfa

Bu araştırmada bir polielektrolit kompleks olan CS-PA ve bunun PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA kompozitleri; kitosan (CS), fitik asit (PA), bentonit (B) ve poliakrilamit (PAAm) kullanarak sentezlenmiştir. Kompozitler ve bileşenleri sıfır yük noktası (SYN), kasyon değişim kapasitesi (KDK), Şişme Kinetiği, BET-Porozite, ATR-FTIR, SEM, EDX, TGA, XRD ve XPS teknikleriyle karakterize edilmiştir. Adsorban özellikler uranil (UO_2^{2+}) ve metilen mavisi (MM^+) için araştırılmıştır.

Karakterizasyon sonuçları, kompozitlerin kendilerine özgü özelliklerin yanı sıra bileşenleri ile uyumlu özelliklere de sahip olduğunu kanıtlamıştır. Bulgulara göre, CS-PA polielektrolit kompleksi, CS'nin $-NH_3^+$ ile PA'nın $-PO_4^-$ arasındaki iyonik kompleksi şeklinde oluşmuştur. CS-PA veya B-CS-PA yapıları, PAAm içeren kompozitler için PAAm içinde dispersiyon oluşturmuşlardır. PAAm-B-CS-PA'nın oluşum süreci sırasında, PAAm interkalasyonlu B yapısı oluşmuştur.

Kompozitlerin adsorban özellikleri pH, derişim, zaman (kinetik), sıcaklık (termodinamik), iyonik şiddet etkisi, tekrar kullanılabilirlik ve seçicilik açısından incelenmiştir. UO_2^{2+} ve MM^+ derişimleri spektrofotometrik yöntemle ölçülmüştür. Deneysel izotermelerin Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Temkin modellerine uyumundan adsorpsiyon parametreleri türetilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği, sözde bir ve ikinci derece, Langmuir kinetik ve Weber Morris modelleri ile değerlendirilmiştir.

Adsorpsiyonun pH ile değişimi araştırması, adsorpsiyon miktarının her iki tür için de yaklaşık $pH_i=7$ 'ye kadar artan pH ile arttığını göstermiştir. Deneysel UO_2^{2+} ve MM^+ adsorpsiyon izotermi Gile izotermi L-tipe uyumlu olduğunu göstermiştir. CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA'nın Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri (X_L), UO_2^{2+} için 0.19, 0.53, 0.26 ve 0.55 mol kg^{-1} ve MM^+ için 0.11, 0.10, 0.21 ve 0.17 mol kg^{-1} sıralamasında bulunmuştur.

Kinetik modelleme, adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci derece ve Langmuir kinetik modellerle açıklanabileceği kanıtlamıştır. Sözde ikinci derece hız denklemine uyum ve Weber-Morris modelinden iki doğrusal bileşen elde edilmesi, adsorpsiyonun iyon değişimi/kompleks oluşumu ile gerçekleştiğini göstermiştir.

Adsorpsiyon termodinamiği adsorpsiyonun endotermik ($\Delta H > 0$), entropi artışlı ($\Delta S > 0$) ve entropi kontrollü ($T\Delta S > \Delta H$) olarak kendiliğinden ($\Delta G < 0$) gerçekleştiğini göstermiştir. D-R modelinden türetilen adsorpsiyon enerji değerlerinin (E_{D-R}) $E < 20$ kJ mol^{-1} olması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu kanıtlamıştır.

Kompozitlerin UO_2^{2+} ve MM^+ adsorpsiyonu 0.1-1.0 M KNO_3 derişim aralığında artan iyonik şiddetle artmıştır.

Kompozitlerin UO_2^{2+} adsorpsiyonu 6 ardıl tekrar kullanılabilirlik için araştırılmış ve ardıl kullanım sayısıyla birlikte adsorpsiyon veriminin azaldığı bulunmuştur. Ancak, altı kullanım sonrasında elde edilen verim, % 60-80 olarak önemini korumuştur.

Kompozitlerin UO_2^{2+}/MM^+ seçiciliği araştırması, adsorbanların eş molar koşullardaki türlerden UO_2^{2+} için seçici olduğunu göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: Polielektrolit kompleks, kompozit, kitosan, fitik asit, bentonit, poliakrilamid, adsorpsiyon, uranyum, metilen mavisi

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ADSORPTIVE FEATURES OF POLYELECTROLITE- ALUMINOSILICATE- HYDROGEL COMPOSITES

YILMAZ MERT

PhD Thesis

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ulvi ULUSOY

2022, 181+xxii pages

In this investigation, the polyelectrolyte complex of CS-PA and its composites of PAAm-CS-PA, B-CS-PA and PAAm-B-CS-PA were synthesized by using chitosan (CS), phytic acid (PA), bentonite and polyacrylamide (PAAm). The composites and its components were characterized by point of zero charge (PZC), cation change capacity (CEC), swelling kinetics, BET-Porosity, ATR-FTIR, SEM, EDX, TGA, XRD and XPS techniques. The adsorptive features were perused for uranyl (UO_2^{2+}) and methylene blue (MM^+).

Characterization results proved that the composites had features coherent with their components besides that also inherent to the composites themselves. According to the findings, the CS-PA electrolyte complex was formed as an ionic complex between NH_3^+ of CS and PO_4^- of PA. CS-PA or B-CS-PA structures were in dispersion form in PAAm for PAAm containing composites. During the formation process of PAAm-B-CS-PA, the PAAm intercalated structure B was formed.

The adsorptive properties were inspected in view of its dependency on pH, concentration, time, temperature, ionic intensity, reusability, and selectivity. Concentrations of UO_2^{2+} and MM^+ were spectrophotometrically determined. Adsorption parameters were derived from the compatibility of experimentally obtained isotherms to the Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radusshkevich, and

Temkin models. The kinetics of adsorption was evaluated regarding the pseudo-first and second-order, Langmuir, and Weber-Morris models.

The study of pH dependence of adsorption showed that the adsorption increased with increasing pH between pH=1-7 for both ions of interest. Experimentally obtained isotherms of UO_2^{2+} and MM^+ were concordant with the L-type of Giles isotherms. Langmuir adsorption capacities of CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA, and PAAm-B-CS-PA were 0.19, 0.53, 0.26, and 0.55 mol kg⁻¹ for UO_2^{2+} and 0.11, 0.10, 0.21, and 0.17 mol kg⁻¹ for MM^+ in respective order.

Kinetics modeling proved that the adsorption kinetics could be elucidated by pseudo-second-order and Langmuir models. The compatibility to the second-order kinetics, and the Weber-Morris profile that could be evaluated with two components showed that the adsorption process performed via ion exchange and/or complex formation for both adsorbates.

Adsorption thermodynamics indicated that the adsorption process was endothermic ($\Delta H > 0$), increasing entropy ($\Delta S > 0$), and spontaneous ($\Delta G < 0$) controlled by entropy ($T\Delta S > \Delta H$). Adsorption energies derived from the D-R model as $E < 20$ kJ mol⁻¹ magnitudes proved that the adsorption process was physisorption.

UO_2^{2+} ve MM^+ adsorption of the composites increased by increasing ionic intensity within 0.1-1.0 M KNO_3 .

The reusability of composites for UO_2^{2+} adsorption was investigated for 6 sequential reuse and it was found that the adsorption efficiency decreased with the number of uses. However, the efficiency obtained after six uses was determined to be 60-80% and still be considerable.

The $\text{UO}_2^{2+}/\text{MM}^+$ selectivity of the composites showed that the adsorbents were selective for UO_2^{2+} from solutions containing the species at equimolar concentrations.

Keywords: Polyelectrolyte complex, composite, chitosan, phytic acid, bentonite, polyacrylamide, adsorption, uranium, methylene blue

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
EKLER DİZİNİ.....	xxi
KISALTMALAR DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ	1
1.1 Kompozitler.....	7
1.1.1 Killer ve Bentonit (Montmorillonit)	8
1.1.2 Çapraz bağlı poliakrilamit	11
1.2 Polielektrolit Kompleks.....	12
1.2.1 Kitosan.....	13
1.2.2 Fitik asit	15
1.3 Adsorpsiyon.....	17
1.4 Uranyum	22
1.5 Metilen Mavisi	23
2. DENEYSEL TEKNİK	24
2.1 Deneylerin Yapıldığı Yer ve Tarih.....	24
2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	24
2.3 Polielektrolit CS-PA Kompleks Yapısının Sentezlenmesi.....	25
2.4 PAAm Sentezi	25
2.5 PAAm-CS-PA Sentezi	25
2.6 B-CS-PA Sentezi	26
2.7 PAAm-B-CS-PA Sentezi	26
2.8 Resim ve Tasar Çizimlerle Sentez.....	26
2.9 Yapısal Analizler	30
2.9.1 ATR-FT-IR analizleri	30
2.9.2 SEM-EDX analizleri.....	30
2.9.3 TG-DTG-DTA analizleri	30
2.9.4 BET porozite	30
2.9.5 XRD ve XPS analizeri	30

2.9.6 Sıfır yük noktası (SYN) saptanması	31
2.9.7 Katyon değişim kapasitesi (KDK) saptanması	31
2.9.8 Şişme kinetiği	32
2.10 UO_2^{2+} ve MM^+ Adsorpsiyonu	32
2.10.1 Adsorpsiyonun pH ile değişimi	32
2.10.2 Adsorpsiyonunun derişimle değişimi	33
2.10.3 Adsorpsiyon kinetiği.....	33
2.10.4 Adsorpsiyon termodinamiği	33
2.10.5 Adsorpsiyona iyonik şiddet etkisi.....	33
2.11 Adsorbanların Tekrar Kullanılabilirlik ve Seçicilik Özellikleri.....	34
2.11.1 Tekrar kullanılabilirlik.....	34
2.10.2 Seçicilik	34
3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	35
3.1 Verilerin Değerlendirilmesi.....	35
3.1.1 Adsorpsiyon izotermelerinin değerlendirilmesi	35
3.1.2 Adsorpsiyonun zamanla değişiminin (kinetik) değerlendirilmesi	37
3.1.3 Adsorpsiyonun sıcaklıkla değişiminin (termodinamik) değerlendirilmesi	39
3.2 CS-PA Polielektrolit Kompleksinin ve PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA Kompozitlerinin Yapısal Karakterizasyonu.....	41
3.2.1 Sıfır yük noktası (SYN)	41
3.2.2 Katyon değişim kapasitesi (KDK).....	44
3.2.3 Şişme özellikleri ve kinetiği	45
3.2.4 BET yüzey alanları ve gözeneklilik (Porozite).....	51
3.2.5 ATR-FTIR spektrum analizleri.....	54
3.2.6 SEM görüntüleri ve EDX analizleri.....	61
3.2.7 TG-DTG-DTA analizleri	68
3.2.8 XRD analizleri	74
3.2.9 XPS analizleri	79
3.3 CS-PA Polielektrolit Kompleksinin ve PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA Kompozitlerinin UO_2^{2+} için Adsorban Özelliklerinin Araştırılması.....	108
3.3.1 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişimi	108
3.3.2 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun derişimle değişimi	110
3.3.3 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun kinetiği	115

3.3.4 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun termodinamiği.....	119
3.3.5 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi.....	122
3.3.6 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA'nın UO_2^{2+} adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilirliği (Rejenerasyon)	123
3.4 CS-PA Polielektrolit Kompleksinin ve PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA Kompozitlerinin MM^+ için Adsorban Özelliklerinin Araştırılması	124
3.4.1 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun pH ile değişimi	125
3.4.2 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun derişimle değişimi	128
3.4.3 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun kinetiği.....	133
3.4.4 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun termodinamiği.....	137
3.4.5 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi.....	139
3.5 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA'nın UO_2^{2+}/MM^+ Seçicililiği.....	141
4. SONUÇLAR	143
4.1 Yapısal Karakterizasyon.....	143
4.2 Kompozitlerin UO_2^{2+} için Adsorban Özellikleri	146
4.3 Kompozitlerin MM^+ için Adsorban Özellikleri	147
4.4 Kompozitlerin UO_2^{2+}/MM^+ Seçicililiği.....	149
4.5 Kompozitlerin Ekonomisi	149
KAYNAKÇA	150
EKLER.....	1788

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 PAAm için pH_i - ΔpH ve pH_i - pH_d değişimleri	41
Şekil 3.2 B için pH_i - ΔpH ve pH_i - pH_d değişimleri.....	42
Şekil 3.3 CS için pH_i - ΔpH ve pH_i - pH_d değişimleri	42
Şekil 3.4 CS-PA için pH_i - ΔpH ve pH_i - pH_d değişimleri	42
Şekil 3.5 PAAm-CS-PA için pH_i - ΔpH ve pH_i - pH_d değişimleri.....	43
Şekil 3.6 B-CS-PA için pH_i - ΔpH ve pH_i - pH_d değişimleri	43
Şekil 3.7 PAAm-B-CS-PA için pH_i - ΔpH ve pH_i - pH_d değişimleri.....	43
Şekil 3.8 CS-PA şişme hızının Schott ikinci derece kinetik ve Fickian difüzyon modellerine uyumu.....	49
Şekil 3.9 PAAm-CS-PA şişme hızının Schott ikinci derece kinetik ve Fickian difüzyon modellerine uyumu.....	49
Şekil 3.10 B-CS-PA şişme hızının Schott ikinci derece kinetik ve Fickian difüzyon modellerine uyumu.....	50
Şekil 3.11 PAAm-B-CS-PA şişme hızının Schott ikinci derece kinetik ve Fickian difüzyon modellerine uyumu	50
Şekil 3.12 CS ve PA'da gözenek çapı dağılımı	53
Şekil 3.13 PAAm ve B'de gözenek çapı dağılımı	53
Şekil 3.14 CS-PA ve PAAm-CS-PA'da gözenek çapı dağılımı	54
Şekil 3.15 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA'da gözenek çapı dağılımı	54
Şekil 3.16 CS'nin ATR-FTIR spektrumu	55
Şekil 3.17 PA'nın ATR-FTIR spektrumu	55
Şekil 3.18 CS-PA'nın ATR-FTIR spektrumu.....	56
Şekil 3.19 CS-PA ve bileşenlerinin ATR-FTIR spektrumu.....	56
Şekil 3.20 PAAm'nin ATR-FTIR spektrumu	57
Şekil 3.21 PAAm-CS-PA'nın ATR-FTIR spektrumları.....	57
Şekil 3.22 PAAm-CS-PA ve bileşenlerinin ATR-FTIR spektrumu	58
Şekil 3.23 B'nin ATR-FTIR spektrumu	58
Şekil 3.24 B-CS-PA ATR-FTIR spektrumu	59
Şekil 3.25 B-CS-PA ve bileşenlerinin ATR-FTIR spektrumu.....	60
Şekil 3.26 PAAm-B-CS-PA ATR-FTIR spektrumu.....	60
Şekil 3.27 PAAm-B-CS-PA ve bileşenlerinin ATR-FTIR spektrumu	61
Şekil 3.28 CS'nin SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu.....	62
Şekil 3.29 PA'nın SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu.....	62
Şekil 3.30 CS-PA'nın SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu.....	63
Şekil 3.31 CS-PA-U'nun SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu.....	63
Şekil 3.32 B'nin SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu.....	64
Şekil 3.33 B-CS-PA'nın SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu.....	64

Şekil 3.34 B-CS-PA-U'nun SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu	65
Şekil 3.35 PAAm'nin SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu.....	65
Şekil 3.36 PAAm-CS-PA'nın SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu	66
Şekil 3.37 PAAm-CS-PA-U'nun SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu	66
Şekil 3.38 PAAm-B-CS-PA'nın SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu	67
Şekil 3.39 PAAm-B-CS-PA-U'nun SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu	67
Şekil 3.40 CS ve PA için TG, DTG ve DTA grafikleri	68
Şekil 3.41 CS-PA ve PAAm için TG, DTG ve DTA grafikleri.....	68
Şekil 3.42 PAAm-CS-PA ve B için TG, DTG ve DTA grafikleri.....	68
Şekil 3.43 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA için TG, DTG ve DTA grafikleri.....	69
Şekil 3.44 CS, PA ve CS-PA'nın XRD spektrumları	75
Şekil 3.45 CS-PA, PAAm ve PAAm-CS-PA'nın XRD spektrumları	75
Şekil 3.46 B, CS-PA ve B-CS-PA'nın XRD spektrumları	76
Şekil 3.47 B-CS-PA, PAAm ve PAAm-B-CS-PA'nın XRD spektrumları	77
Şekil 3.48 Saf B ve B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA yapılarındaki B için ölçülen d_{001} yansımaları	78
Şekil 3.49 CS, PA ve CS-PA'nın XPS genel tarama spektrumları ve yüzey elementleri içeriği.....	80
Şekil 3.50 CS-PA, B ve B-CS-PA'nın XPS genel tarama spektrumları ve yüzey elementleri içeriği.....	81
Şekil 3.51 CS-PA, PAAm ve PAAm-CS-PA'nın XPS genel tarama spektrumları ve yüzey elementleri içeriği	82
Şekil 3.52 B-CS-PA, PAAm ve PAAm-B-CS-PA'nın XPS genel tarama spektrumları ve yüzey elementleri içeriği	83
Şekil 3.53 CS-PA, CS-PA-U ve CS-PA-U6'nın XPS genel tarama spektrumları ve yüzey elementleri içeriği	85
Şekil 3.54 B-CS-PA, B-CS-PA-U ve B-CS-PA-U6'nın XPS genel tarama spektrumları ve yüzey elementleri içeriği	86
Şekil 3.55 PAAm-CS-PA, PAAm-CS-PA-U ve PAAm-CS-PA-U6'nın XPS genel tarama spektrumları ve yüzey elementleri içeriği	87
Şekil 3.56 PAAm-B-CS-PA, PAAm-B-CS-PA-U ve PAAm-B-CS-PA-U6'nın XPS genel tarama spektrumları ve yüzey elementleri içeriği	88
Şekil 3.57 CS, PA ve CS-PA yapılarının C 1s ve N 1s orbital pikleri.....	90
Şekil 3.58 CS, PA ve CS-PA yapılarının O 1s ve P 2p orbital pikleri	91
Şekil 3.59 CS-PA, PAAm ve PAAm-CS-PA yapılarının C 1s ve N 1s orbital pikleri	93
Şekil 3.60 CS-PA, PAAm ve PAAm-CS-PA yapılarının O 1s ve P 2p orbital pikleri	94
Şekil 3.61 CS-PA ve B-CS-PA yapılarının C 1s ve N 1s orbital pikleri	96
Şekil 3.62 CS-PA ve B-CS-PA yapılarının O 1s ve P 2p orbital pikleri	97

Şekil 3.63 B ve B-CS-PA yapılarının Na 1s ve Al 2p orbital pikleri	98
Şekil 3.64 B ve B-CS-PA yapılarının Si 2p orbital pikleri.....	99
Şekil 3.65 B-CS-PA, PAAm ve PAAm-B-CS-PA yapılarının Cls ve N 1s orbital pikleri	101
Şekil 3.66 B-CS-PA, PAAm ve PAAm-B-CS-PA yapılarının O1s ve P 2p orbital pikleri	102
Şekil 3.67 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA yapılarının Na 1s ve Al 2p orbital pikleri	103
Şekil 3.68 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA yapılarının Si 2p orbital pikleri.....	104
Şekil 3.69 UO_2^{2+} adsorplamış kompozitlerin U 4f ve N 1s orbital pikleri.....	106
Şekil 3.70 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişimi	108
Şekil 3.71 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişimi	108
Şekil 3.72 pH'nin fonksiyonu olarak UO_2^{2+} iyon türlerinin pH'ye bağlı % dağılımları	110
Şekil 3.73 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin Langmuir, Freundlich ve Sips modellerine uyumu	111
Şekil 3.74 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin D-R modeline uyumu	111
Şekil 3.75 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin Temkin modeline uyumu.....	111
Şekil 3.76 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin Langmuir, Freundlich ve Sips modellerine uyumu	112
Şekil 3.77 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin D-R modeline uyumu	112
Şekil 3.78 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin Temkin modeline uyumu.....	112
Şekil 3.79 CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sözde birinci/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyumu	116
Şekil 3.80 PAAm-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sözde birinci/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyumu	116
Şekil 3.81 B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sözde birinci/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyumu	117
Şekil 3.82 PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sözde birinci/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyumu	117
Şekil 3.83 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun van't Hoff ilişkisine uyumu	120
Şekil 3.84 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun van't Hoff ilişkisine uyumu	120
Şekil 3.85 Kompozitler üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi.....	122
Şekil 3.86 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun pH ile değişimi	125
Şekil 3.87 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun pH ile değişimi	125

Şekil 3.88 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin Langmuir, Freundlich ve Sips modellerine uyumu	128
Şekil 3.89 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin D-R modeline uyumu	128
Şekil 3.90 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin	129
Şekil 3.91 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin Langmuir, Freundlich ve Sips modellerine uyumu	129
Şekil 3.92 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin D-R modeline uyumu	129
Şekil 3.93 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin Temkin modeline uyumu	130
Şekil 3.94 CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun sözde birinci/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyumu	133
Şekil 3.95 PAAm-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun sözde birinci/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyumu	134
Şekil 3.96 B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun sözde birinci/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyumu	134
Şekil 3.97 PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun sözde birinci/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyumu	135
Şekil 3.98 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun van't Hoff ilişkisine uyumu	138
Şekil 3.99 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun van't Hoff ilişkisine uyumu	138
Şekil 3.100 Kompozitler üzerine MM^+ adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi	140

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Kompozit materyaller ve bileşenlerinin SYN değerleri ve tampon özellikleri.....	44
Çizelge 3.2 B, CS, CS-PA, B-CS-PA, PAAm-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA'nın KDK değerleri.....	44
Çizelge 3.3 Kompozit materyaller ve bileşenlerinin şişme parametreleri	47
Çizelge 3.4 Kompozit materyallerin şişme hızının Schott ikinci derece kinetik ve Fickian difüzyon modellerine uyumu	51
Çizelge 3.5 Kompozitler ve bileşenlerinin yüzey özellikleri (BET – Porozite)	52
Çizelge 3.6 Kompozitler ve bileşenlerinin DTG spektrumlarında gözlenen % kütle kayıpları.....	69
Çizelge 3.7 Kompozitler ve bileşenlerinin Çizelge 3.6'da verilen sıcaklık aralıklarında gözlenen maksimum kütle kayıpları ve yarı ömür sıcaklıkları	69
Çizelge 3.8 B, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA'nın XRD spektrumlarında gözlenen karakteristik yansıma açıları ve bunlarla hesaplanan kristal boyutları ve tabakalar arası uzaklıkları.....	78
Çizelge 3.9 CS, PA ve CS-PA yapılarının C 1s ve N 1s XPS spektral verileri.....	90
Çizelge 3.10 CS, PA ve CS-PA yapılarının O 1s ve P 2p XPS spektral verileri.....	91
Çizelge 3.11 CS-PA, PAAm ve PAAm-CS-PA yapılarının C 1s ve N 1s XPS spektral verileri	93
Çizelge 3.12 CS-PA, PAAm ve PAAm-CS-PA yapılarının O 1s ve P 2p XPS spektral verileri	94
Çizelge 3.13 CS-PA, B ve B-CS-PA yapılarının C 1s ve N 1s XPS spektral verileri	96
Çizelge 3.14 CS-PA, B ve B-CS-PA yapılarının O 1s ve P 2p XPS spektral verileri	97
Çizelge 3.15 CS-PA ve B-CS-PA yapılarının Na 1s ve Al 2p XPS spektral verileri	98
Çizelge 3.16 B ve B-CS-PA yapılarının Si 2p XPS spektral verileri	99
Çizelge 3.17 B-CS-PA, PAAm ve PAAm-B-CS-PA yapılarının C 1s ve N 1s XPS spektral verileri.....	101
Çizelge 3.18 B-CS-PA, PAAm ve PAAm-B-CS-PA yapılarının O 1s ve P 2p XPS spektral verileri.....	102
Çizelge 3.19 B-CS-PA, PAAm ve PAAm-B-CS-PA yapılarının Na 1s ve Al 2p XPS spektral verileri.....	103
Çizelge 3.20 B-CS-PA, PAAm ve PAAm-B-CS-PA yapılarının Si 2p XPS spektral verileri	104
Çizelge 3.21 Kompozit materyallere UO_2^{2+} adsorpsiyonu sonrası N 1s ve U 4f XPS spektral verileri.....	106
Çizelge 3.22 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	109
Çizelge 3.23 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA kompozitlerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Sips ve Temkin modellerine uyumundan türetilen parametreler.....	113
Çizelge 3.24 Adsorbanlar için hesaplanan boyutsuzluk ve %50 veya %90 oranda adsorpsiyon için gerekli adsorban kütle değerleri.....	114
Çizelge 3.25 Literatürde yer alan bazı kompozitlere UO_2^{2+} adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi kıyaslaması.....	115

Çizelge 3.26 Kompozitler üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sözde bir-/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modelleri uyumundan türetilen parametreler ...	118
Çizelge 3.27 Kompozitlere UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Langmuir kinetik modele uyum parametreleri	118
Çizelge 3.28 Kompozitler üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonu ile ilgili termodinamik parametreler.....	120
Çizelge 3.29 Kompozitler üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi.....	122
Çizelge 3.30 Kompozitlere adsorplanmış UO_2^{2+} iyonlarının 1 mL dk ⁻¹ eluent akış hızıyla ardıl 10 mL'lik kullanımlarla tamamen geri kazanılmasında toplam 50 mL 0.1 mol L ⁻¹ HCl'nin yeterliliği örneği	123
Çizelge 3.31 Kompozitlere 1000 ppm UO_2^{2+} çözeltisinden 50 mL 0.1 mol L ⁻¹ HCl ile rejenere edilerek 6 ardıl kullanımdan elde edilen % adsorpsiyon değerleri	124
Çizelge 3.32 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	126
Çizelge 3.33 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA kompozitlerine MM^+ adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Sips ve Temkin modellerine uyumundan türetilen parametreler.....	130
Çizelge 3.34 Adsorbanlar için hesaplanan boyutsuzluk ve %50 veya %90 oranda adsorpsiyon için gerekli adsorban kütle değerleri.....	131
Çizelge 3.35 Literatürde yer alan bazı kompozitlere MM^+ adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi kıyaslaması.....	132
Çizelge 3.36 Kompozitler üzerine MM^+ adsorpsiyonunun sözde bir-/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modelleri uyumundan türetilen parametreler ...	135
Çizelge 3.37 Kompozitlere MM^+ adsorpsiyonunun Langmuir kinetik modele uyum parametreleri	136
Çizelge 3.38 Kompozitler üzerine MM^+ adsorpsiyonu ile ilgili termodinamik parametreler.....	138
Çizelge 3.39 Kompozitler üzerine MM^+ adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi	140
Çizelge 3.40 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA kompozitlerinin MM^+ ve UO_2^{2+} için adsorpsiyon seçiciliği.....	141
Çizelge 4.1 Kompozit ekonomikliği ile ilgili karşılaştırma.....	149

EKLER DİZİNİ

EK-1 Araştırma süresince UO_2^{2+} ve MM^+ ölçümlerinde kullanılan ayar eğrilerinin tekrarlanabilirlik ve güvenilirliği	1787
EK-2 Kompozit materyaller ve bileşenlerinin 10000x büyütülmüş SEM görüntüleri	179



KISALTMALAR DİZİNİ

CS:	Kitosan
PA:	Fitik asit
PEC:	Polielektrolit kompleks
CS-PA:	Kitosan-Fitik Asit
PAAm:	Poliakrilamit
PAAm-CS-PA:	Poliakrilamit-Kitosan-Fitik Asit
B:	Bentonit
B-CS-PA:	Bentonit-Kitosan-Fitik Asit
PAAm-B-CS-PA:	Poliakrilamit-Bentonit-Kitosan-Fitik Asit
Az-III:	Arsenazo-III (2,7-bis(2-arsenophenylazo)1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid disodyum tuzu)
MM⁺:	Metilen Mavisi
DNA:	Deoksiribo Nükleik Asit
TOT:	Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral
GO:	Grafen Oksit
WHO:	Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)
SYN:	Sıfır Yük Noktası
KDK:	Katyon Değişim Kapasitesi
BET-Porozite:	Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analizi
ATR:	Zayıflatılmış Toplam Yansıma (Attenuated Total Reflection)
FT-IR:	Fourier Dönüştürümlü İnfrad Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
SEM:	Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope)
EDX:	Enerji dağılımlı X-ışını (Energy Dispersive X-ray)
TGA:	Termogravimetrik Analiz (Thermogravimetric Analysis)
TG:	Termogravimetri
DTG:	Diferansiyel Termogravimetri
DTA:	Diferansiyel Termal Analiz
XRD:	X-ışını Difraksiyonu (X-ray Diffraction)
XPS:	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (X-ray photoelectron spectroscopy)
D-R:	Dubin-Radushkevich

1. GİRİŞ

Dünyanın enerji talebi, ekonominin hızlı gelişimi ve hızla artan nüfus ile sürekli artmaktadır. Fosil enerjinin yaygın kullanımı ciddi çevre sorunlarına neden olmuştur ve geleneksel fosil yakıtlar da tükenme sorunlarıyla karşı karşıyadır (Panwar ve ark., 2011; Sun ve ark., 2018). Mevcut enerji kaynaklarının yaklaşık %81'inin fosil yakıtların yakılmasıyla sağlandığı bildirilmekte (DeCanio ve Fremstad, 2011), bu nedenle sürdürülebilir kalkınma için yenilenebilir kaynaklara geçiş acil gerekliliktir. Küresel enerji kıtlığı ve çevre sorunları, verimli ve temiz enerjinin gelişimini teşvik etmiştir. Nükleer enerji gibi bir alternatif enerjinin kullanılması yeniden gündemdedir (Prasad ve ark., 2019; Choudhury ve ark., 2020). Nükleer enerji, enerji kıtlığı ve iklim değişikliği gibi çevresel sorunların azaltılmasında önemli bir rol oynamaktadır (Tan ve ark., 2015; Xie ve ark., 2017; Zhang ve ark., 2020). Uranyum, kritik bir element olarak, nükleer enerji üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu durum bir enerji kaynağı olarak uranyuma olan talebi artırmaktadır. Bununla birlikte, uranyum ve radyoaktif izotoplarının, uygun şekilde kontrol altına alınmaması atık yönetiminde ciddi sorunlar oluşturmaktadır (Abdou ve ark., 2018; Bai ve ark., 2020). Nükleer enerjinin artan bir şekilde kullanılması, ekolojik çevreye ve insan sağlığına potansiyel zararlar vermektedir. Uranyum madenciliği ve işleme faaliyetleri, nükleer kazalar ve yetersiz nükleer atık arıtımı sonucu olarak, su kaynaklarına büyük miktarlarda uranyum türleri karışabilmektedir. Sulu çözeltilerde uranyum, yüksek derecede toksik olan ve kolayca yer değiştirebilen, çözünür uranil iyonları olarak bulunur (Bopp ve ark., 2010; Wang ve ark., 2015). Aşırı dozda uranyum aktivitesine maruz kalmak DNA hasarına, karaciğer hastalığı ve akciğer kanseri gibi tehlikeli sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Bryant, 2014; Mathews ve ark., 2015). Bu nedenle, çevre koruma, insan sağlığı ve nükleer enerjinin sürdürülebilir gelişimi için uranyumu sulu çözeltilerden uygun yöntemlerle geri kazanmak ve geri dönüştürmek önemlidir (Xu ve ark., 2019). Sulu çözeltilerden uranyum kazanmak için, biyolojik arıtma (Renninger ve ark., 2004, Ghasemi ve ark., 2011), membran kullanımıyla arıtma (Shi ve ark., 2020; Yin ve ark., 2020), adsorpsiyon (Ahmad ve ark., 2020; Dong ve ark., 2020; He ve ark., 2018; Szlachta ve ark., 2020), ileri oksidasyon (Kanayev ve ark., 2020), kimyasal çöktürme (Aydin ve Soylak, 2007), iyon değişimi (Amphlett ve ark., 2018, 2020; Cheng ve ark.,

2019) ve elektrokimyasal yöntem (Agarwal ve Sharma, 2018; Liu ve ark., 2017; Xue ve ark., 2021) gibi çeşitli arıtma teknikleri geliştirilmiştir.

Bir diğer önemli kirletici toksik atık maddeler boyalardır. Yapılan araştırmalara göre ticari olarak 100 binden fazla boyar madde su ortamına salınmaktadır (Eshaq ve ElMetwally, 2019; Mosbah ve ark., 2019). Tekstil endüstrisi su kirliliğine en büyük katkısı yapan endüstri olup bunu boya, kağıt, deri ve matbaa endüstrileri izlemektedir (Katheresan ve ark., 2018; Senthil Kumar ve ark., 2018). Boyanın çevreye atılması su ekosistemi için zararlıdır ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Bu etkiler sonunda, güneş ışığı geçirgenliğinin azalması ve sudaki oksijen seviyesinin tükenmesi sonucu suda renk değişikliği, kötü koku ve su ekosistemlerinin yaşamlarının bozulması gibi doğa sorunları meydana gelmektedir. Sudaki boya kirliliğinin insan sağlığı açısından riski, kirli su ile temas sonucu cilt hastalıklarının ortaya çıkması ve su tüketimi sonucu potansiyel kanser riskine yol açabilecek sindirim bozukluklarıdır (Vakili ve ark., 2014; Yagub ve ark., 2014).

Metilen mavisinin kağıt, pamuk, ipek, yün boyama ve saç boyama gibi sektörlerde kullanılmakta olduğu ve göz, solunum, sindirim ve zihinsel rahatsızlıklar gibi insan sağlığı için çeşitli riskler taşıdığı bildirilmektedir. MM'nin endüstriyel atıklardan uzaklaştırılması, enzimatik proses, fotodegradasyon tepkimesi, elektrokimyasal uzaklaştırma, membran filtrasyonu ve fiziksel adsorpsiyon yöntemleri gibi çeşitli yöntemler kullanılarak araştırılmıştır. (Rafatullah ve ark., 2010; Yang, 2008). Adsorpsiyon, on yıl içinde iki kattan fazla artış gösteren yayın sayısı ile MM giderimi için en çok araştırılan yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon yöntemi, düşük maliyetli ve bol adsorban kullanımı ile basit bir süreç izler ve ayrıca MM gideriminde yüksek verimliliğe sahiptir. Adsorpsiyon işleminde MM'nin oksidasyonu veya bozunması sürecinde görülen istenmeyen ikincil kirleticilerin oluşumu da önlenmektedir (Katheresan ve ark., 2018; Salleh ve ark., 2011).

Adsorpsiyonda kullanılacak bir adsorban yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve yüksek adsorpsiyon hızına sahip olmalıdır. Adsorbanın ekonomik olarak kolay elde edilmesi ve tekrar kullanılabilir olması diğer önemli özellikleridir. Son yıllarda grafen, polimerler, kil mineralleri, nano metal oksitler vb. birçok verimli adsorban geliştirilmiştir (Shandi ve ark., 2019). Aktif karbon, kil, kitosan, tarımsal atıklar,

hidroksiapatit, zeolit, doğal ve sentetik polimerler yaygın olarak kullanılan diğer adsorbanlardır.

Kitin ve kitosan gibi biyopolimerler düşük derişimlerde de boyaların ve metal iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılan adsorbanlardır (Crini, 2006). Kitosan dallanmamış β -(1→4)-2-asetoamido-2-deoksi-D-glikoz zincirlerinden oluşan bir polisakarit olan kitin deasetilasyonundan sentezlenen bir tür doğal poliaminosakarittir. Kitin, doğada selülozdan sonra en bol bulunan ikinci polimerdir. Karides, yengeç, mantar, böcek ve diğer deniz kabuklulardan elde edilebilir (Wan Ngah ve Isa, 1998). Kitosan biyoyuymululuk, biyobozunurluk, toksik olmama ve uygun adsorban olmak gibi özelliklere sahiptir, amino ve hidroksil gruplarının varlığından dolayı metal iyonlarını ve boyaları uzaklaştırmak için bir adsorban olarak kullanılabilir (Wu ve ark., 2001).

Kitosan, pH değerlerine bağlı olarak jelleşme veya çözünürlük değişimi nedeniyle pH'a çok duyarlıdır (Chiou ve ark., 2004). Kitosanın adsorban olarak verimliliğini arttırmak için glioksal, formaldehit, glutaraldehit, epiklorohidrin, etilen glikon, diglisidil eter ve izosiyanatlar gibi çapraz bağlama reaktifleri kullanılmıştır (Crini ve Badot, 2008). Çapraz bağlama ajanları, kitosan'ı asit çözeltilerinde sadece çözünmez hale gelecek şekilde stabilize etmekle kalmaz, aynı zamanda mekanik özelliklerini de geliştirir (Chiou ve ark., 2004).

Kitosan türevleri, adsorbanlar olarak kapsamlı bir şekilde çeşitli araştırmalara konu olmuştur (Bhatnagar ve Sillanpää, 2009). Bunlar arasında heteroatomlar olarak nitrojen, fosfor ve kükürt içeren kitosan türevleri, kitosan taç eterleri ve kitosan etilendiamintetraasetik asit (EDTA)/dietilentriaminpentaasetik asit (DTPA) kompleksleri gibi diğer türevler bulunmaktadır (Varma ve ark., 2004). Son zamanlarda, ağır metalleri ve boyaları atık sudan adsorbe etmek için kitosan kompozitleri geliştirilmiştir. Montmorillonite (L. Wang ve Wang, 2007), poliüretan (Lee ve ark., 2009), aktif kil (Chang ve Juang, 2004), bentonit (Ngah ve ark., 2010), poli vinil alkol, poly vinil klorit, kaolinit (Zhu ve ark., 2010), yağ palmiye külü (Hasan ve ark., 2008) ve perlit (Kalyani ve ark., 2005) gibi farklı türde maddeler kitosan ile kompozit oluşturmak için kullanılmıştır. Kitosan kompozitlerinin daha iyi adsorpsiyon kapasitesine ve asidik ortama karşı dirence sahip olduğu çeşitli araştırmalarda gösterilmiştir (Boddu ve ark., 2008).

Bu tez çalışması kapsamında kitosanla poli elektrolit kompleks (PEC) oluşturmak üzere kullanılmış olan ve inositol heksakisfosfat olarak bilinen fitik asit (PA) 1903'te keşfedilmiştir (Cheng ve ark., 2019). PA toksik olmayan, doğal olarak oluşan bir organik asittir ve tahıllarda yaygın olarak bulunur ayrıca biyolojik olarak uyumlu ve çevre dostudur (Hatch ve York, 2010; Jo ve ark., 2008). PA'nın altı fosfat grubu, çeşitli uygun çapraz bağlama bölgesi sağlar (Song ve ark., 2016). Bu nedenle, PA birçok maddenin yüzey özelliklerini değiştirmek için kullanılabilir (Faghihian ve Farsani, 2013).

Kitosanla birlikte kompozit materyal sentezinde kullanılan bir diğer önemli madde grubu kildir. Kil, büyük ölçüde mineral yapısına ve dağılımlarına, reolojik özelliklerine ve bileşimine, organik materyallerin ve safsızlıkların varlığına, değişebilir iyonların ve çözünür tuzların türü ve miktarına ve doku özelliklerine bağlı olarak çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılan, olağanüstü özelliklere sahip yüksek doğal bollukta bir hammaddedir. Montmorillonit, vermikülit, illit, kaolinit ve bentonit gibi kil ve kil mineralleri, proses ve petrol endüstrilerinde, mühendislik uygulamalarında, çevre iyileştirme, seramik ve refrakter, ilaç ve tarım sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Killer, reaktiviteleri ve katalitik aktiviteleri nedeniyle ileri kimyasal işlemede kullanılmaktadır (Vieira ve ark., 2010). Kil mineralleri smektit, montmorillonit, kaolinit, illit ve klorit gruplarına ayrılmaktadır. Montmorillonit, kaolinit ve illit bol miktarda bulunur, düşük maliyetlidir, yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir. Zengin yüzey yapısal özellikler ile kimyasal ve mekanik olarak kararlıdır. Bentonit öncelikle şişme özelliği olan bir montmorillonit kildir. Montmorillonit "TOT" tipinde bir mineraldir ve birim tabaka yapısı bir Al^{3+} oktahedral tabakadan oluşur. Modifikasyon reaksiyonları, ara katman katyonlarını (örn., Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) belirli türler veya bölgelerle değiştirerek kilin yüzeyini ve yapısal özelliklerini değiştirir (Hashemian ve ark., 2013; Baybaş ve Ulusoy, 2011).

Yukarıda bahsedilen çeşitli bileşenlerden oluşan materyallerin mekanik ve adsorban özelliklerinin iyileştirilmesi için polimerik yapılar kullanılarak yeni kompozit materyaller sentezlenebilmektedir. Monomer olarak adlandırılan küçük moleküller çeşitli polimerleşme tepkimeleriyle birleşerek, yüzbinlerce atom veya atom gruplarını içerecek şekilde yüksek mol kütleli moleküllere yani polimerlere dönüşürler. Polimer gruplarından biri olan çapraz bağlı polimerler uygun çözücü ortamlarında şişerler.

Şişme özelliği gösteren çapraz bağlı ağ yapılı polimerler jel olarak adlandırılırlar. Üç boyutlu, çapraz bağlı ve hidrofilik gruplar içeren ağ yapılı polimerler hidrojel olarak tanımlanırlar (Eninanç, 2013). Hidrojeller, su molekülleri tarafından emilen üç boyutlu polimer ağlarından oluşan yumuşak malzeme özelliğindedir. Gerilebilirlik ve biyoyumumluluk gibi benzersiz özelliklere sahip hidrojeller esnek olup elektronik ve biyomedikal alanlarda, giyilebilir sensörlerde, dokunmatik yüzeylerde, ısıldayan cihazlarda, ilaç salınımı, yara sargısında ve kontakt lenste yaygın olarak kullanılmaktadır (Nicolson ve Vogt, 2001; Qiu ve Park, 2001; Yang ve ark., 2016; Lei ve ark., 2017; Lei ve ark., 2021). Bir malzemenin bir hidrojel içine hapsedilmesi temel olarak hidrojin polimer zincirleri ve su molekülleri ile yüzey arasında çeşitli kimyasal veya fiziksel yaklaşımlarla elde edilebilen ara bağlantılarla oluşturulmaktadır (Yuk ve ark., 2016). Poliakrilamit (PAAm), kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından bu koşulu sağlayan uygun bir hidrojeldir ve metal adsorpsiyon kapasitesini geliştirmek için kullanılmıştır (Xia ve ark., 2021).

Bu tez çalışması kapsamında yukarıda bahsedilen bileşenlerle yeni bir kompozit materyal sentezlenmesi, karakterize edilmesi ve adsorban özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır: öncelikle CS-PA polielektrolit kompleksi sentezlenmiştir. Bir polielektrolit kompleks olarak CS-PA sınırlı sayıdaki çeşitli araştırmalara konu olmuştur. Lee ve ark., (2011), insülinin farmakolojik biyoaktivitesini korumak ve biyoyararlanımını arttırmak için iyonik bir jelasyon yöntemi kullanılarak PA-kitosan kapsülleri geliştirmişlerdir. Bu kapsülleri, gastrointestinal sıvılarda insülinin kontrollü salınımı için test etmişlerdir. Diyabetik farelere oral şeker uygulamasından sonra PA-kitosan ile kapsüllenmiş insülinin biyoaktivitesini araştırmışlardır. Zhang ve ark., (2014) fosfor, azot ve karbon elementleri içeren kitosan bazlı yeni bir polielektrolit kompleks hazırlanmışlardır; kumaş üzerindeki çok katmanlı kaplamalarda etkili bir asidik kaynak olarak kullanılan CS'yi, negatif yüklü, doğal ve zararsız ayrıca fosfor açısından zengin PA ile birleştirmişlerdir. Sentezlenen bu polielektrolit kompleksin tel ve kablo gibi birçok uygulamada yaygın olarak kullanılan etilen-vinil asetat kopolimeri (EVA) üzerindeki alev geciktirici performansı incelemişlerdir. Ayrıca, bu PEC'nin EVA'nın gerilme ve viskoelastik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Liu ve ark., (2018), bir piroliz işlemi ile N, P çift katkılı gözenekli karbon çerçeveler için platform olarak kullanılabilecek PA-CS hidroجلي hazırlamışlardır. PA-CS hidroجلي ile grafen oksit (GO) ve metal iyonları bir araya

getirilerek üç bileşenli bir hidrojel oluşturmuşlardır. PA-CS-GO hidrojelinin pirolizinden sonra, karbon matrisine grafen levhalar eklemişlerdir. Elde edilen N, P çift katkılı karbon/grafen (NPC/G) örneğinin, oksijen indirgeme tepkimesi (ORR) aktivitesini incelemişler ve çinko-hava pil testi performansını araştırmışlardır.

Günümüze kadarki CS ve PA ile oluşturulan polielektrolit kompleks üzerine yapılan araştırmalarda bu yapının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin geliştirilmesine yönelik herhangi bir alüminosilikat ile birlikte kullanma uygulamasına rastlanmamıştır. Ayrıca iyi bir hidrojel olan PAAm kullanılarak, sentezlenecek PAAm içeren bir yapının bazı özelliklerinin daha da iyileştirileceği düşünülmüştür. Elde edilecek polielektrolit-alüminosilikat-hidrojel yapılarının sulu ortamlardan aynı anda ağır metal iyonları ve boya atıklarının giderilebileceği bir adsorban olarak kullanımı da literatürde tespit edilen önemli bir eksiklik olarak değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmeler sonucunda;

1. Kitosan (CS), fitik asit (PA), bentonit (B) ve poliakrilamid (PAAm) bileşenleriyle; bir polielektrolit kompleks olan CS-PA'nın sentezlenmesi ve PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA nanokompozit materyallerinin hazırlanması,
2. CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA nanokompozit materyallerinin adsorban özelliklerinin UO_2^{2+} ve metilen mavisi için araştırılması amaçlanmıştır.

Materyallerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları SYN, KDK, Şişme, BET-Porozite, ATR FT-IR, SEM, EDX, TG-DTG-DTA, XRD ve XPS analizleriyle karakterize edilmiştir. CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA kompozit materyalleri sulu ortamdan UO_2^{2+} ve metilen mavisinin uzaklaştırılması amacıyla adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorban özellikler pH, derişim, kinetik, termodinamik, iyonik şiddet, tekrar kullanılabilirlik ve seçicilik açısından araştırılmıştır.

Tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA kompozit materyalleri bu çalışma ile ilk kez sunulmuş olup, araştırma sonucu elde edilen verilerin tamamı orijinaldir. Orijinal olmayıp tez kapsamında kullanılmış bilgi ve şekiller bilimsel etik kuralları içinde kalınarak kaynakçasıyla verilmiştir.

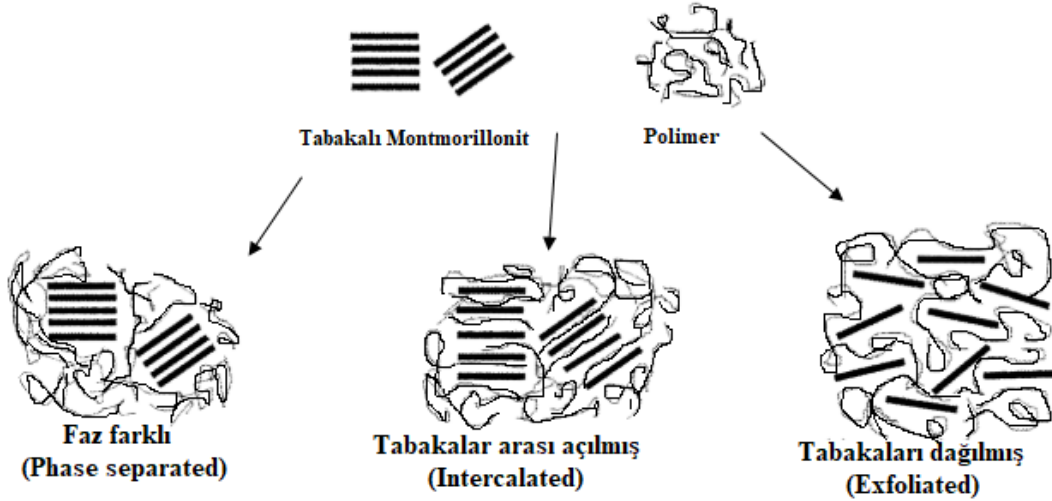
1.1 Kompozitler

Kompozit materyaller, ayırt edilebilir ara yüze ve çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iki veya daha fazla bileşenden oluşur ve korozyon direnci, yüksek tokluk, ısı yalıtımı, düşük yoğunluk, asit dayanımı ve alev geciktirme gibi çeşitli avantajlara sahip maddelerdir (Kausar ve ark., 2019).

Bir polimer içerisine tutuklanmış ve üç boyutundan en az biri nano ölçekte ifade edilebilen özellik içeren kompozitler nanokompozit olarak tanımlanan yapılardır. Kil içerikli nanokompozit hazırlamada aşağıdaki üç yöntem izlenmektedir (Ray ve Okamoto, 2003);

1. Polimer adsorpsiyonu: Uygun bir çözücü içindeki polimer önce kil yapısına adsorplanır sonra da çözücü uzaklaştırılarak polimerin tabakalar arasında kalması sağlanır.
2. Yapı içerisinde polimerleştirme: Sıvı monomer içerisinde kilin şişmesi (monomer adsorpsiyonu) sağlanır ve adsorplanmış monomer polimerleştirilir.
3. Erimiş polimerin kil içinde katılaştırılması: Kil örnek önce eritilmiş haldeki polimerle karıştırılır, sonra da tabakalar arasına girmiş olan polimer katılaştırılır. Çözücü kullanılmaz

Nanokompozitler, içerdikleri üç boyutlu parçacıkların boyutlarının ya da boyut değişiminin her üçünün, ikisinin veya birinin nano ölçekte olma durumuna göre sırasıyla eş boyutlu (isodimensional), nanotüp (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). Yerinde (in situ) sol-jel 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 niteliğine göre üç alt grupta incelenir. Bunlar faz farklı (phase separated), tabakalar arası açılmış (intercalated) ve tabakaları dağılmış (exfoliated) nanokompozitlerdir.



Farklı tür kompozitlerin oluşumu [Alexandre ve Dubois, (2000)'den yararlanılarak düzenlenmiştir].

Faz farklı 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 tutuklanmış zeolit parçacıkları da zeolitin tabakalı bir yapı göstermemesine rağmen (burada polimerin zeolit kanallarına yayılması söz konusudur) bu grup kompozitlerden sayılabilir (Baybaş ve Ulusoy, 2011). Tabakalı kompozitlerde polimerin tabakalar arasına girmesi nedeniyle tabakalar arası açılmadaki değişim nanometre düzeyindedir ve bu açılmanın büyüklüğü XRD analizleri ile saptanır. Tabakaları dağılmış kompozitlerde ise yine tabakalar arasına giren polimer nedeniyle tabakalar tümüyle açılarak dağılır. Bu değişim de XRD spektrumlarında görülen tabaka ile ilgili kristal örgü piklerinin yok olmasıyla tanımlanır (Alexandre ve Dubois, 2000; Ray ve Okamoto, 2003). Bu yöntemlerle oluşturulan kompozit adsorbanların adsorpsiyon özellikleri yüzey modifikasyonu gibi ek işlemlerle daha da iyileştirilebilir. Polimerler inorganik yapılarla karıştırılabildikleri gibi diğer polimerler ile de karıştırılarak yeni kompozitler oluşturulabilir. Tez çalışması kapsamındaki kompozit materyalleri oluşturan bileşenlerin genel özellikleri aşağıdaki bölümlerde açıklanmıştır.

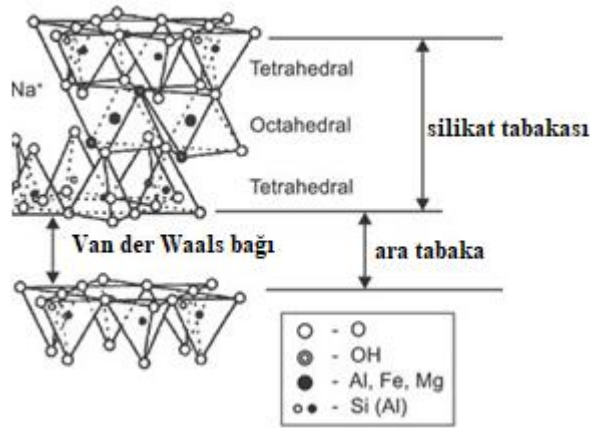
1.1.1 Killer ve Bentonit (Montmorillonit)

Kil; kaynağındaki, tipindeki, yapısındaki ve özelliklerindeki farklılıklar nedeniyle çok sayıda amaca hizmet eden doğal hidrofilik ve kristalli bir bileşendir. Kil ve kil

minerallerinin tüm özelliklerini tek bir tanım altında tanımlamak oldukça güçtür. Bununla birlikte, ortak isimlendirme komitelerine göre kil, “esas olarak ince taneli minerallerden oluşan, genellikle uygun su içeriğinde plastik olan ve kurutulduğunda veya pişirildiğinde sertleşen, doğal olarak oluşan bir malzeme” iken kil minerali “kile plastisite kazandıran ve kuruduğunda veya pişirildiğinde sertleşen fillosilikat mineral veya mineraller” olarak tanımlanır (Bergaya ve Lagaly, 2006). Mevcut çeşitli kil mineralleri arasında montmorillonit, kaolinit ve bentonit en popüler olanlar olarak kabul edilmektedir. Ancak vermikülit, rektör, hektorit vb. gibi diğer geleneksel olmayan ve yerel kil mineralleri de mevcuttur (Darder ve ark., 2005; Wang ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2009). Yapısal olarak kil; türüne ve çeşidine göre farklı kombinasyonlarda rastgele yönlendirilmiş dört yüzlü $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve oktahedral $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ tabakalarından oluşur. Bu katmanlar arasında birçok metalik iyon bulunabilir ve katmanlar genellikle zayıf van der Waals kuvveti ile bağlanır (Lee ve Tiwari, 2012). Bu katmanların yönelim (oryantasyon) ve aralarının açılabilirlik derecelerine göre killer birkaç ana grup halinde sınıflandırılır. Örneğin, (a) tetrahedral ve oktahedral tabakaların 2:1 oranında bulunduğu montmorillonit gibi hacimsel olarak genişleyebilir bir grup, (b) genişlemeyen gruplar (2:1 tip illit ve 1:1 kaolinit grubu), (c) sınırlı genişleyebilir grup (örn. 2:1 vermikülit), (d) yüksüz grup (örn. 2:1 pirofillit ve 2:1 talk) (Mukhopadhyay ve ark., 2020). Ayrıca, kloritler gibi 2:1:1 düzenine sahip bazı karmaşık gruplar da mevcuttur. Adsorpsiyon kil yüzeyinin -OH bölgelerinde meydana gelmektedir. Bentonit ve montmorillonit ara katmanlarındaki değişebilir iyonlar varlığı ve genişleyebilir özellikleri nedeniyle kompozit sentezi alanında oldukça yaygın kullanılmaktadır. Kompozit üretiminde; daha küçük parçacık boyutları, daha büyük ara katman boşlukları ve daha yüksek hidrofobik özellikler elde etmek için asit aktivasyonu ve kil minerallerinin organik modifikasyonu gibi bazı ek işlemlere ihtiyaç duyulur. Örneğin aktive edici ajanlardan biri sülfürik asit iken organokiller geleneksel olarak kilin kuaterner amonyum, fosfonyum veya sülfonyum katyonları ile birleştirilmesiyle hazırlanır (He ve ark., 2014; Vieira ve ark., 2018). Ayrıca son yıllarda çeşitli sürfaktanlar eklenerek organik modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir (Biswas ve ark., 2021; Bourakadi ve ark., 2019; Islam ve ark., 2017; Zeng ve ark., 2019).

Bu çalışma kapsamında kullanılan kil, simektit sınıfına dahil olan montmorillonit minerallerinden oluşan bentonittir. Bentonitler (simektit grubu minerallerin hakim

olduğu kayaçlar) dökümhane kumu, demir cevheri peletleri, seramik, sondaj çamuru, su ve nükleer atık bariyeri, ilaç, kedi kumu, boya, gıda, kauçuk, parfüm ve plastik yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Simektit grubu mineraller arasında sodyum montmorillonit (NaM), kalsiyum montmorillonit (CaM), saponit, nontronit, beidellit ve hektorit yer alır. Ancak bentonitlerde en yaygın baskın kil mineralleri NaM veya CaM'dir. Bentonitlerde yaygın olarak bulunan minör kil minerali illittir (I). Feldspatlar, zeolitler, karbonatlar ve silis polimorfları (kuvars ve opaller) bentonitlerde kil olmayan mineraller olarak farklı oranlarda bulunabilir. Smektit, 2:1 katmanlı bir kil mineralidir ve merkezi bir alümino oktahedral (O) tabakasına bağlı iki silika tetrahedral (T) tabakasına sahiptir. Al^{3+} için Fe^{2+} ve Mg^{2+} oktahedral tabakalarında ve Si^{4+} için Al^{3+} tetrahedral tabakalarında izomorfik yerleşmelerinden kaynaklanan 2:1 (TOT) tabakalarının net negatif yükü tabakalar arasında ve kenarların çevresinde bulunan Na^+ ve Ca^{2+} gibi değişebilir katyonlar tarafından dengelenir (Murray, 2000). 2:1 tabakalı silikat olan Na^+ tipi montmorillonit (simektit), suyla temas ettiğinde şişer. İç katman iki SiO_4 tetrahedral tabaka arasına yerleşmiş, $M_{2-3}(OH)_6$ (M genellikle Al^{3+} , dır) genel yapısında bir oktahedral tabakadan oluşur.



Montmorillonitin üç boyutlu yapısı [Cheraghian ve ark., (2014)'ten yararlanılarak düzenlenmiştir].

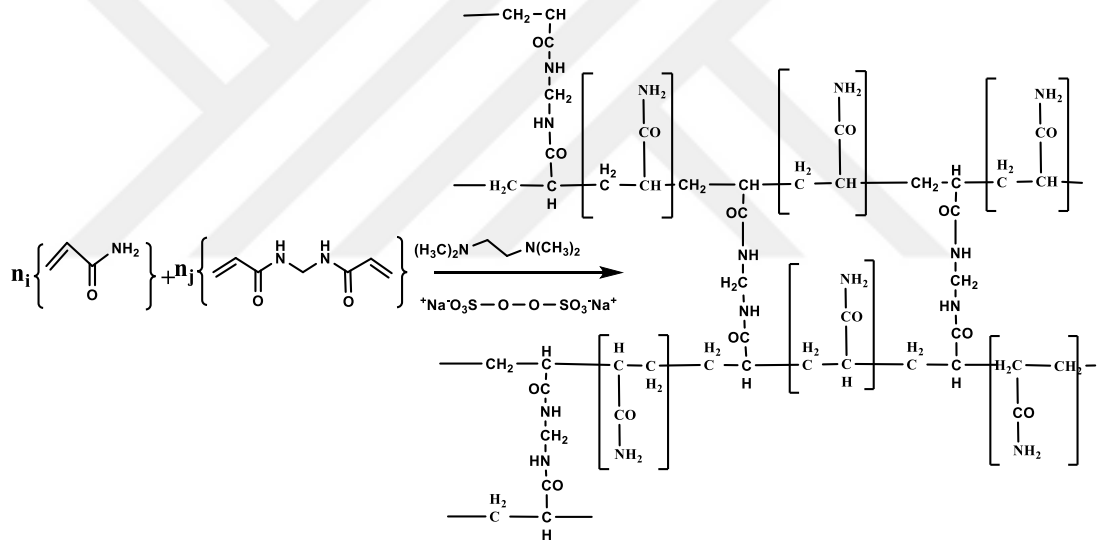
Tetrahedral tabakada Si^{4+} yerine Al^{3+} 'nın oktahedral tabakada Al^{3+} yerine Mg^{2+} ya da Zn^{2+} 'nın geçişi kil yüzeyinde artık negatif yüke neden olur. Bu yük dengesizliği, tabaka yüzeylerinde, H^+ , Na^+ ya da Ca^{2+} gibi katyonların tutunmasıyla dengelenir. Sulu çözeltilerde su, montmorillonitin tabakaları arasına girerek mineral boyutunun büyümesine neden olur. Killer negatif yüzey yüklü olmalarına rağmen, Co^{2+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} gibi ağır metal iyonlarına az ilgi duyarlar. Bu nedenle adsorpsiyon kapasitesini artırmak için asit ya da iyon değiştirici (anyonik ya da katyonik) yüzey aktif maddeler

kullanılır (Lin ve Juang, 2002; Kameda ve ark., 2019). Bentonitin diğer kil tiplerine göre çok daha iyi adsorpsiyon özellikleri göstermelerinin nedeni dış ve tabakalar arasındaki yüzeylerde yer alan yoğun miktardaki aktif merkezlerin varlığıdır. Bir metalin montmorillonit üzerine adsorpsiyonu aktif merkezler üzerinden iyon değişimi ve yüzey hidroksil gruplarıyla kompleks oluşumu mekanizmalarını içerir (Eren, 2008).

1.1.2 Çapraz bağlı poliakrilamit

Bir hidrofilik polimer ağı, suyu absorbe edebilir ve bir hidrojel oluşturarak şişebilir. Şişme miktarı, polimer ve su arasındaki moleküler etkileşime bağlıdır ve uygulanan kuvvetler, mekanik kısıtlamalar, sıcaklık, pH ve tuzluluk gibi dış uyaranlara tepki olarak büyük ölçüde değişir.

IUPAC adı poly(2-propenamide) ya da poly(1-carbamoylethylene) olan poliakrilamit (PAAm) akrilamit monomerinin çapraz bağlanmasıyla elde edilen bir polimerdir.



Çapraz bağlı poliakrilamit oluşum şeması

Akrilamit monomeri nörotoksin bir madde olduğu halde poliakrilamit toksik değildir. PAAm, çapraz bağlı yapısında olduğunda yüksek oranda su tutan bir hidrojeldir. Hidrojeller üç boyutlu, hidrofilik, çapraz bağlı polimerlerdir. Hidroksil, karboksil, karboksil amin ve amit gibi gruplar içerdikleri için sahip oldukları hidrofilik karakterleri nedeniyle kendi kütlelerinin çok üzerinde suyu yapılarına alırlar. Yapılarındaki kimyasal ya da fiziksel çapraz bağlar nedeniyle suda çözünmezler. PAAm hidrojelleri pH duyarlı hidrojeller sınıfına dahildir ve serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile hazırlanırlar (Domb ve ark., 1988). Çapraz bağlı PAAm, hidrojel özelliğinden dolayı jel elektroforezi gibi uygulamalarda ve yumuşak kontak lenslerin

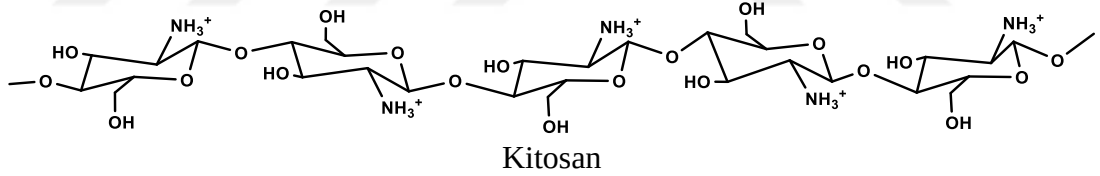
yapımında, düz zincir formunda PAAm ise kıvamlaştırıcı ve asıltı oluşturan madde (suspending agent) olarak kullanılır. Estetik yüz ameliyatlarında derialtı (subdermal) dolgu maddesi olarak kullanımı PAA'nın diğer kullanım alanlarındandır.

1.2 Polielektrolit Kompleks

Polielektrolit kompleks (PEC) çok bileşenli polimerik malzemelerin bir sınıfıdır ve genellikle sulu çözeltilerde iyonik etkileşime dayalı olarak en az iki zıt yüklü polielektrolitin birleştirilmesiyle oluşturulur (Schatz ve ark., 2004; Zhao ve ark., 2011; Fukuda ve Kikuchi, 1978; Ohkawa ve ark., 2001) Genel olarak PEC'lerin hazırlanması sırasında organik çözücülere, katalizörlere veya reaktif maddelere ihtiyaç duyulmaz (Fang ve ark., 2014). Ayrıca bileşenlerin fonksiyonel grupları karmaşık kimyasal tepkimeler olmadan kolayca birleştirilebilir ve mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklerle sonuçlanacak şekilde PEC elde edilebilir (Schatz ve ark., 2004). PEC'ler çok bileşenli polimerik malzemeler ailesinin önemli bir üyesidir. PEC'ler, yaygın organik çözücülerde çözünmeme, camsı geçişleri olmaması, yüksek yüzey hidrofilitliği, ayarlanabilir yüzey yükü ve kararlı yapıda olmaları gibi bazı benzersiz fiziksel özelliklere sahiptir (Thünemann ve ark., 2004). PEC'lerin oluşumu için itici güçler, interpolimer iyonik yoğunlaşmaya yol açan zıt yüklü polielektrolitler arasındaki güçlü Coulomb etkileşimleri ve karşı iyonların eşzamanlı salınımıdır. Diğer makromoleküler etkileşimler, hidrojen bağı, hidrofobik etkileşimler, van der Waals kuvvetleri veya dipol-yük transferi gibi PEC yapılarının oluşumunda yer alabilir. Başlangıç bileşenlerinin yapısal özelliklerine göre, iki ana tür PEC yapısı tanımlanabilir. Birincisi, zayıf iyonik gruplara ve büyük moleküler boyut farklılıklarına sahip polielektrolitler, stokiometrik olmayan oranlarda karıştırıldıklarında suda çözünür PEC'ler oluşur. İkincisi, güçlü iyonik gruplara ve/veya nispeten yüksek molar kütlelere sahip poliyonlar, çözünmeyen ve yüksek oranda kümelenmiş kompleks oluşumudur (Kabanov ve Zevin, 1984). Başarılı bir polielektrolit kompleksi oluşturma, büyük ölçüde malzeme özelliklerine, çözeltileri derişimine, karışım oranlarına ve polielektrolit çifti arasındaki etkileşim süresine bağlıdır (Uludag ve ark., 2000). Yüklü polisakkaritler gibi doğal polielektrolitler arasındaki kompleksleşme genellikle makroskopik veya mikroskopik bir bakış açısıyla jellerin veya boncukların oluşumu olarak tanımlanır.

1.2.1 Kitosan

Bu kısımda tez araştırmamız kapsamında sentezlenmiş PEC bileşenlerinden kitosan hakkında, PEC oluşturma özellikleri açısından bilgiler verilecektir. Yenilenebilir ve çevre dostu malzemelerden yapılan PEC'ler giderek daha fazla ilgi uyandırmaktadır. Bu kapsamda, biyomalzemeler ve membran malzemeleri olarak yaygın olarak kullanılan PEC'lerin tasarımı ve üretimi konusunda kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır (Qian ve ark., 2009; Toh ve ark., 2005). Kullanılan birçok malzeme arasında kitosan (CS) en umut verici adaylardan biridir. Kitosan doğal kitin deasetilasyonu ile elde edilen bir tür biyopolimer ve asetilasyon derecesine (DA) sahip amfifilik bir makromoleküldür (Nam ve Lee, 1997; Pires ve ark., 2013; Schatz ve ark., 2003). Yapısal olarak CS, bol miktarda fonksiyonel OH ve NH₂ gruplarına sahip bir polisakkarit omurgasından oluşur (Lawrie ve ark., 2007). pH değeri 5'in altında olan seyreltik asit çözeltisinde, CS, NH₂ grubunun protonlanması ve molekülün tam çözünürlüğünden kaynaklanan katyonik bir doğa ve yüksek yük yoğunluğu gösterir (Suh ve Matthew, 2000). Kitosan, N-glukozamin ve N-asetilglukozamin birimlerinden oluşan lineer bir polisakarittir ve ticari olarak temin edilebilen kitosan, %50 ila %90 N-glukozamin birimlerine sahip biyomalzemelerde kullanılır (Dash ve ark., 2011).



Toksik olmama, biyolojik olarak parçalanabilirlik, antibakteriyel aktivite ve gözeneklilik ile CS, fonksiyonel PEC'ler hazırlamak için sodyum aljinat, sodyum karboksimetil selüloz ve γ -poli(glutamik asit) gibi birçok anyon polielektrolit ile eşleştirilmiştir (Hsieh ve ark., 2005; Smitha ve ark., 2005; Zhao ve ark., 2009). DNA, anyonik polisakkaritler ve proteinler gibi birçok anyonik polielektrolit, kitosan ile PEC bazlı mikrokapsüller, hidrojel ve yapı iskeleleri hazırlamak için kullanılmıştır (Fang ve ark., 2014; İl'ina ve Varlamov, 2005; Madihally ve Matthew, 1999; Mao ve ark., 2004; Yan ve ark., 2013). Benzer olarak aljinat ve kitosan ile iyonik etkileşim yoluyla bir polielektrolit kompleks (PEC) oluşturularak biyomateryallerin geliştirilmesi sağlanmıştır. Aljinat üzerindeki karboksilat kısımlarının, fiziksel olarak çapraz bağlı bir hidrojel olarak bilinen üç boyutlu bir matris oluşturmak için kitosan üzerindeki

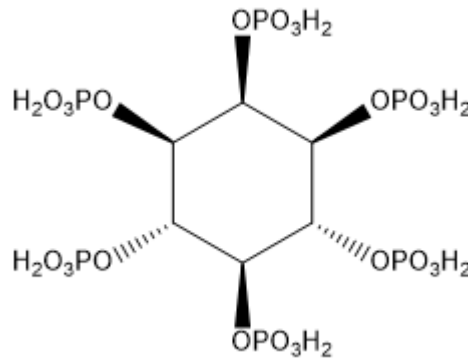
protonlanmış aminlerle iyonik olarak etkileşime gireceği varsayılmaktadır (Lawrie ve ark., 2007).

Kitosandan üretilen mikro taşıyıcılar, *in vivo* olarak toksik olmayan ürünlere indirgenebilir ve bu nedenle hücre ve ilaç taşıma sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, kararlı bir kitosan mikroküre elde etmek için, kitosan'ın reaktif amin gruplarını ($-NH_2$) çapraz bağlamak için genellikle kimyasal çapraz bağlama maddeleri (örneğin glutaraldehit) kullanılır (Chen ve ark., 2006; Lu ve ark., 2008). Tepkimeye girmemiş artık çapraz bağlama ajanları potansiyel toksisiteye ve diğer istenmeyen etkilere sahip olabilir. Bu nedenle fazla çapraz bağlama maddesi çeşitli kimyasal tepkime yöntemleri ile uzaklaştırılır. Kimyasal çapraz bağlı kitosanın bu dezavantajlarının üstesinden gelmek için polielektrolit kompleksleri (PEC) oluşturmak üzere kitosanın amino gruplarıyla elektrostatik olarak etkileşime girecek biyoaktif bir polianyonik biyopolimer oluşturmak için çalışmalar yapılmıştır (Casettari ve ark., 2012; Denuziere ve ark., 1998; Fukuda ve Kikuchi, 1978; Ohkawa ve ark., 2001; S. Yan ve ark., 2013). Bu polielektrolitlerin kitosan ile bağlanması PEC'nin yapısal stabilitesini sağlasa da, kitosan'ın yavaş bozunma hızı ve zayıf hidrofilikliği içeren eksiklikleri giderilememiştir ve genellikle kitosanın yüzey özelliklerini değiştirmek için üçüncü bir materyalin eklenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, elektrostatik reaksiyonla sadece kitosan ile PEC oluşturabilen değil, aynı zamanda kitosan'ın hidrofilikliğini ve sito-uyumluluğunu arttırmak için bir yüzey değiştirici olarak da hareket edebilen optimal bir anyonik polielektrolit arayışı büyük önem taşımaktadır. Bunun sonucunda elde edilen PEC toksik olmama, yüksek hidrofiliklik, uygun biyolojik bozunabilirlik, uyumluluk ve düşük antijeniklik veya immünojenisite dahil olmak üzere birkaç mükemmel özellik sunar (Dai ve ark., 2007; Li, 2002). Örneğin zayıf bir polibaz olarak kitosan ve güçlü bir poliasit olarak dekstran sülfattan oluşan PEC partikülleri kararlı bir kolloidal dispersiyona sahip olur. Kitosan ve dekstran sülfattan PEC partiküllerinin oluşumu, hem yük yoğunluğu veya zincir uzunluğu gibi polisakkarit özelliklerine hem de iyonik güç veya polimerdeki yoğunluk gibi çevresel parametrelere bağlıdır (Gamzazade ve Nasibov, 2002; Schatz ve ark., 2004)

1.2.2 Fitik asit

Bu tez çalışması kapsamında PEC oluşturmak üzere katyonik polielektrolit olarak kitosan ve anyonik polielektrolit olarak negatif yüklü, zararsız (non-toksik) ve fosfor açısından zengin fitik asit (PA) kullanılmıştır.

Fitik asit, inositolün (özellikle miyo izomerinin) altı katlı bir dihidrojenfosfat esteridir, ayrıca inositol heksakifosfat (IP6) veya inositol polifosfat olarak da adlandırılır. Karakteristik özellikleri olan, benzersiz bir yapıya sahip doğal bir bitki bileşiğidir. Fitik asit, çok değerlikli katyonlar ve pozitif yüklü proteinlerle kompleks oluşturmasını sağlayan 12 değiştirilebilir protona sahiptir ve bu nedenle birçok biçimde bulunabilir. Fitat PA'nın kalsiyum tuzu, fitin ise PA'nın kalsiyum/magnezyum tuzudur. Fizyolojik pH'da, fosfatlar kısmen hidrolize olur ve fitat anyonuna dönüşür. Fitik asidin tam hidrolizi, inositol ve inorganik fosfatlarla sonuçlanır (Oatway ve ark., 2001).



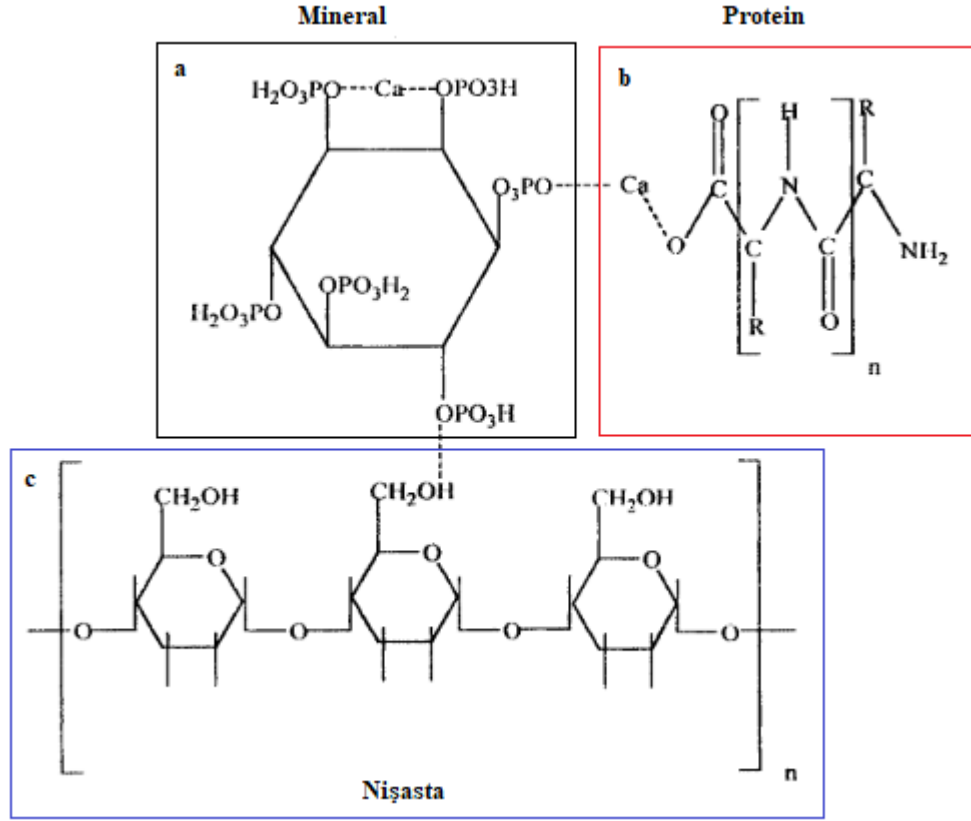
Fitik asit

Fitatın keşfi, Hartig'in çeşitli bitki tohumlarında patates nişastası tanelerine benzer boyutta küçük yuvarlak parçacıkları ilk kez bildirdiği 1855'e kadar uzanır. 1914 yılında Anderson, fitik asit olarak da adlandırılan miyoinositol-1,2,3,4,5,6-heksakis dihidrojen fosfatın yukarıda moleküler yapısını sunmuştur, bu yapı halen geçerlidir ve çeşitli modern analitik yöntemlerle doğrulanmıştır (Barrientos ve Murthy, 1996; Emsley ve Niazi, 1981; Johnson ve Tate, 1969). Fitik asidin tuzu olan fitat, bitki yapısında geniş farklılıklar gösteren oranlarda dağılıma sahiptir. Fitat fosfor ve minerallerin depolama şekli olarak işlev görür ve tanelerin toplam fosforunun %75'ini içerir (Raboy, 2003). Bitkilerin kökleri, yumrular ve turyonlar gibi kısımları fitat bakımından çok düşüktür (%0.1) (Phillippy ve ark., 2003). Fitatın yanı sıra, inositol pentafosfatlar ve inositol tetrafosfatlar gibi diğer inositol fosfatlar düşük oranlarda da olsa tohumlarda bulunur (%15) (Dorsch ve ark., 2003). Tohumların çimlenmesi

sırasında fitat hidrolize olur ve kalsiyum ve magnezyum gibi minerallerle birlikte fosfat, bitki metabolizmasındaki önemli rolünü üstlenir ve fidelerin çimlenmesini ve gelişmesini sağlar. Fitat fizyolojik pH'larda (6-7) oldukça negatif yüklüdür (Tabekhia ve Luh, 1980; Beal ve Mehta, 1985; Barrientos ve Murthy, 1996).

Fitik asit çoğu tahıl taneleri, baklagiller, kabuklu yemişler, yağlı tohumlar, yumrular, polen, sporlar ve organik topraklarda bulunur. Tahıl ve baklagillerdeki toplam fosforun (P) %85'e kadar olan kısmını oluşturan birincil fosfor rezervi görevi görür (Tsao, 1997). Tahıl taneleri, yağlı tohumlar ve baklagillerde fitat P, toplam P'nin büyük bölümünü (% 60-97) oluşturur ve köklerde ve yumrularda toplam P'nin %21-25'i fitat olarak oluşabilir (Ravindran ve ark., 1994). Fitik asit derişimi ve formu, kütlece %0,4 ila %10,7 arasında değişir (Lee ve Hendricks, 1995). Tohumlar çimlenme sürecinde fitik asit kullanılırlar. Büyüyen dokuların biyosentetik ihtiyaçlarını karşılayarak fide büyümesini destekler. Genç fideler, hücre duvarı oluşumu için PA hidrolizinin son ürünlerini, özellikle miyo-inositol kullanır (Tsao, 1997). Fitaz'dan da bahsetmek gerekirse, PA'nın miyo-inositol ve inositol fosfatlara (IP1-IP5) hidrolize edilmesini sağlayan enzimdir. Mikroorganizmaların özelliği olan 3-fitaz ve yüksek bitkilerin tohumlarında bulunan 6-fitaz olmak üzere iki çeşit fitaz vardır. Tüm fitaz aktiviteleri pH'a bağlıdır ve en yüksek aktiviteler hafif asidik pH'ta (5.1) gözlenir (Oatway ve ark., 2001).

PA'nın mineralleri, proteinleri ve nişastayı (dolaylı veya doğrudan) bağlama yeteneğine sahip olduğu kanıtlanmıştır. Bu bağlanma, bu gıda bileşenlerinin çözünürlüğünü, işlevselliğini, sindirimini ve emilimini değiştirir. Normal pH aralığında, fitik asidin fosfat grupları negatif yüklüdür ve mineraller ve proteinler gibi pozitif yüklü bileşenlerle etkileşime girer. Metal iyonları, değişen çözünürlükte kompleksler oluşturan bir veya daha fazla fosfat grubuyla bağlanabilir. Proteinler, elektrostatik yükler aracılığıyla doğrudan PA ile bağlanabilir. Nişasta bağlanması, hidrojen bağı oluşumu yoluyla da meydana gelebilir (Rickard ve Thompson, 1997).



Fitik asitin mineral (a), protein (b) ve nişasta (c) ile etkileşimi [Rickard ve Thompson (1997)'den alınarak düzenlenmiştir.]

Fitik asit ayrıca, paslanmayı önlemek için metallerin işlenmesinde, ofset baskı için aşındırma çözeltileri, diş hekimliği, ağız hijyeni, diş macunlarında/gargaralarda ve antifriz/soğutma suyunda veya korozyon koruması için diğer kapalı sistemlerde siyanür veya amonyum fosfatın yerine kullanılabilir (Cui ve ark., 2008; Gao ve ark., 2014; Graf, 1986; Oatway ve ark., 2001; Hao ve ark., 2017).

İçme suyunun ve endüstriyel atık suların kalitesiyle ilgili artan çevresel sorunlar vardır. Metal bulaşmasına bağlı sağlık sorunlarındaki artış metal gideriminin önemini artırmaktadır. Metal kirliliği giderimi ile ilgili mevcut yöntemler ekonomik maliyet ve ağır metal kalıntı çamurunun bertaraf edilmesini gerektirir. PA'nın benzersiz özellikleri ve farklı metal iyonları ile bağlanma özellikleri nedeniyle, sudan metal iyonlarının uzaklaştırılması için bir kompleksleştirici ajan olarak kullanımı önerilmiştir (Baybaş ve Ulusoy, 2011; Tsao, 1997).

1.3 Adsorpsiyon

Gaz ya da sıvı bileşenlere sahip bir karışımın bileşenlerinin gözenekli katıların yüzeylerine (iç ve/veya dış) tutunması işlemine adsorpsiyon denir. Burada karışmayan

iki faz etkileşime girdiğinde ara yüzeyde bileşenlerden birisinin bir fazdaki derişimi azalırken diğesinde artmaktadır. Yüzeyde tutunan tanecik ya da moleküller adsorplanan (adsorbat) olarak adlandırılırken, tutunulan yüzeye adsorplayıcı (adsorban) denir. Genel tanım dikkate alındığında adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde tutunan tanecik ya da moleküllerin bir film tabakası oluşturduğu bir yüzey süreci olarak ifade edilebilir. Tutunan maddelerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir. Yüzeye bağlanmanın türüne göre adsorpsiyon üç şekilde sınıflandırılabilir;

1. Fiziksel Adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) genel bir olgudur ve örneğin adsorbe olabilen bir gazın bir adsorban yüzeyi ile temas ettirildiği zaman meydana gelir. İlgili kuvvetler van der Waals kuvvetleridir ve genellikle 80 kJ mol^{-1} 'i aşmayan adsorpsiyon enerjisinden kaynaklanan fiziksel bir çekimdir. Gözenekli malzemelerde fiziksel adsorpsiyon, sıvı-yüzey ve sıvı-sıvı etkileşimleri ile gözeneklerdeki sıvıların durumu ve termodinamik kararlılığı üzerindeki etkileri tarafından yönetilir. Fiziksel adsorpsiyon nanogözenekli malzemelerin yüzey ve dokusal karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır (Kaneko ve ark., 2012; Thommes, 2010).
2. Kimyasal Adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) adsorplanan tür ile adsorban üzerindeki aktif merkezler arasında bağlanma ve kompleks oluşumu gibi yük aktarımlarını içeren kimyasal süreçlerle gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonun entalpisi fizisorpsiyon için olandan çok daha büyüktür ve tipik değerler 200 kJ mol^{-1} civarındadır. Kimyasal bağlar için 800 kJ mol^{-1} 'e kadar adsorpsiyon ısılarıyla fiziksel bir bağdan çok daha güçlü bir birleşme olan bir yüzey kompleksi oluşabilir. Ayrıca kimyasal adsorpsiyon oldukça seçicidir ve yalnızca belirli adsorpsiyon ve adsorban türleri arasında meydana gelir. Yüzeyde aynı anda hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon meydana gelebilir. Bu durumda bir molekül tabakası, alttaki kimyasal olarak emilmiş bir tabakanın üzerine fiziksel olarak adsorbe edilebilir. Aynı yüzey, bir sıcaklıkta fizisorpsiyon ve daha yüksek bir sıcaklıkta kemisorpsiyon gösterebilir (Moore, 1972; Atkins ve Paula, 2006).
3. İyon Değişimi (Elektrostatik Etkileşim): Kimyasal bir adsorpsiyon türü olup, adsorplanan iyonlar ile adsorplayıcı yüzeyinde yer alan yüklü fonksiyonel gruplar arasındaki Coulomb etkileşimlerine dayalı iyon değişiminin gerçekleştiği adsorpsiyon türüdür. İlk olarak kil, glokonit, hümik asit ve zeolit

gibi doğal mineral iyon değiştiriciler kullanılmış bunu iyi tasarlanmış özelliklere sahip sentetik reçineler ve sentetik inorganik değiştirici malzemeler izlemiştir (Inglezakis ve Pouloupoulos, 2006).

Adsorpsiyon prosesini tek bir adsorpsiyon türüyle açıklamak her zaman mümkün değildir ve genellikle sayılan üç tür birlikte görülür. Adsorpsiyon mekanizması; adsorban ya da adsorbatın özellikleri, çalışılan pH değeri, iyonik şiddet, adsorban-adsorbat arasındaki etkileşimler gibi pek çok faktöre bağlı olarak değerlendirilmektedir. Adsorpsiyon; iyon değişimi, kompleks oluşumu, koordinasyon/şelat oluşumu, elektrostatik etkileşim, asit-baz etkileşimi, hidrojen bağı oluşumu, hidrofobik etkileşim, fiziksel adsorpsiyon, çökme mekanizmalarından en az biri üzerinden gerçekteşir ve olası mekanizmaların sayısı adsorbanın kimyasal yapısına, adsorplanan türün doğasına ve çözelti koşullarına göre değişir (Crini, 2005).

Adsorpsiyon olayında serbest enerji değişimi negatif olup ($\Delta G < 0$), olay kendiliğinden olmaktadır. Adsorplanan türler adsorban yüzeyinde veya içinde daha düzenli bir duruma geldiklerinden ve serbestlik derecesi azaldığından dolayı entropi değişimi de negatiftir ($\Delta S < 0$). Bu koşullarda sabit sıcaklıkta entalpi değişimi her zaman negatiftir yani adsorpsiyon ısı veren (ekzotermik) bir olaydır ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$).

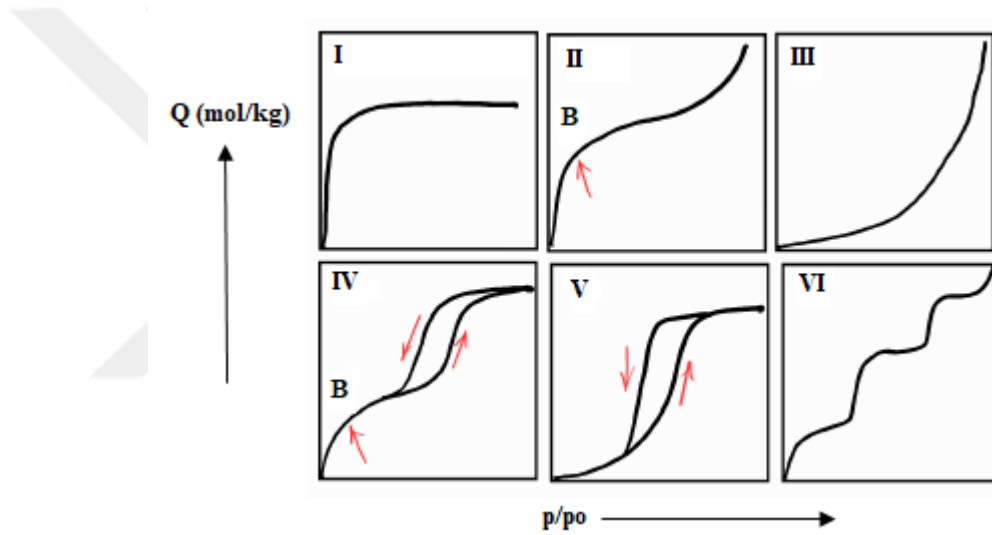
Adsorpsiyon işleminde kullanılacak iyi bir katı adsorban yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve hızına sahip olmalıdır. Ayrıca çevreci, ekonomik olarak ucuz, elde edilmesi kolay, aktif fonksiyonel gruplara sahip, suda çözünmeyen ve geri kazanılması kolay olmalıdır. Birim kütlesi başına yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik sağlamalıdır. Adsorplanan tür kolay bir şekilde adsorban içerisine taşınmalıdır. Adsorbanların gözenek çapları: 2nm'den küçük ($d < 2$ nm) ise mikro gözenek, çapı 2 nm ile 50 nm arasında ($2 < d < 50$ nm) ise mezo gözenek, çapı 50 nm'den büyük ($d > 50$ nm) ise makro gözenek olarak adlandırılırlar (Thommes ve ark., 2015). Kil, zeolit, kitosan, hidroksiapatit gibi doğal adsorbanlar yanında gelişen teknoloji ile silika, reçine ve aktif karbon gibi sentetik (yapay) adsorbanlar da geliştirilmiştir.

Adsorpsiyon süreçlerinin matematiksel değerlendirmeye dayalı modellerle açıklanması için sabit sıcaklıkta adsorpsiyonun derişimle değişiminden elde edilen izotermiler kullanılır. Geliştirilmiş olan pek çok model vardır. Bunlardan ilki olan ve Langmuir tarafından yapılan modellemeye göre, adsorban homejen ve adsorpsiyon enerjisi tüm aktif merkezler için aynı değerdedir. Yüzeyde adsorplanan türler belirli

merkezlerdedir; buralara adsorplanan türün tutunma olasılığı komşu bölgelere bağlı değildir. Komşu bölgeler boş ya da dolu olabilir. Bu modele göre adsorpsiyon tek tabakalıdır ve aktif merkezlerinde sadece bir molekül ya da atom tutunur.

Adsorban ve adsorplanan türlerin özelliklerine göre adsorpsiyon işlemi için matematiksel eşitliklerden bir ya da bir kaç uygun olabilmektedir. Tez çalışması kapsamında kullanılan modeller ve izoterm denklemleri verilerin değerlendirilmesi bölümü içerisinde verilmiştir.

Genellikle gaz-katı fiziksel adsorpsiyonlarından elde edilen izotermmler, 1985’de IUPAC tarafından geliştirilen standart bir sınıflandırmayla altı gruba ayrılmıştır (Thommes ve ark., 2015).



IUPAC tarafından yapılan izoterm sınıflandırması (Sing ve ark., 1985)

Tip I izotermi mikro gözenekli ($d < 2$ nm) katılarda (aktif karbon, moleküler elek zeolitler ve gözenek boyutu kesin oksitler) görülmektedir. Yüzey tek tabakalı (monomoleküler) olarak kaplandığında tüm gözenekler dolar ve adsorpsiyon tamamlanır.

Tip II izotermi gözeneksiz ya da makro gözenekli ($d > 50$ nm) adsorbanlarda gözlenir. Sınırsız tek-çok tabaka adsorpsiyonu gösterir. B noktası, tek tabaka adsorpsiyonun tamamlandığını, çok tabakalı adsorpsiyonun başladığını gösterir.

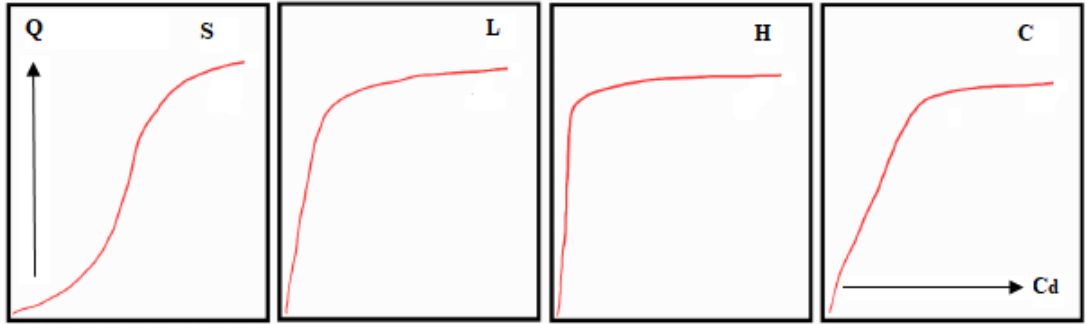
Tip III izotermi, adsorplama gücü çok düşük olan katılarda rastlanan tiptir ve adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller arası etkileşimler önemli rol oynar.

Tip IV izoterminin karakteristik özelliği adsorpsiyon histerizisi (adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin farklı yollar izlemesi) görülmesidir. Dar ağızdan dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. Pek çok mezogözenekli ($2 < d < 50$ nm) endüstriyel adsorbanlarda görülen bir izoterm türüdür. Tip II’de olduğu gibi B noktasına rastlanır.

Tip V izotermi yaygın değildir. Adsorban-adsorplanan etkileşimlerinin zayıf olduğu tip III izotermi ile bağdaştırılabilir.

Tip VI izotermi, düzensiz gözenekli bir yüzeye basamaklı ve çok tabakalı adsorpsiyonu gösterir. Sistem ve sıcaklığa bağlı olarak basamaklar keskinleşir, basamak yüksekliğiye her bir adsorblanan tabaka için tek tabaka kapasitesini gösterir (Thommes ve ark., 2015).

Çözeltilerden katıya adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında Giles sınıflandırması da kullanılmaktadır. Giles ve arkadaşları organik çözünenlerin adsorpsiyon izotermelerini, izotermin başlangıcında görülen bükülmenin doğasına göre dört temel sınıfa ayırmışlar, bunlar da kendi içinde alt gruplar içerir. S, L, H ve C tip olarak adlandırılan bu dört temel Giles adsorpsiyon izotermi aşağıdaki şekilde verilmiştir (Giles ve ark., 1974).



Giles izotermeleri ana gruplar

S-tip İzotermeler: Adsorplanan moleküllerin yüzeyde dikey olarak yerleştiğini göstermektedir. Bu tip eğri veren adsorplanan tür, adsorpsiyon için uygun olan tek bir işlevsel uç içerir. Adsorpsiyon, düzenli dikey istiflenmeye neden olacak derecede az olan moleküller arası etkileşimler sonucu; çözücü molekülleri ya da diğer adsorplanan türler ile kuvvetli bir yarışmayla gerçekleşir.

L-tip İzotermeler: Adsorplanan moleküllerin yüzeyde yatay olarak (düz) yerleştiğini, kuvvetli moleküller arası etkileşim olduğunda ise adsorplanan moleküllerin dikey

olarak da yönlenebileceğini göstermektedir. Eğride görülen ilk bükülme, adsorplayıcıda bulunan merkezlerin dolduğunu göstermektedir.

H-tip İzoterm: L-tipinin özel bir şeklidir. Bu tip eğriyi veren sistemlerde, adsorplanan tür adsorbana yüksek ilgi duyar ve seyreltik çözeltilerde ya tamamen adsorplanır ya da çözeltide geriye kalan miktar ölçülemeyecek kadar azdır. Bu nedenle eğrinin ilk kısmı dikeydir ve adsorplanan türler çoğunlukla iyonik miseller ya da polimerik moleküller gibi büyük birimlerdir.

C-tip İzoterm: Doğrusal eğrilerdir ve adsorplanan türlerin adsorbana çözücünden daha kolay geçtiğini göstermektedir. Bu tip adsorpsiyon “çözücüsüz adsorpsiyon” olarak da tanımlanır (Giles ve ark., 1974).

Bu araştırmada elde edilen izoterm, Giles sınıflandırmasına göre değerlendirilmiş, adsorpsiyon parametrelerinin türetilmesinde Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radushkevich ve Temkin modelleri kullanılmıştır (Foo ve Hameed, 2010).

1.4 Uranyum

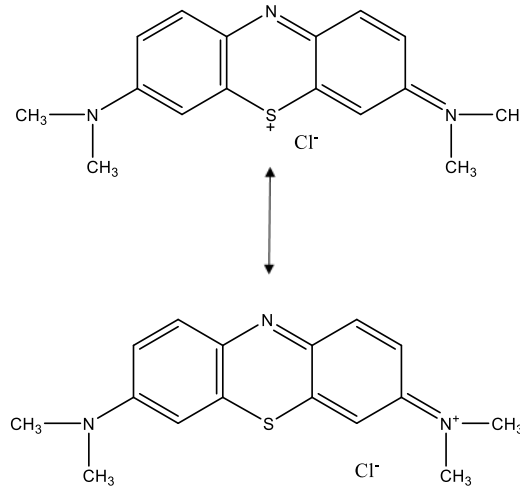
Uranyum, çok sert ve ağır olan ve metal olarak sınıflandırılan, doğal olarak oluşan bir radyoaktif elementtir. Aynı zamanda kolayca parçalanabilen birkaç elementten biridir. Nükleer santrallerin kullandığı yakıttır. Uranyum, çevreye yaygın olarak yayılmış bir elementtir. Topraklar, bazı mineral işleme faaliyetlerinin artıkları, kara kum, deniz suyu vb. uranyumun ana kaynaklarıdır. Uranyum metali saf haliyle kimyasal olarak aktif, anizotropiktir ve zayıf mekanik özelliklere sahiptir. Öte yandan, uranyum alaşımları, nükleer reaktörler için zenginleştirilmiş uranyum sıvı yakıtının seyreltilmesinde faydalıdır ve üretim reaktörlerinde silikonla kaplanmış ve alüminyum tüplere alınmış saf uranyum kullanılmaktadır. Bununla birlikte, uranyum bileşikleri oldukça zehirlidir (Gilman ve ark., 1998). Çevreye salınan uranyum sonunda besin zincirinin en tepesine ulaşır insanlar tarafından alınabilir, akciğer, böbrek, pankreas ve karaciğer hastalıklarına, hatta ölüme neden olabilir (Xie ve ark., 2008; Horn ve Huang, 2006). WHO tarafından belirlenen tolere edilebilir günlük uranyum alımı 0.6 µg/kg vücut ağırlığıdır (WHO, 1998). Uranyum, nükleer yakıt döngüsünde radyoaktivite ve yüksek kimyasal toksisiteye sahip bir elementtir (Feng ve ark., 2018).

Uranyumun doğal ortamlardaki en önemli oksidasyon durumları +4 ve +6'dır. Dört değerlikli uranyum içeren bileşikler hafif asidik ve alkali koşullarda çözünmezken, +6

değerlikli uranil içerenler yüksek oranda çözünür ve hareketlidir (mobility). Çözültide UO_2^{2+} , karbonat, oksalat ve hidroksit ile çözünür kompleksler oluşturur; UO_2^{2+} ayrıca organik madde, Fe oksihidroksitler veya hidroksit, silikat, vanadat, arsenat ve fosfat gibi çeşitli anyonlarla çökeltme yoluyla adsorpsiyona karşı oldukça hassastır. Yeraltı suyu sistemlerinde, H_2S gibi etkili bir indirgeyici varlığında U(VI), U(IV)'e indirgenir. Diğer indirgeyici ajanlar fosil bitkiler, metan ve hümik maddeler olabilir. Uranyum mineralleri, U minerallerinin oluştuğu farklı kimyasal koşullardan kaynaklanan olağanüstü geniş bir yapısal ve kimyasal değişkenlik gösterir (Finch ve Murakami, 1999; Plant ve ark., 1999).

1.5 Metilen Mavisi

Metilen Mavisi (MM) (metiltiyonin klorür, tetrametiltiyon klorür), [3, 7-bis (Dimetilamino)-fenazationium klorür tetrametiltiyonin klorür] kimyasal adıyla bilinen ve moleküler formülü ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, $3H_2O$) olan bir heterosiklik aromatik kimyasal bileşiktir (Faber ve ark., 2005; Wiklund ve ark., 2007). MM, oksitlenmiş halde koyu mavi, indirgenmiş halde (lökometilen mavisi) renksiz olan katyonik bir tiazin boyadır. MM ve lökometilen mavisi dengede bir redoks çifti olarak bulunur ve birlikte tersinir bir oksidasyon-indirgeme sistemi veya elektron donör-alıcı çifti oluşturur (Miculescu ve Wiklund, 2010; Tani ve ark., 2001).



MM⁺ moleküler yapısı [Baybaş ve Ulusoy, (2016)'dan alınarak düzenlenmiştir]

MM; kağıt, pamuk, ipek, yün boyama ve saç boyama gibi endüstrilerde kullanılmaktadır. İnsan sağlığı için göz, solunum, sindirim ve zihinsel bozukluklar gibi çeşitli risklere neden olduğu bildirilmiştir (Santoso ve ark., 2020) .

2. DENEYSEL TEKNİK

2.1 Deneylerin Yapıldığı Yer ve Tarih

Bu tez kapsamındaki deneysel çalışmalar, Mart 2019 – Aralık 2021 tarihleri arasında Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

FT-IR ve SEM-EDX analizleri için Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (CÜTAM), XRD ve TG-DTG-DTA analizleri için Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (BTUAM) olanaklarından yararlanılmıştır. BET Porozite analizleri için Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi KİMAL ve XPS analizleri için Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) olanakları kullanılmıştır.

2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Poliakrilamit (PAAm) içeren yapılarda PAAm sentezi için monomer olarak akrilamit (Merck), başlatıcı olarak amonyum persülfat (Merck), polimerleşme hızlandırıcısı olarak N,N,N',N' tetrametiletilendiamin (Merck) ve çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamit (Chem-Impex) kullanılmıştır.

CS-PA polielektrolit kompleksi ve B-CS-PA kompoziti sentezinde Kitosan (Biobasic), %50 w/w fitik asit (Aldrich), bentonit (Sigma), glasiyal asetik asit, hidroklorik asit (Merck) ve sodyum hidroksit (Kimetsan) kullanılmıştır.

Adsorpsiyon araştırmaları ve spektrofotometrik ölçümlerde metilen mavisi (Biomatik), $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) ve kompleksleştirici madde olarak Arsenazo III [2,7-bis(2-arsenophenylazo)1,8 dihyroxy-naphthalene-3,6-disulphonic acid disodyum tuzu] (Fluka, USA) kullanılmıştır.

Katyon değişim kapasitesi araştırmalarında: amonyum asetat, etil alkol, potasyum klorür, fenol ve sodium nitroprusside (Merck), sodyum hidroksit (Kimetsan) ve sodyum perklorat (Chem Solute) kullanılmıştır.

2.3 Polielektrolit CS-PA Kompleks Yapısının Sentezlenmesi

%51 oluşum verimiyle 12.5 g CS-PA elde etmek için 8 g CS 340 mL suya eklenmiş ve iki saat boyunca homojen bir karışım elde edinceye kadar karıştırılmıştır (CS, %w 2.35). Karıştırma işlemi devam ederken, üzerine 40 mL 1 M CH₃COOH eklenmiş ve oluşan viskoz çözeltinin pH değeri 5 M NaOH ile 6'ya ayarlanmış (HOAC, %w 2.06) ve karıştırma işlemi iki saat daha sürdürülmüştür. Karıştırma devam ederken, bu çözelti üzerine 5 M NaOH ile pH 6'ya ayarlanmış kütlece % 4'lük toplam 390.8 mL PA çözeltisi eklenmiştir (PA/CS≈2). Anında polielektrolit CS-PA kompleksi oluşmaya başlamış ve karıştırma işlemi ek 1 saat daha sürdürülmüştür (Zhang ve ark., 2014). Elde edilen amorf kompleks yıkama suyu iletkenliği yaklaşık saf su iletkenliğine ulaşana kadar yıkanmıştır. CS-PA, 40 °C'de etüvde kurutulmuş, öğütülmüş, 30 mesh elekten geçirildikten sonra bir plastik kaba alınarak saklanmıştır.

2.4 PAAm Sentezi

Yaklaşık 2 g PAAm hazırlanması için 2 g akrilamit 10 mL suda çözölmüş ve üzerine yine 10 mL suda çözölmüş 0.2 g çapraz bağlayıcı (N,N'-metilenbisakrilamit) eklenmiştir. Karıştırma işlemi devam ederken, çözelti üzerine 1 mL amonyum persülfat (10 mg mL⁻¹) ve 150 µL polimer oluşum hızlandırıcısı (N,N,N',N'-tetrametiletildiamin) eklenmiştir (Domb ve ark., 1988). Oluşan jel yıkama suyunun iletkenliği saf su iletkenliğine ulaşana kadar yıkanmıştır. 40 °C'de etüvde kurutulan örnekler önce öğütölmüş, 30 mesh elekten geçirildikten sonra bir plastik kaba alınmıştır.

2.5 PAAm-CS-PA Sentezi

Toplam 9 g PAAm-CS-PA sentezlemek için 6 g CS-PA 60 mL saf su içeresine alınmış ve homojen bir suspansiyon oluşana kadar karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sürerken, CS-PA/PAAm-CS-PA kütle oranı 2/3 olacak şekilde 3 g PAAm sentezi için gerekli tepkenler bu karışıma eklenmiş (Bölüm 2.4) ve CS-PA'nın PAAm ağına tutuklattırıldığı PAAm-CS-PA yapısı oluşturulmuştur. Oluşan jel yapı, yıkama suyunun iletkenliği saf su iletkenliğine ulaşana kadar su ile durulanmıştır. PAAm-CS-PA, 40 °C'de etüvde kurutulmuş, öğütölmüş ve 30 mesh elekten geçirildikten sonra bir plastik kaba alınmıştır.

2.6 B-CS-PA Sentezi

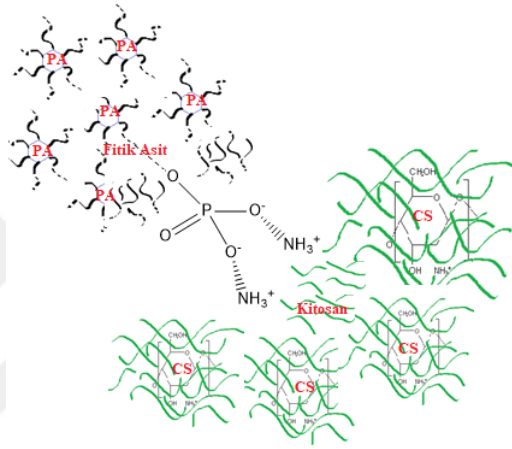
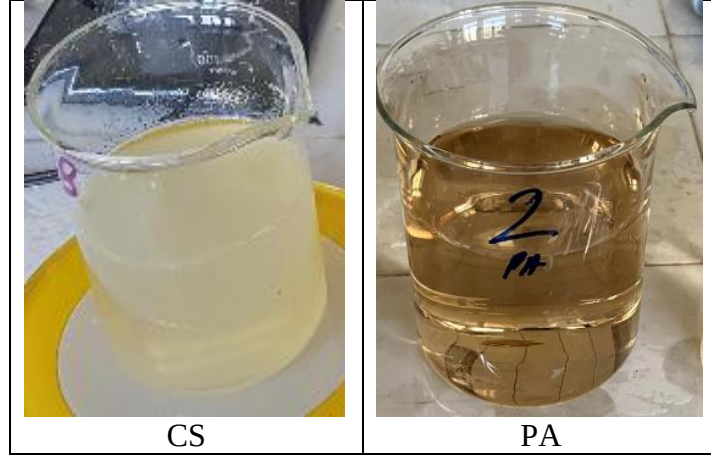
%51 CS-PA oluşum verimiyle yaklaşık 4 g B-CS-PA kompoziti elde etmek için 2 g CS, 80 mL suya eklenmiş ve iki saat boyunca homojen bir karışım (dispersiyon) elde edinceye kadar karıştırılmıştır (CS, %w 2.50). Karıştırma devam ederken, karışım üzerine 30 mL 1 M HOAc eklenmiş, oluşan viskoz zltnin pH değeri 5 M NaOH ile 6'ya ayarlanmış (HOAC, %w 2.05) ve karıştırma iki saat daha devam ettirilmiştir. Bu zlti üzerine 2 g bentonit (B/CS=1) hızlı karıştırma işlemi altında yavaş yavaş eklenmiş, karıştırma işlemi homojen bir karışım (suspansiyon) oluşuncaya kadar bira saat daha sürdürülmüştür. Karıştırma devam ederken, bu homojen karışım zerine 5 M NaOH ile pH 6'ya ayarlanmış ktlice % 4'lk 100 mL PA zltisi eklenerek 1 saatlik ek karıştırma ile B-CS-PA kompozit oluşumu gerçekleştirilmiştir. (PA/CS≈2). Elde edilen yapı, yıkama suyunun iletkenliği yaklaşık saf su iletkenliğine ulaşana kadar saf su ile yıkanmıştır. 40 °C'de etüvde kurutulan B-CS-PA, tanecik boyutu 30 mesh altı olacak şekilde ğtlmş ve bir kapalı plastik kapta saklanmıştır.

2.7 PAAm-B-CS-PA Sentezi

6 g B-CS-PA kompoziti 60 mL saf su içerisine alınarak homojen bir suspansiyon karışım oluşana kadar karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sürerken, B-CS-PA/PAAm-B-CS-PA ktlice oranı 2/3 olacak şekilde 3 g PAAm sentezi için gerekli tepkenler bu karışıma eklenerek B-CS-PA süspansiyonu içinde PAAm oluşumu ile PAAm ağına hapsedilmiş B-CS-PA kompoziti oluşturulmuştur. Oluşan jel yıkama suyunun iletkenliği saf su iletkenliğine ulaşana kadar yıkanmıştır. 40 °C'de etüvde kurutulan örnekler, tanecik boyutu 30 mesh altı olacak şekilde ğtlmş ve bir kapalı plastik kapta saklanmıştır.

2.8 Resim ve Tasar izimlerle Sentez

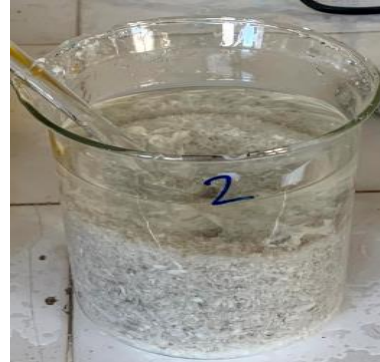
Deneyssel süreci gösteren fotoğraf ve tasar çizimler aşağıda sunulmuştur.



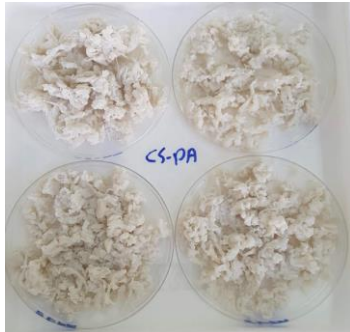
CS-PA (PEC) şematik yapısı [Zhang ve ark., (2014)'ten yararlanılarak düzenlenmiştir].



CS-PA



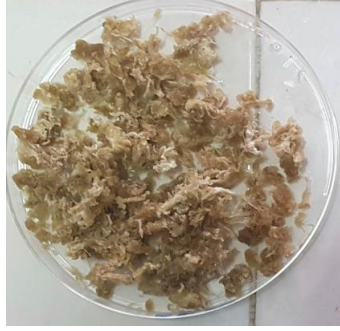
B-CS-PA



CS-PA (süzülmüş)



B-CS-PA (süzülmüş)



CS-PA (kurutulmuş)



B-CS-PA (kurutulmuş)



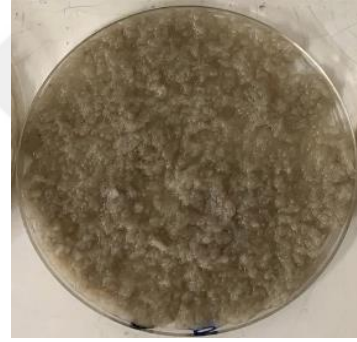
CS-PA (öğütülmüş)



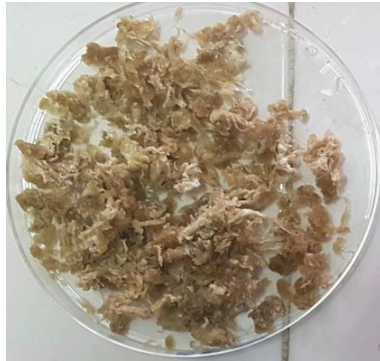
B-CS-PA (öğütülmüş)



PAAm-CS-PA



PAAm-B-CS-PA



PAAm-CS-PA (kurutulmuş)



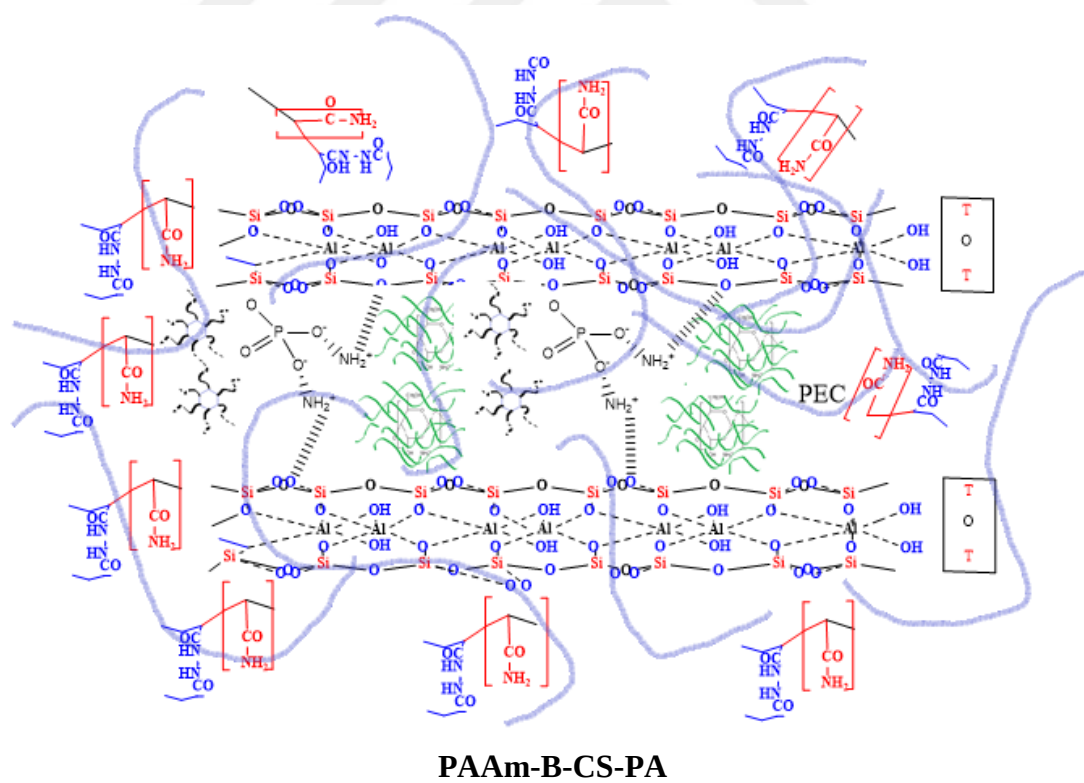
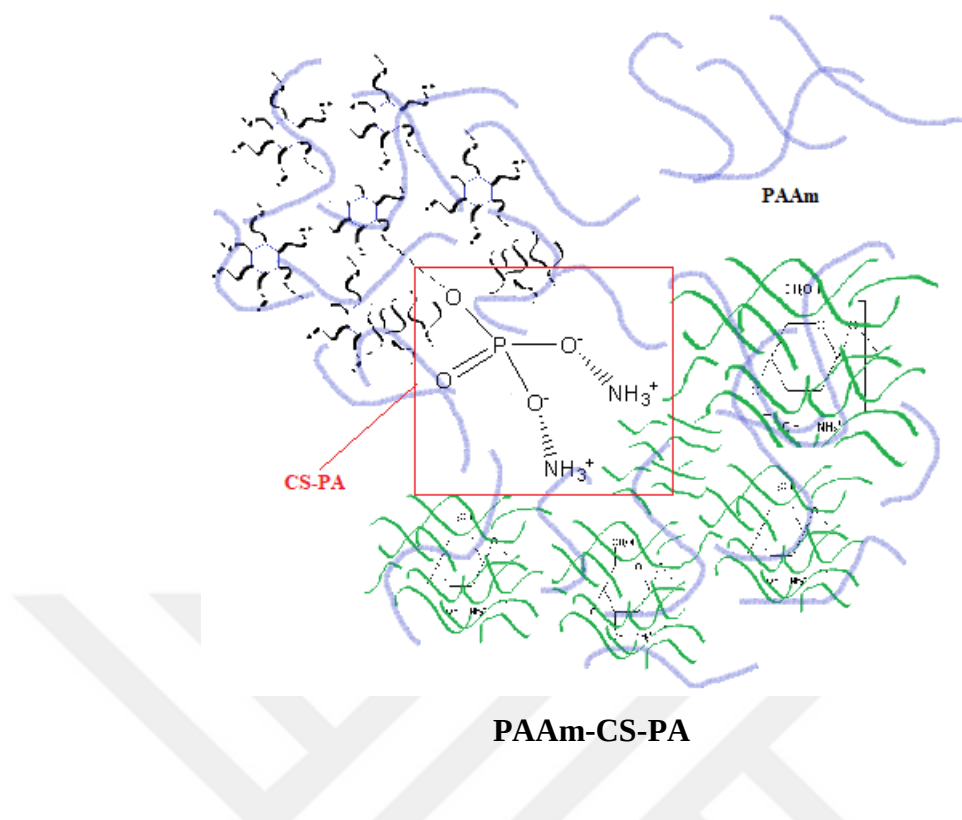
PAAm-B-CS-PA (kurutulmuş)



PAAm-CS-PA (öğütülmüş)



PAAm-B-CS-PA (öğütülmüş)



2.9 Yapısal Analizler

2.9.1 ATR-FT-IR analizleri

Sentezlenen kompozit yapılar (CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA) ve bunların aynı kurutma-öğütme işlemlerinden geçirilmiş UO_2^{2+} tutmuş örnekleri ile kompozitleri oluşturan saf bileşenlerinin (CS, PA, B ve PAAm) $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ATR spektrumları alınmıştır. Bu işlemler için Bruker Tensor II FT-IR spektrofotometre kullanılmıştır.

2.9.2 SEM-EDX analizleri

Öğütülmüş haldeki kompozit yapılar ve bunların UO_2^{2+} adsorplamış halleri ile kompozitlerin saf bileşenlerine ait örneklerin SEM-EDX görüntü ve analizleri TESCAN MIRA3 XMU model cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.9.3 TG-DTG-DTA analizleri

Öğütülmüş haldeki kompozit yapılar ve bunların saf bileşenlerine ait örneklerin TG-DTA grafiklerinin alınmasında SHIMADZU TG DTA 60 model cihaz kullanılmıştır. Örnekler, $0\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında $10\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızında statik hava atmosferi altında incelenmiştir.

2.9.4 BET porozite

Öğütülmüş haldeki kompozit yapılar ve bunların saf bileşenlerine ait örneklerin BET-Porozite ölçümleri Quantachrome AS I-MP-9 (Quantachrome Instruments) model cihazda sıvı azot kullanılarak, yüksek vakum ortamı ve 77 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

2.9.5 XRD ve XPS analizi

Öğütülmüş haldeki kompozit yapılar ve bunların saf bileşenlerine ait örneklerin XRD spektrumları RIGAKU MINIFLEX 600 X-ışını kırınım cihazında alınmıştır.

Kompozitler ve bileşenleri ile UO_2^{2+} adsorplamış kompozit yapılar için nicel XPS (genel tarama), yapılardaki C, O, N, P, Ca, Si, Al, Na ve U için ise nitel XPS (element) analizleri şeklinde Specs-Flex XPS model cihazla gerçekleştirilmiştir.

2.9.6 Sıfır yük noktası (SYN) saptanması

Sentezlenen kompozit yapılar ve bileşenlerine ait SYN'lerin belirlenmesinde, başlangıç ve denge pH değerlerinin değişimi tekniği kullanılmıştır (Mullet ve ark., 1999). 0.1 g tartılı örnekler üzerine 0.1 M KNO₃ içeren pH değerleri 1-12 aralığında değişen çözeltilerden 10'ar mL eklenmiş ve oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra denge pH'ları ölçülmüştür.

2.9.7 Katyon değişim kapasitesi (KDK) saptanması

Materyallerin katyon değişim kapasitelerinin belirlenmesinde amonyum asetat metodu kullanılmıştır (Chapman, 1965). 1 g tartılı örnekler üzerine 1 M 10 mL NH₄OAc eklenmiş ve 24 saat bekletilmiştir. Karışım bir süzgeç kağıdından geçirilmiş ve süzgeç kağıdında kalan katı her defasında 5 mL ile olmak üzere %95'lik etil alkol ile 7-8 defa yıkanmış ve süzüntü atılmıştır. Süzgeç kağıdındaki katı, son olarak 40 mL 1 M KCl ile yıkanmış ve süzüntü 1 M KCl ile 50 mL'ye seyreltilerek NH₄⁺ tayini için saklanmıştır.

Nicel NH₄⁺ ölçümleri için iki ayrı reaktif kullanılmıştır.

Reaktif-1: 1 g fenol 40 mL suda çözülmüştür (Çözelti 1). 50 mg sodyum nitroprusside'nin (Na₂[Fe(CN)₅NO]) 10 mL suda çözülmesiyle hazırlanan çözeltinin 1 mL'si 40 mL'ye seyreltilmiştir (Çözelti 2). Reaktif-1, 40'ar mL'lik bu iki çözeltinin birleştirilip 100 mL'ye seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

Reaktif-2: 0.5 g NaOH 40 mL suda çözülmüştür (Çözelti 1). Kütlece %10'luk NaClO₄ çözeltisinden 42 mg NaClO₄ içeren miktar hacim alınmış ve suyla 40 mL'ye seyreltilmiştir (Çözelti 2). Reaktif-2, 40'ar mL'lik bu iki çözeltinin birleştirilip 100 mL'ye seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

NH₄⁺ tayini yapılacak çözelti 1/100 oranında seyreltilmiş ve 1 mL'si üzerine 5 mL Reaktif-1 ve 5 mL Reaktif-2 eklenmesinden sonra yaklaşık 30 dk'da oluşan kararlı kompleksin 633 nm'deki absorban değerleri ölçülmüştür. Örneklerin NH₄⁺ derişimleri, $5.55 \times 10^{-5} \text{ M} - 1.11 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($1-20 \text{ mg L}^{-1}$) NH₄⁺ içeren referans çözeltiler için elde edilen derişim-absorbans kalibrasyon doğrusu kullanılarak hesaplanmıştır.

2.9.8 Şişme kinetiği

CS-PA, B-CS-PA, PAAm-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA saf sudaki şişme kinetiği 298 K sıcaklıkta su içerisine daldırılan 0.2 g tartılı öğütülmüş örneklerin zaman aralıkları ile (2-1440 dk) duyarlı kütle tartımları yapılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin suya daldırılmasında taşıyıcı kap olarak bardakta çay için üretilmiş sallama çay poşetleri kullanılmıştır. Poşet bir uçtan kesilmiş, içindeki çay döküldükten sonra içerisine örnek konulmuş ve ağzı kapatılmıştır. Örnek içermeyen boş poşetler, aynı şişme deney işlemlerine bırakılmış ve ölçülen kütleleri örnek içerikli kütlelerden çıkarılmıştır.

2.10 UO_2^{2+} ve MM^+ Adsorpsiyonu

CS-PA, B-CS-PA, PAAm-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA yapılarına UO_2^{2+} ve MM^+ adsorpsiyonunun pH, derişim, zaman (kinetik), sıcaklık (termodinamik) ve iyonik şiddet ile değişimi incelenmiştir. Adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi dışındaki tüm çalışmalar 298 K'de yürütülmüştür.

2.10.1 Adsorpsiyonun pH ile değişimi

Çözelti başlangıç pH'sinin adsorpsiyona etkisi, UO_2^{2+} için pH=1-5 ve MM^+ için pH=1-11 aralıklarında seçilen pH'lerde belirlenmiştir. pH ayarlamalarda 0.1 M HCl ve/veya 0.1 M NaOH kullanılmıştır. 0.1 g tartılı adsorbanlara ilgili pH'lerde hazırlanmış 10 mL 1.85×10^{-3} M (500 mg L^{-1}) UO_2^{2+} veya 10 mL 1.56×10^{-3} M (500 mg L^{-1}) MM^+ içeren çözeltiler eklenmiş ve 24 saatlik etkileşim sonrasındaki denge çözeltilerinin pH değerleri ölçülmüştür. Denge derişimleri ölçümünde aşağıdaki yöntemler kullanılmıştır. Deneylerdeki spektroskopik ölçümler Shimadzu marka UV-160A model UV-GB çift ışın yollu spektrofotometre ile yapılmıştır.

UO_2^{2+} iyonunun spektrofotometrik tayininde kompleksleştirici olarak Arsenazo-III (Az-III) kullanılmıştır. 3 mL Az-III reaktif çözeltisine (Kütlece %0.05 Az-III içeren pH=1.5 HCl çözeltisi) 50 μL UO_2^{2+} çözeltisi eklenmiş ve oluşan UO_2^{2+} -Az-III kompleksinin maksimum absorbans verdiği 653 nm dalga boyundaki absorbans değerleri kaydedilmiştir. Kör olarak Az-III reaktif çözeltisi kullanılmıştır. Denge derişimleri, 9.26×10^{-5} M – 1.85×10^{-3} M (25 - 500 mg L^{-1}) derişim aralığında UO_2^{2+} standartları için elde edilen absorbans-derişim kalibrasyon grafiği kullanılarak hesaplanmıştır (EK-1).

MM⁺'nın spektrofotometrik tayininde 3mL MM⁺ çözeltisinin 663 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinden (kör olarak saf su kullanılmıştır) yararlanılmıştır. Denge derişimleri, $3.13 \times 10^{-7} \text{ M}$ – $3.13 \times 10^{-5} \text{ M}$ ($0,1\text{-}10 \text{ mg L}^{-1}$) derişim aralığında hazırlanmış MM⁺ standartları için elde edilen kalibrasyon grafiğı kullanılarak hesaplanmıştır (EK-1).

2.10.2 Adsorpsiyonunun derişimle değışimi

Adsorpsiyon çalışmalarında 0.1 g tartılı örnekler üzerine $1.56 \times 10^{-5} \text{ M}$ – $6.25 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($5\text{-}2000 \text{ mg L}^{-1}$) MM veya $1.85 \times 10^{-4} \text{ M}$ – $7.41 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($50\text{-}2000 \text{ mg L}^{-1}$) UO₂²⁺ içeren 10'ar mL çözeltiler eklenmiş ve belirli aralıklarla karıştırılarak 24 saat etkileştirilmiştir. Adsorpsiyonun pH ile değışimi denemelerinin sonucu olarak, derişimle değışim araştırmasının MM ve UO₂²⁺ çözeltilerinin kendi pH değerlerinde yapılmasının uygun olacağı öngörölmüştür.

MM ve UO₂²⁺ denge derişimleri 2.10.1'de verilen yöntemlerle ölçölmüştür.

2.10.3 Adsorpsiyon kinetiğı

0.2 g tartılı örnekler üzerine 20'şer mL $1.56 \times 10^{-3} \text{ M}$ (500 mg L^{-1}) MM⁺ veya $1.85 \times 10^{-3} \text{ M}$ (500 mg L^{-1}) UO₂²⁺ çözeltileri eklenmiştir. Kinetik çalışmaları, deneylerin yapıldığı laboratuvar koşullarının uygunluğına bağılı olarak MM⁺ için 293 K ve 313 K, UO₂²⁺ için ise 293 K ve 316 K olmak üzere iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Seçilen sıcaklıklarda etkileşime bırakılan adsorbat-adsorban sisteminden 2-1440 dakika aralığında zaman aralıklarıyla örneklemeler yapılmış denge çözeltilerindeki tür derişimleri 2.10.1'de verilen UV spektrofotometrik yöntemle ölçölmüştür.

2.10.4 Adsorpsiyon termodinamiğı

279, 293, 311, 321 ve 331 K sıcaklıklara sabitlenmiş ortamlarda, 0.1 g adsorban örnekleri üzerine 10'ar mL $1.56 \times 10^{-3} \text{ M}$ (500 mg L^{-1}) MM⁺ veya $1.85 \times 10^{-3} \text{ M}$ (500 mg L^{-1}) UO₂²⁺ çözeltileri eklenmiş ve karışımlar 24 saat etkileşime bırakılmıştır. Denge çözeltilerindeki tür derişimleri 2.10.1'de verilen spektrofotometrik yöntemle ölçölmüştür.

2.10.5 Adsorpsiyona iyonik şiddet etkisi

0.1 g adsorban örneklerine 0.1-2 M aralığında değışen KNO₃ içinde $1.56 \times 10^{-3} \text{ M}$ (500 mg L^{-1}) MM⁺ veya $1.85 \times 10^{-3} \text{ M}$ (500 mg L^{-1}) UO₂²⁺ içeren çözeltiler eklenmiş ve 24

saat etkileştirilmiştir. Denge çözeltilerindeki MM^+ ve UO_2^{2+} derişimleri 2.10.1’de verilen yöntemle ölçülerek ortam iyon şiddetinin adsorpsiyona olan etkisi incelenmiştir.

2.11 Adsorbanların Tekrar Kullanılabilirlik ve Seçicilik Özellikleri

2.11.1 Tekrar kullanılabilirlik

0.1 g dsorban örnekleri $1.85 \times 10^{-3} M$ (500 mg L^{-1}) UO_2^{2+} içeren 10 mL çözeltilerle 24 saat etkileştirilmiş ve bu süre sonunda denge çözeltilerindeki UO_2^{2+} derişimleri UV spektrometrik yöntemle ölçülmüştür.

UO_2^{2+} adsorplamış katılara tutunan türlerin geri kazanılması amacıyla, katılar $5 \times 10 \text{ mL}$ $0.1 M$ HCl ile yıkanmış ve geri kazanılan miktarlar yıkama çözeltilerinin UO_2^{2+} içerikleri ölçülerek saptanmıştır. Asitli katılar, yıkama suyu nötral pH oluncaya kadar damıtık suyla yeniden yıkanarak (rejenere/yenilenme) ikinci kullanıma hazırlanmıştır. Bu işlemler her bir adsorban için 6 kez yinelenmiştir.

Denge ve geri kazanım çözeltilerindeki UO_2^{2+} derişimleri 2.10.1’de verilen yöntemlerle ölçülmüştür.

2.10.2 Seçicilik

MM^+ ve UO_2^{2+} seçiciliğini araştırmak için öncelikle 0.1 g adsorban örnekleri 10 mL $3.13 \times 10^{-3} M$ (1000 mg L^{-1}) MM^+ ve 10 mL $3.23 \times 10^{-3} M$ (875 mg L^{-1}) UO_2^{2+} (eş molar) ile ayrı ayrı etkileştirilmiştir. Daha sonra 10 mL 1000 ppm MM^+ ile etkileştirilmiş adsorban örnekleri süzülüp yıkanmış ve üzerine 10 mL 875 ppm UO_2^{2+} çözeltisi eklenmiştir. Aynı işlem 10 mL 875 ppm UO_2^{2+} çözeltisi ile etkileştirilmiş adsorban örnekleri süzülüp yıkanarak üzerine 10 mL 1000 ppm MM^+ çözeltisi eklenip tekrar edilmiştir. Deneyler adsorbanların eş molar MM^+ ve UO_2^{2+} [$5 \text{ mL } 6.26 \times 10^{-3} M$ (2000 mg L^{-1}) MM^+ ve $5 \text{ mL } 6.46 \times 10^{-3} M$ (1750 mg L^{-1}) UO_2^{2+}] içeren çözeltilerle etkileştirilmesiyle tamamlanmıştır. Her bir çalışma 24 saatlik sürelerle gerçekleştirilmiştir. Denge çözeltilerindeki MM^+ ve UO_2^{2+} derişimleri 2.10.1’de verilen yöntemlerle ölçülmüştür.

3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

3.1 Verilerin Değerlendirilmesi

Deneyisel bulguların değerlendirilmesinde kullanılan denklemler, kullanılan simgeler ve tanımlarıyla aşağıda sunulmuştur. Verilerin güvenilirliği ile ilgili olarak, araştırmaya süresince kullanılan ayar eğrilerinin tekralanabilirliği (eğim ve kesim ortalamaları ile bunların standart sapmaları) ve güvenilirliği EK-1’de sunulmuştur.

3.1.1 Adsorpsiyon izotermelerinin değerlendirilmesi

Adsorplanan madde miktarı ‘Q’ (mol kg⁻¹), ‘C_i’ ve ‘C_d’ adsorplanan türün başlangıç ve denge derişimini (mol L⁻¹), ‘m’ adsorbanın kütlesini (kg) ve ‘V’ çözelti hacmini (L) göstermek üzere

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

ile hesaplanmıştır.

Elde edilen deneyisel izotermeler Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Sips ve Temkin modelleri ile değerlendirilmiştir.

Langmuir modeli, ‘X_L’ adsorpsiyon kapasitesini (Langmuir tek tabaka kapasitesi) ve ‘K_L’ adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitini (L mol⁻¹) göstermek üzere

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

ile verilir.

Freundlich adsorpsiyon modeli, kapasiteyle ilişkili X_F ve adsorban yüzey heterojenliği olarak tanımlanan β (0<β<1) ile ilişkilidir. Freundlich modele göre küçük β değeri daha heterojen adsorban yüzeyini tanımlar (Foo ve Hameed, 2010).

$$Q = X_F C_d^\beta$$

Langmuir ve Freundlich modellerinin birleşimi olarak önerilen Sips modeli

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

ile tanımlanır. Denklik, β_s değerinin 1 olması durumunda Langmuir denklemine dönüşür. β_s≠1 durumunda ise düşük derişimlerde Freundlich modeline ve yüksek

derşimlerde Langmuir modeline olmak üzere her iki modele de uyum gösterir (Foo ve Hameed, 2010).

Dubinin-Radushkevich (D-R) modeli, adsorpsiyon mekanizmasının heterojen bir yüzey üzerine Gauss enerji dağılımı ile gerçekleştiğini ifade eder. Bu modelde, 'X_{DR}' adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili bir sabitken 'K_{DR}' (mol² K J⁻²) ise Polony potansiyeli (ε) ile ilişkilidir.

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

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

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

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

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

bağıntısı ile verilir. E_{DR}≈20 kJ mol⁻¹ değeri adsorpsiyonun fiziksel olduğunu gösteren bir sınır değeri tanımlar (El-Kousy ve ark., 2020; Itodo ve Itodo, 2010).

Temkin modeli adsorban-adsorbat arasındaki etkileşimi dikkate alan adsorpsiyon enerjisi ile ilgili 'A_T' faktörünü içerir; modele göre moleküllerin sahip olduğu adsorpsiyon ısısı adsorpsiyon katmanındaki (yüzeyindeki) adsorbat-adsorbat etkileşimleri sonucu adsorpsiyonla birlikte doğrusal olarak azalır. Modeldeki 'b' Temkin izoterm sabitidir (Kim ve ark., 2004).

$$Q = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_d)$$

Elde edilen Q-C_d (Langmuir, Freundlich ve Sips), Q-ε² (DR) ve Q-lnC_d (Temkin) deneysel izotermelerinin ilgili modellere uyumu SigmaPlot grafik ve istatistik programı ile değerlendirilmiş ve ilgili adsorpsiyon parametreleri türetilmiştir. Kullanılan izoterm modellerine uyum için bulunan regresyon katsayılarının (R) anlamlılığı p<0.05 güvenilirlik eşiğinde t-testi uygulamasıyla denetlenmiştir (Miller ve Miller, 1998).

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

Adsorbanın adsorpsiyon için verimliliği, izotermelerin Langmiur modeline uyumundan bulunan K_L ($L \text{ mol}^{-1}$) dağılım katsayısını da içeren boyutsuz ayırma faktörü veya denge parametresi ' R_L ' açıklanmıştır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Değeri daima $0 \leq R_L \leq 1.0$ olan R_L sabiti, ilgilenilen iyonun belirli başlangıç derişimleri (C_0) için hesaplanmış ve adsorbanlar bulunan değerlere göre; $R_L > 1.0$ ise verimsiz (kullanışsız), $R_L = 1.0$ ise doğrusal verimli ve $0 < R_L < 1.0$ ise verimli (kullanışlı) sınıflandırmasına göre değerlendirilmiştir (Foo ve Hameed, 2010).

Adsorbanların pratik olarak kullanılabilirliği model olarak seçilen bir çözeltideki bir iyonu C_0 (mol L^{-1}) başlangıç derişiminden C_d (mol L^{-1}) derişimine arıtmak için gerekli olan adsorban kütlesi (W ; kg), V çözelti hacmi (L) olmak üzere

$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_d}{\left(\frac{K_L X_L C_d}{1 + K_L C_d} \right)}$$

denkliği (Tan ve ark., 2007) ile hesaplanarak değerlendirilmiştir.

3.1.2 Adsorpsiyonun zamanla değişiminin (kinetik) değerlendirilmesi

Adsorpsiyonun kinetik değerlendirilmesinde sözde birinci/ikinci derece ve Langmuir kinetik modelleri kullanılmıştır. Lagergren denkliği olarak da bilinen doğrusal sözde birinci derece hız ifadesi;

$$\ln(Q_k - Q_T) = \ln Q_k - kt$$

şeklindedir. Burada Q_t ve Q_k (mol kg^{-1}) adsorbana tutunan iyon miktarlarını göstermektedir. Q_t adsorpsiyon başlangıcından herhangi bir ' t ' süre sonraki miktarı tanımlamaktadır. Q_k ise deneysel Q_t -t verilerinin bu hız modeline uyumundan bulunan miktarı tanımlamaktadır. ' k_1 ' (dk^{-1}) birinci derece adsorpsiyon hız sabitini ifade etmektedir.

Doğrusal sözde ikinci derece adsorpsiyon hız ifadesi;

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

ile verilir. Burada Q_t ve Q_k (mol kg^{-1}) adsorbana tutunan iyon miktarlarını göstermektedir. ' k_2 ' (mol kg dk^{-1}) ikinci derece hız sabitini göstermektedir. Q_k değeri adsorpsiyonun hız modeline uyumdan bulunan teorik miktarı tanımlamaktadır. Deneysel olarak ulaşılan denge durumundaki Q_d değerleri ile Q_k değerlerinin birbirilerine yakınlığı adsorpsiyonun izlenme süresinin yeterli olup olmadığını ve modele uyumu gösteren bir ölçüttür. Adsorpsiyonun sözde birinci ve ikinci derece modeli için başlangıç hızı (H ; $\text{mol kg}^{-1} \text{dk}^{-1}$) ve yarılanma süreleri ($t_{1/2}$) hesaplanmasında ise;

$$H_1 = k_1 Q_k$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

$$H_2 = k_2 Q_k^2$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 Q_k} = \frac{Q_k}{H_2}$$

denklemleri kullanılmıştır.

Adsorpsiyon etkinleşme enerjisi sözde (pseudo) birinci ve ikinci derece kinetik modeller için aşağıdaki Arrhenius denklemi ve kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

' E_a ' ile adsorpsiyon entalpisi hesaplanmasında ise

$$E_a = \Delta H_a + RT$$

denklemleri kullanılmıştır (Winzor ve Jackson, 2006).

Sözde bir- ve ikinci derece kinetik modellere uyumun nicel değerlendirilmesinde kinetik modeller ve deneysel olarak bulunan Q_k ve Q_d 'nin kullanıldığı % Δq std sapma denklemi kullanılmıştır.

$$\Delta q(\%) = \sqrt{\frac{\sum [(Q_d - Q_k)/Q_d]^2}{n - 1}} \times 100$$

Denklemdaki ' n ' veri sayısıdır (Moussout ve ark., 2018).

Adsorban içerisinde difüzyonla taşınım (intraparticle diffusion) adsorpsiyon sürecinin bir parçasıdır ve 'k_i' difüzyon hız sabitini göstermek üzere Weber-Morris

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

denklemleri ifade edilir.

Langmuir kinetik modeli birinci ve ikinci derece hız terimlerini içeren bir diferansiyel denklemle $[d\theta_t/dt] = k_1(\theta_e - \theta_t) + k_2(\theta_e - \theta_t)^2$ geliştirilmiş kuramsal bir modeldir, modellemede Langmuir adsorpsiyon parametreleri kullanılmıştır.

DeneySEL $\Theta_{e,d}$ dolum oranı

$$\Theta_{e,d} = \frac{C_0 - C_e}{X_L D}$$

eşitliği ile bulunur. Burada 'C₀' ve 'C_e' başlangıç ve denge derişimlerini, 'X_L' Langmuir maksimum adsorban kapasitesini, 'D' adsorban dozunu ifade etmektedir.

Kuramsal dolum oranı $\Theta_{e,k}$;

$$\Theta_{e,k} = \frac{K_L(X_L D + C_0) + 1 - \sqrt{K_L^2(C_0 - X_L D)^2 + 2K_L(C_0 + X_L D) + 1}}{2K_L X_L D}$$

eşitliği ile bulunur. Burada 'K_L' Langmuir modelinden bulunan adsorpsiyon dağılım katsayısıdır.

Langmuir kinetik modeli hız sabitleri oranı;

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\sqrt{K_L^2(C_0 - X_L D)^2 + 2K_L(C_0 + X_L D) + 1}}{K_L X_L D}$$

eşitliği ile bulunur.

Adsorpsiyon kinetiği $k_1/k_2 \geq \theta_e$ koşulunda birinci dereceden, yalnızca $k_1/k_2 < \theta_e$ koşulunda ikinci dereceden ve $k_1/k_2 < \theta_e$ koşulunda ise 1 ve 2. dereceden hibrit (melez) özelliği tanımlar (Liu ve Shen, 2008).

3.1.3 Adsorpsiyonun sıcaklıkla değişiminin (termodinamik) değerlendirilmesi

Adsorpsiyon, termodinamik açıdan adsorpsiyona ait entalpi (ΔH), entropi (ΔS) ve serbest entalpi (ΔG) değişimleri ile değerlendirilir. Sabit sıcaklık ve basınçta kurulan bir adsorpsiyon dengesi için Gibbs-Helmholtz denklemi; adsorplanmış fazın kimyasal potansiyeli ' $\mu = \mu_0 + RT \ln(p/p^0)$ ' olarak alınıp aşağıdaki gibi düzenlenebilir.

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{(\mu - \mu_0)}{RT} = \frac{\Delta G}{RT}$$

$$\Delta G = RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -RT \ln K$$

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

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

van’t Hoff eşitliği ile Gibbs serbest enerjisi;

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

bağıntısı ile birleştirilerek aşağıdaki eşitlik bulunur.

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

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

$$K = Q_T / C_T$$

‘ $\ln K - 1/T$ ’ doğrusal ilişkisinde kullnılarak eğim ve kesiminden ΔH ve ΔS hesaplanır. ‘ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ’ bağıntısından ‘ ΔG ’ sonucu elde edilir.

Başka bir yaklaşımla Langmuir adsorpsiyon enerjisi sabiti ‘ K_L ’ (L mol^{-1}) kullanılarak serbest entalpi değişimi ΔG aşağıdaki şekilde elde edilebileceği gibi,

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_L$$

Temkin modelinde, ‘ b ’ Temkin izoterm sabitini ve ‘ A_T ’ denge bağlanma sabitini (L mol^{-1}) ifade etmek üzere aşağıdaki denkleme göre çizilecek ‘ $Q - \ln C_d$ ’ grafiğinin doğrusal uyumundan bulunacak A_T (Lmol^{-1}) değeri ile de serbest entalpi değişimi (ΔG);

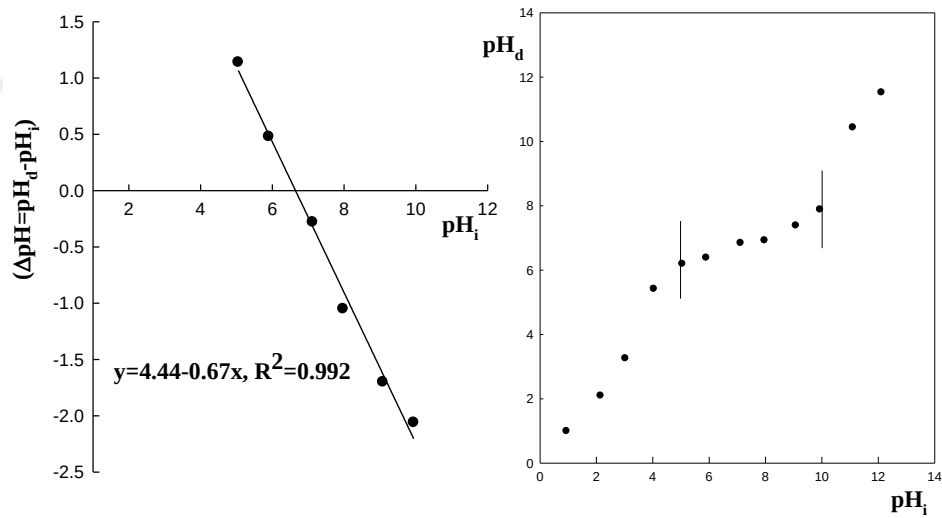
$$\Delta G_{ads} = -RT \ln A_T$$

bulunur (Kim ve ark., 2004)

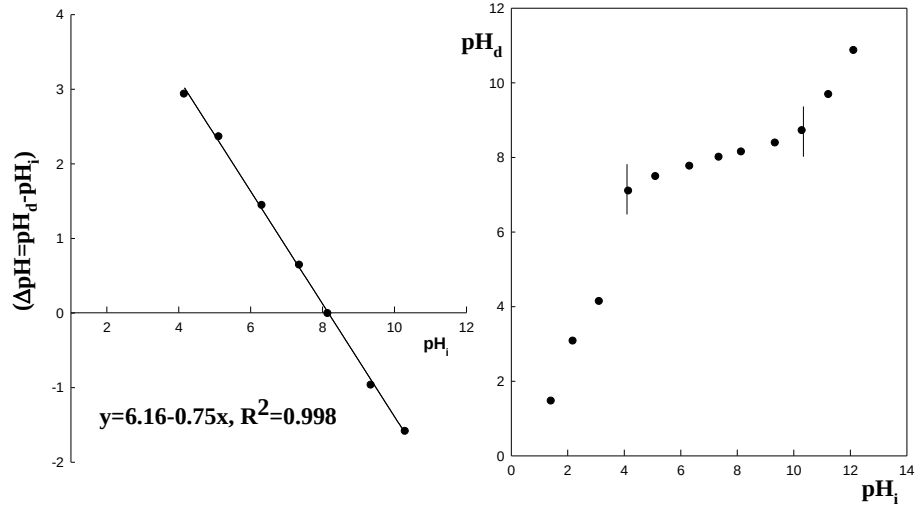
3.2 CS-PA Polielektrolit Kompleksinin ve PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA Kompozitlerinin Yapısal Karakterizasyonu

3.2.1 Sıfır yük noktası (SYN)

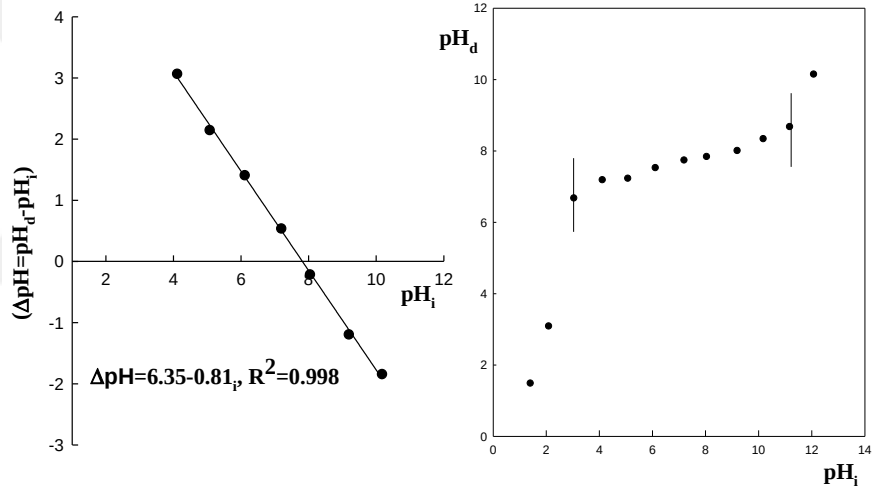
Sıfır yük noktası (SYN) bir materyalin yüzey yükünün sıfır olduğu pH ile tanımlanır. SYN saptama deneylerinde materyalle etkileştirilen çözeltilerin başlangıç ve denge pH değerleri (pH_i ve pH_d) ölçülür ve bu değerler kullanılarak oluşturulan ' $pH_i - \Delta pH$ ' doğrusal ilişkisinden bulunan $\Delta pH=0$ değeri SYN olarak tanımlanır. Ayrıca ' $pH_d - pH_i$ ' grafiklerinden materyallere ait tampon özellikler hakkında bilgi sağlanır. Bu araştırmanın konusu olan CS, CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA kompozit materyelleri ve bileşenleri için çizilen sıfır yük noktası grafikleri Şekil 3.1-7'de sunulmuştur. Şekillerde sunulan $pH_i - pH_d$ grafikleri ile hangi pH aralığında tampon özelliğe yakın davranıldığı gösterilmiştir. Çizelge 3.1'de SYN ve ilgili doğrusal denkleme uyum (R^2) değerleri, tampon özelliğe yakın özellik gözlenen pH aralıkları ve bu aralıktaki ortalama pH ve standart hatası gösterilmiştir.



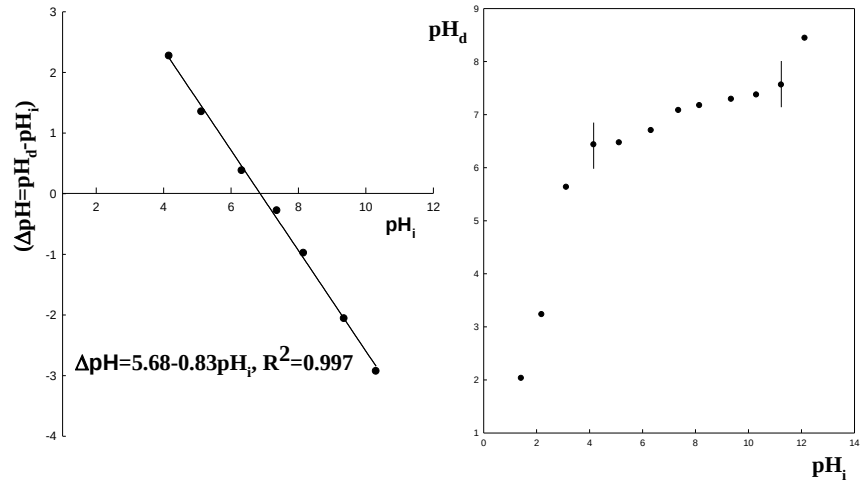
Şekil 3.1 PAAm için $pH_i - \Delta pH$ ve $pH_i - pH_d$ değişimleri



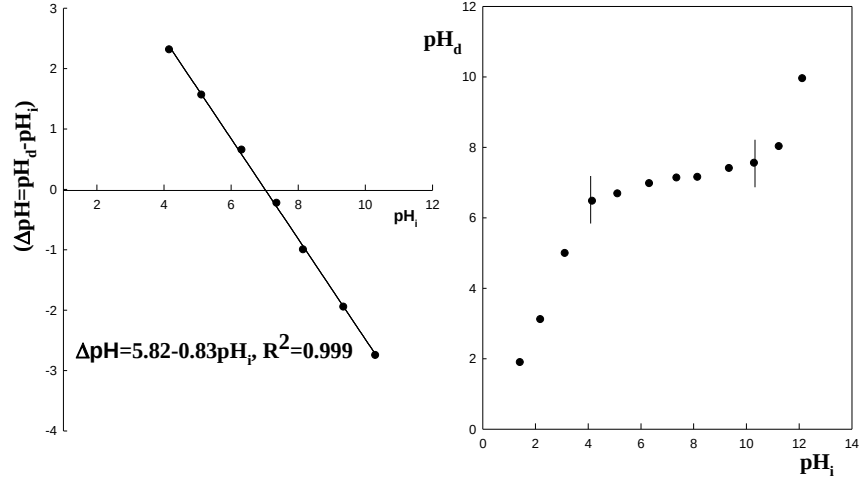
Şekil 3.2 B için pH_i - ΔpH ve pH_i - pH_d değişimleri



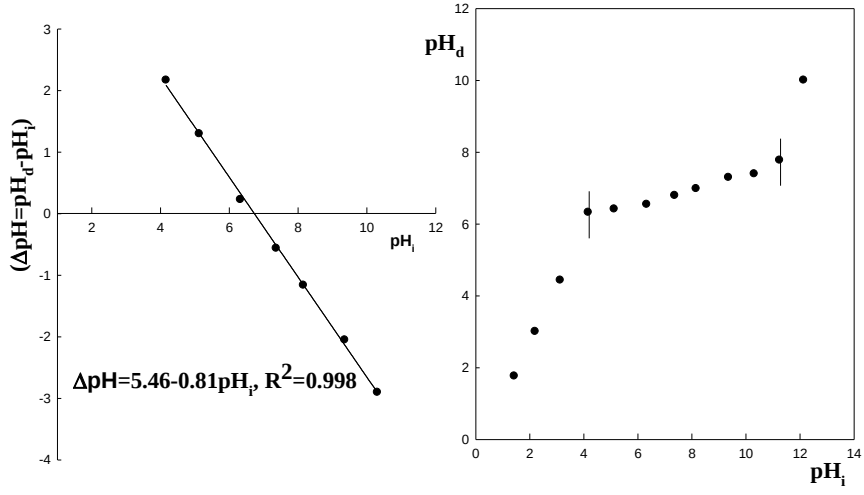
Şekil 3.3 CS için pH_i - ΔpH ve pH_i - pH_d değişimleri



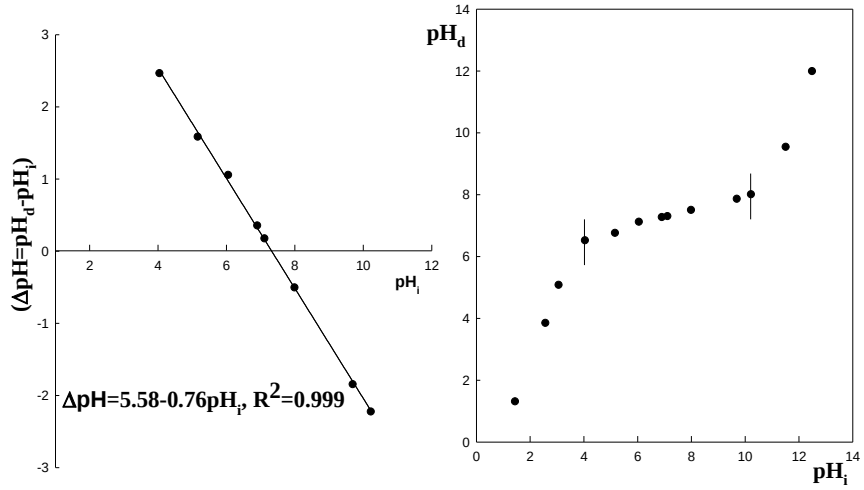
Şekil 3.4 CS-PA için pH_i - ΔpH ve pH_i - pH_d değişimleri



Şekil 3.5 PAAm-CS-PA için pH_i - ΔpH ve pH_i - pH_d değişimleri



Şekil 3.6 B-CS-PA için pH_i - ΔpH ve pH_i - pH_d değişimleri



Şekil 3.7 PAAm-B-CS-PA için pH_i - ΔpH ve pH_i - pH_d değişimleri

Çizelge 3.1 Kompozit materyaller ve bileşenlerinin SYN değerleri ve tampon özellikleri

<u>Materyal</u>	<u>SYN</u>	<u>¹R²</u>	<u>²Tampon pH_i aralığı</u>
PAAm	6.6	0.992	5-10 (6.9±0.26)
B	8.2	0.998	4-10 (7.9±0.21)
CS	7.8	0.998	3-11 (7.7± 0.21)
CS-PA	6.8	0.997	4-11 (7.0± 0.15)
PAAm-CS-PA	7.0	0.999	4-10 (7.1±0.14)
B-CS-PA	6.7	0.998	4-11 (6.9±0.18)
PAAm-B-CS-PA	7.3	0.999	4-10 (7.3±0.18)

¹İstatistiksel olarak anlamlı, p<0.05; ²Tampon özelliğe yakın davranılan pH_i aralığı (bu aralık için bulunan hesaplanan ortalama pH_d ve ortalamanın standart hatası)

Çizelge 3.1’den görüldüğü gibi kompozit materyallerin SYN değerleri 6.6-8.2 aralığında olup nötral pH değere oldukça yakındır. Adsorpsiyon açısından SYN değerinin bilinmesi önem taşımaktadır; SYN’den düşük pH değerlerinde çalışılan bir çözeltide adsorban yüzeyinde pozitif yük, SYN’den büyük pH’de ise negatif yük baskındır.

3.2.2 Katyon değişim kapasitesi (KDK)

Katyon değişim kapasitesi (KDK); bir materyalde bulunan katyonların NH₄⁺ gibi belirli bir katyonla yer değişebilen miktarı olarak tanımlanır. Bu çalışmada sentezlenen materyaller ve bileşenlerinin KDK değerleri Çizelge 3.2’de sunulmuştur.

Çizelge 3.2 B, CS, CS-PA, B-CS-PA, PAAm-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA’nın KDK değerleri

<u>Materyal</u>	<u>KDK / mol NH₄⁺ kg⁻¹</u>
B	1.8
CS	3.4
CS-PA	2.8 (1.7) ¹
B-CS-PA	2.6 (2.3) ²
PAAm-CS-PA	3.6
PAAm-B-CS-PA	2.9
PA	(13) ³
PAAm	- ⁴

¹CS-PA’nın KDK değerine bileşimindeki CS ve PA’nın eşit katkıda bulunduğu varsayımıyla hesaplanan CS’nin katkısı (1/2KDK_{CS}); ²B-CS-PA’nın KDK değerine bileşimindeki B ve CS-PA’nın eşit katkıda bulunduğu varsayımıyla hesaplanan değer (1/2KDK_B, 1/2KDK_{CS-PA}); ³Fitik asit sodyum tuzu yapısındaki tüm Na⁺ iyonlarının değişebilir katyonlar olduğu yaklaşımıyla hesaplanan KDK (C₆H₆O₂₄P₆Na₁₂, MK=923.8 g mol⁻¹); ⁴KDK_{PAAm}≈0

Çizelge 3.2 değerlerinin incelenmesi sonucu aşağıdaki yorumlar yapılabilir;

1. KDK_{CS-PA} değerinin ($2.8 \text{ mol NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$) saf CS'nin kuramsal katkısından ($1/2KDK_{CS} = 1.7 \text{ mol NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$) büyük olduğu görülür. Bu durum CS-PA yapısındaki değişebilir katyonların sadece CS katkısıyla açıklanamayacağı ve oluşan CS-PA'nın kendi bileşenlerinden farklı bir tepkime ürünü olduğunun kanıtıdır.
2. $KDK_{B-CS-PA}$ değerinin ($2.6 \text{ mol NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$) kompozit yapısındaki B ve CS-PA'nın eşit katkısı varsayımıyla hesaplanan değere ($2.3 \text{ mol NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$) yakın olması B-CS-PA yapısının faz farklı bir kompozit olduğunun bir göstergesidir.
3. PAAm ağına tutuklanmış kompozitlerin KDK değerlerinin serbest kompozitlerin KDK değerlerinden yüksek olması, kompozitlerin PAAm ağı içerisindeki dispersiyonu iyon değişim tepkimesi için etkin yüzey artışına neden olmuştur.

3.2.3 Şişme özellikleri ve kinetiği

Üç boyutlu, ağ yapılı bileşikler olan hidrojeller su ortamında şişebilirler. Hidrojellerin şişme hızları ve buna bağlı olarak farklı alanlarda kullanımları sentezlenme yöntemlerine göre farklılıklar gösterebilmektedir. Bir hidrojel belirli bir sıvı ortamına konulduğunda sıvı emilimi gerçekleşir. Bir süre sonra, çözücünün jele emilme hızı ile jelden salım hızı eşitlenir ve en büyük şişme değerine ulaşıldığında denge durumu oluşur (Sun ve ark., 2013).

Su absorpsiyonu/şişme eğrileri oluşturularak, kinetiğinin incelenmesi karakterizasyon araştırmalarında absorpsiyonun difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılmasında önemlidir.

Absorplanan su miktarı S aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

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

Burada S ($\text{g}_{\text{su}}/\text{g}_{\text{mat}}$), ' m_o ' başlangıçtaki kuru polimer kütlesi ve ' m_t ' başlangıçtan ' t ' süre sonraki şişmiş polimerin kütlesidir. % Şişme (%S)

$$\%S = \frac{m_t}{m_o} \times 100$$

olarak tanımlanır. Şişmenin dengeye ulaştığı durum (m_d), tutunan su kütlesinin maksimuma ulaştığı durum olacaktır [$m_t \leftrightarrow m_d$ ve $S_t \leftrightarrow S_d$ (S_{maks})]. Sistemin dengedeki % su içeriği (% su tutma kapasitesi), % S_{d,H_2O} aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\%S_{d,H_2O} = \frac{m_d - m_o}{m_d} \times 100$$

Şişme sürecinin kinetiği, Schott ikinci derece kinetik model ile açıklanır.

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

$$\frac{t}{S} = \frac{1}{(k_s S_{maks}^2)} + \frac{t}{S_{maks}}$$

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

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

doğrusal denklemi elde edilir. Eşitlikte ‘ $A=1/(k_s S_{maks}^2)$ ’ ve ‘ $B=1/S_{maks}$ ’ ilişkilerini gösterir. Su absorpsiyonun başlangıç hızı ‘ H ’ ise $H=k_s S_{maks}^2$ ile tanımlanır.

Hidrojellerin şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında genellikle Fick kuramı kullanılır. Hidrojinin şişme kesri (S/S_{maks}) ile zaman (t) arasındaki ilişki; ‘ F ’ hidrojinin yapısına bağlı olarak değişen bir sabitini, ‘ n ’ su absorpsiyonu ve şişme mekanizmasına özgü difüzyon sabitini tanımlamak üzere aşağıdaki üstel eşitlik ile verilir.

$$\frac{S}{S_{maks}} = F t^n$$

Difüzyon sabiti ‘ n ’ şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve maksimum su tutma kapasitesi değerinin %70’lik kesrine ($S/S_{maks} \leq 0.70$) kadar geçen zaman aralığı için değerlendirilen; $\ln(S/S_{maks}) = \ln(F) + n \cdot \ln(t)$ denkleminde, ‘ $\ln(S/S_{maks}) - \ln(t)$ ’ doğrusal ilişkisinin eğiminden bulunur. Difüzyon üsteli ‘ n ’ çözücünün difüzyon hızı ve hidrojel çözücü sisteminin durulma hızı arasındaki karşılıklı değişimi açıklayan bir parametredir. Difüzyon üsteli $n \leq 0.5$ ise şişme, difüzyon olayı ile gerçekleşir ve hidrojele tutunan veya yapıdan ayrılan türün miktarı zamanın karekökü ile orantılı

olarak artar (Fick tipi difüzyon). Fick tipi difüzyonda durulma hızı difüzyon hızından daha büyüktür ve denge şişme değerine kısa sürede ulaşılır. Difüzyon üsteli $0.5 < n < 1$ ise çözücü difüzyonu ile hidrojel ağı gevşemesi aynı anda etkindir (Fickian olmayan). Difüzyon üsteli $n > 1$ ise difüzyon hızı durulma hızından daha büyüktür ve hidrojin gevşemesi ile kontrol edilen durumdur (Sun ve ark., 2013; Wang ve Wang, 2009).

Bileşiklerin şişme özellikleri, biyomedikal, eczacılık, malzeme ve çevre alanındaki pek çok pratik uygulamadaki önemlidir. Bu araştırma kapsamında yer alan kompozit materyaller ve suda çözünür olması nedeni ile fitik asit (PA) dışındaki bileşenlerinin su tutma kapasiteleri (S_d), % Şişme ve % denge su içerikleri ($\%S_{d,H_2O}$) Çizelge 3.3'te sunulmuştur.

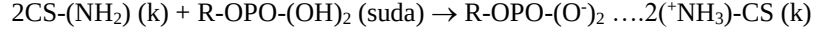
Çizelge 3.3 Kompozit materyaller ve bileşenlerinin şişme parametreleri

Materyal	S_d (g_{su}/g_{mat})	%Şişme	$\%S_{d,H_2O}$
CS	6.0	700	86
B	10.5	1150	91
PAAm	8.1	910	89
CS-PA	1.2 (3+x)*	220 (350+x)	54.5 (43+x)
B-CS-PA	1.5 (5.9)	248 (685)	59.8 (72.8)
PAAm-CS-PA	4.5 (6.4)	553 (738)	81.9 (80.4)
PAAm-B-CS-PA	4.8 (6.5)	582 (745)	82.8 (79.4)

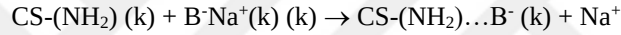
*Kompozit bileşenlerinin kütlece % katkıları referans alınarak hesaplanan (beklenen) şişme özellikleri. Kütlece katkıları; CS-PA (%50 CS, %x PA), PAAm-CS-PA (%25 CS-PA, %75 PAAm), B-CS-PA (%50 B, %50 CS-PA), PAAm-B-CS-PA (%25 B-CS-PA, %75 PAAm). (örneğin, PAAm-CS-PA için $S_d = 0.25 \times 1.2 + 0.75 \times 8.1 = 6.4$)

Çizelge 3.3'te görüldüğü gibi saf CS ve B'nin şişme ile ilgili ölçülen değerleri CS-PA ve B-CS-PA kompozitlerinin değerlerinden çok daha büyüktür; kompozitler bileşenlerinin şişme özelliklerini aynı oranda taşımamaktadır. Bu durum ölçülen ve kuramsal olarak beklenen değerler arasındaki farktan açıkça görülmektedir. CS-PA ve B-CS-PA yapılarının PAAm içerisine tutuklanmasıyla oluşan yapıların hidrofilik özelliği artmıştır. Kompozit yapılar için gözlenen bu özelliklerin nedeni aşağıda sunulan etkenlerle açıklanabilir;

1. CS-PA yapısı oluşumunda CS yapısına PA bağlanması sonucu olarak CS ve suda çözünür PA yapısındaki hidrofilik grupların (-NH₂ ve R-OPO-(OH)₂) birbirleriyle etkileşmesi (hidrojen bağı veya kompleks oluşumu) sonucu şişme sürecinde etkisiz kalması,

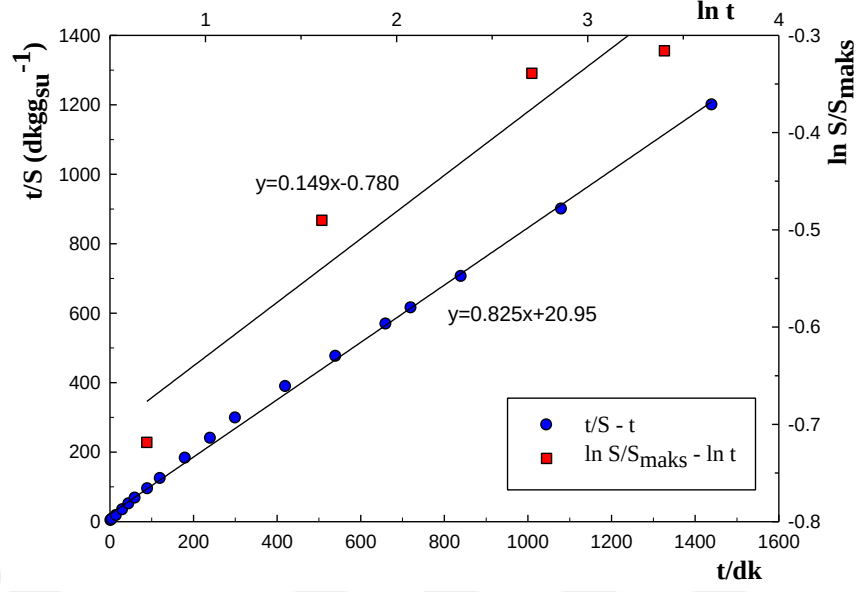


2. Benzer şekilde, yapıya katılan ve saf halinde yüksek şişme değerine sahip bentonit CS-PA'nın şişme özelliklerine herhangi bir katkı sağlamamıştır; CS ve PA etkileşimine benzer şekilde B-Na yapısındaki yüksek miktarda su tutma özelliği taşıyan Na⁺ iyonlarının P-OH yapısındaki uçların etkileşimi sonucu (hidrojen bağı/kompleks oluşumu) hidrofilik özellikleri azalmıştır. Olası bir diğer etkileşim ise hidrofilik B-Na⁺ merkezleri ile kitosan yapısındaki -NH₂ grupları arasında hidrojen/iyonik bağ oluşumudur.

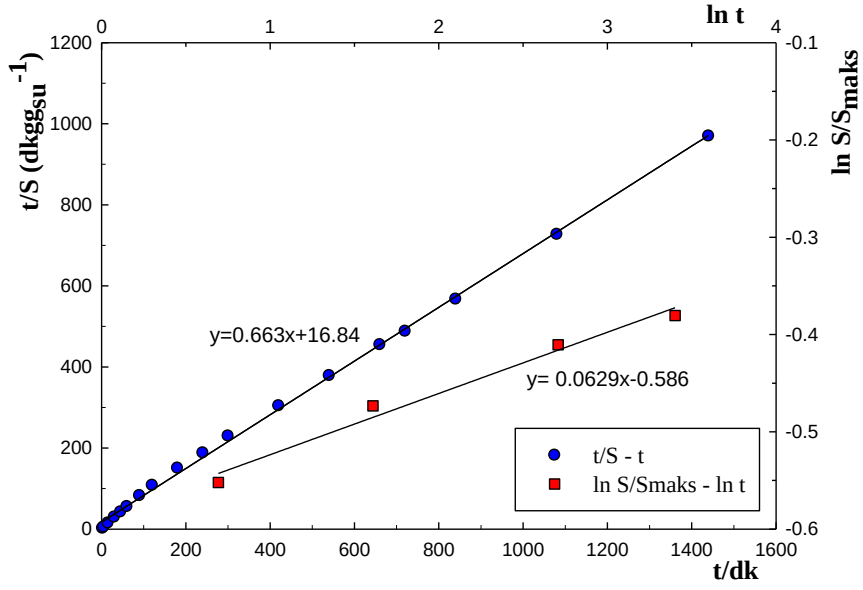


3. Çizelge 3.3'ten görüldüğü gibi PAAm yapısındaki çapraz bağlayıcının katkısı sonucu kazandığı %910 şişme özelliğe sahip bir hidrojeldir. PAAm içerisine tutuklanmış CS-PA ve B-CS-PA'dan oluşan kompozit yapılar, bu yapıların saf haldeyken sahip olduğunun 2 katı büyüklükte şişme özelliği kazanmıştır. Saf kompozitlerin bileşenlerinin katkısına göre hesaplanan kuramsal denge su içerikleri deneysel olandan çok farklı olduğu halde (Örneğin B-CS-PA için ölçülen ve kuramsal değerler sırasıyla %59.8 ve %72.8) %75 PAAm içeren PAAm-Kompozit yapıların % su tutma miktarları ölçülen ve beklenen değerler açısından yaklaşık aynıdır. Bu durum PAAm içerisine tuzaklanmış kompozitlerin hidrojel ortamda dispersiyon halinde bulunduklarını göstermektedir.

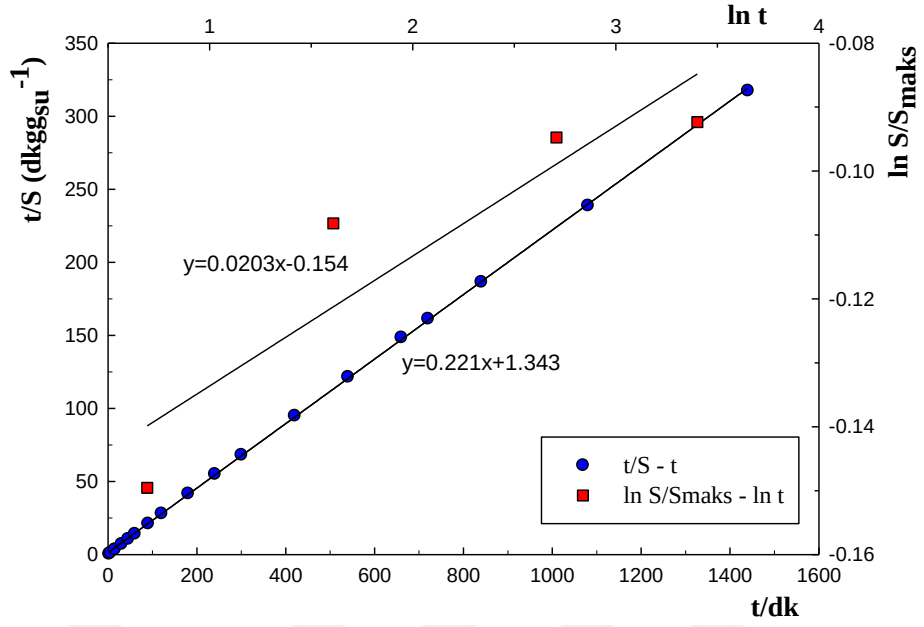
Kompozit materyallerin su tutma kapasitelerinin zamanla değişiminin Schott ikinci derece kinetik ve Fickian difüzyon modellerine uyumu Şekil 3.8-11'de, bunlardan türetilen ilgili parametreler ise Çizelge 3.4'te sunulmuştur.



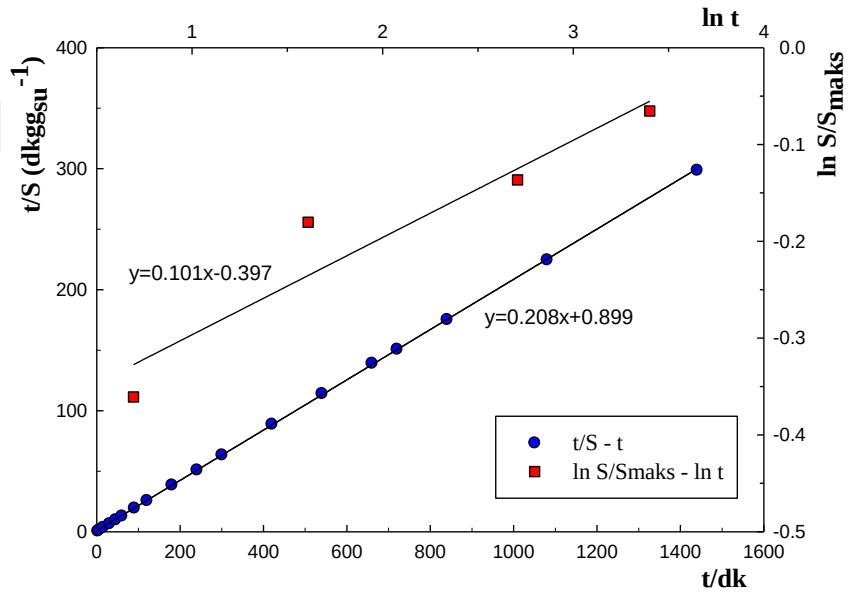
Şekil 3.8 CS-PA şişme hızının Schott ikinci derece kinetik ($t/S-t$) ve Fickian difüzyon ($\ln S/S_{maks}-\ln t$) modellerine uyumu



Şekil 3.9 PAAm-CS-PA şişme hızının Schott ikinci derece kinetik ($t/S-t$) ve Fickian difüzyon ($\ln S/S_{maks}-\ln t$) modellerine uyumu



Şekil 3.10 B-CS-PA şişme hızının Schott ikinci derece kinetik ($t/S-t$) ve Fickian difüzyon ($\ln S/S_{maks}-\ln t$) modellerine uyumu



Şekil 3.11 PAAm-B-CS-PA şişme hızının Schott ikinci derece kinetik ($t/S-t$) ve Fickian difüzyon ($\ln S/S_{maks}-\ln t$) modellerine uyumu

Çizelge 3.4 Kompozit materyallerin şişme hızının Schott ikinci derece kinetik ve Fickian difüzyon modellerine uyumu

Materyal	Schott modeli					Fickian modeli		
	S_{Den}	S_{Maks}	$k \times 10^3$	$H \times 10^3$	R^2	F	n	R^2
CS-PA	1.2	1.2	32.5	47.7	0.998	0.46	0.15	0.928
PAAm-CS-PA	4.5	4.5	36.4	746.3	0.999	0.86	0.02	0.839
B-CS-PA	1.5	1.5	26.1	59.4	0.999	0.56	0.06	0.982
PAAm-B-CS-PA	4.8	4.8	48.0	1112.4	0.999	0.67	0.10	0.908

S_{Den} , Deneysel ve S_{Maks} Sözde ikinci derece modelden bulunan maksimum kapasitelerdir ($g_{su} g^{-1}$), k : Sözde ikinci derece şişme kinetik hız sabiti ($g_{su}^{-1} g_{kom} dk^{-1}$), H : Başlangıç şişme hızı ($g_{su} g^{-1} dk^{-1}$)

Çizelgede görüldüğü gibi Schott ikinci derece modelden şişme ortamı için türetilen S_{maks} değerleri ile deneysel olarak bulunan S_{Den} değerleri tüm kompozit materyaller için birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Ayrıca şişme kinetiklerinin bu modele uyumları ile ilgili regresyon katsayılarının $R^2 > 0.99$ olarak bulunması kompozit materyallerin şişme kinetiğinin Schott ikinci derece modele uyumunu kanıtlar niteliktedir.

Fickian grafiklerinin doğrusallığa uyum denklemleri ile hesaplanan ve deneysel verilerden gözlemlenen $S/S_{Max}=0.90$ olduğu süreler; CS-PA için 90 dk (420 dk), B-CS-PA için 2100 dk (420 dk), PAAm-CS-PA için 11 dk (15 dk) ve PAAm-B-CS-PA için 17dk (20 dk). Bu değerler ilgili kompozitler için Çizelge 3.4'te sunulan hız sabiti ve başlangıç hız değerleri ile uyumluluk içindedir.

PAAm içeren materyaller için şişme kinetiği verileri incelendiğinde taşınım ve difüzyon olaylarının çok hızlı gerçekleştiği ve ilk beş dakika içerisinde $S/S_{maks}=0.60$ değerinin üzerine çıktığı hesaplanabilir. İncelenen tüm materyaller için Fickian üsteli ' $n \leq 0.5$ ' olarak bulunmuştur. Bu durum şişme difüzyonunun Fick tipi olduğunu göstermektedir; şişme difüzyon kontrollü olarak denge şişme değerlerine kısa sürede ulaşmaktadır. Sonuç olarak, su difüzyonunun itici gücü ozmotik basınç olup süreç difüzyon kontrollüdür (Eninanç ve Ulusoy, 2020; Wang ve Wang, 2009).

3.2.4 BET yüzey alanları ve gözeneklilik (Porozite)

Adsorban/adsorpsiyon araştırmaları materyallerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı gibi yüzey özelliklerinin de değerlendirilmesini gerektirir. Araştırmamızda yer alan kompozitler ve bileşenlerinin değinilen özellikleri ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

Çizelge 3.5 materyallere ait ölçülen nicelikleri içermektedir. Çizelgede yer alan özelliklerin üçü de BJH toplamsal (kümülatif) adsorpsiyon yöntemi ile saptanmıştır. Yüzey alanlarının hesaplanmasında duyarlı/doğru sonuçlar verdiği bilinen çoklu nokta değerlendirmesi de yer almıştır.

(https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Products/Scientific/Particle_Characterization/Webinars/Slides/BET_Theory_Explained.pdf).

Çizelge 3.5 Kompozitler ve bileşenlerinin yüzey özellikleri (BET – Porozite)

	<u>BET/m²g⁻¹</u>	<u>Gözenek hacmi/cm³g⁻¹</u>	<u>Gözenek çapı/nm</u>
CS	30.3 (15.2) ^{&}	0.049	2.20 (11.0) [*]
PA	33.3 (21.8)	0.036	1.56 (5.0)
CS-PA	24.1 (12.5)	0.025	1.46 (6.2)
PAAm	26.1 (15.0)	0.032	1.56 (6.8)
PAAm-CS-PA	20.4 (9.8)	0.019	1.40 (5.9)
B	70.0 (34.6)	0.141	1.44 (15.4)
B-CS-PA	23.9 (13.8)	0.038	1.50 (9.5)
PAAm-B-CS-PA	44.2 (31.3)	0.050	1.40 (5.0)

[&] Çoklu nokta analizi ile BET alanı, ^{*}Ortalama gözenek çapı

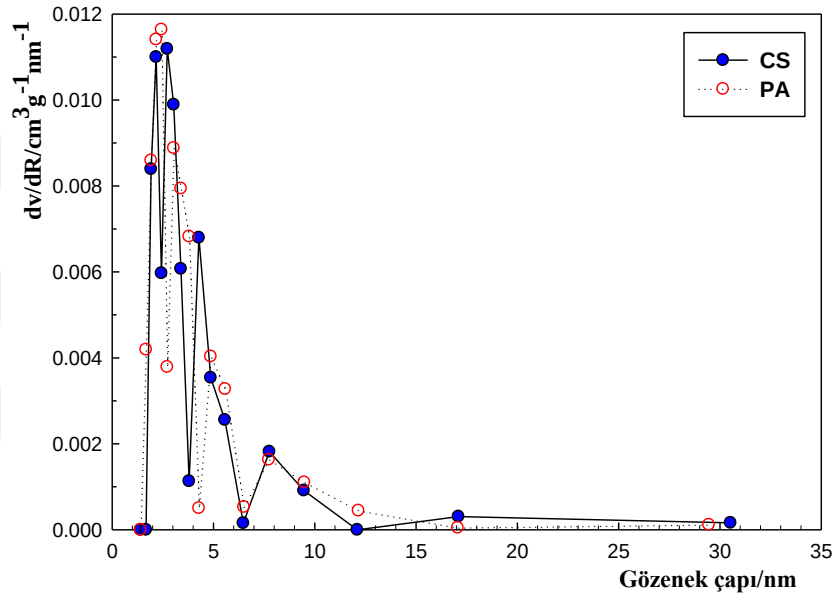
IUPAC gözeneklilik sınıflandırmasına göre materyallerin tümü mikro/mezo-gözenekli ($R < 2$ nm/ $R = 2-50$ nm) yapılarıdır (Yang, 2003).

CS ve PA verileri ile CS-PA verileri kıyaslandığında oluşan kompozit yüzey alanının bileşenlerine göre daha küçük olduğu bu durumun gözenek hacmi ve gözenek çapı değişimine de yansıdığı görülmektedir. Bu bulgu, CS-PA yapısının CS ile PA arasındaki fizikokimyasal etkileşimler sonucu olarak bileşenlerinden farklı daha az gözenekli ve daha homojen yüzeyli bir yapıda olduğu şeklinde değerlendirilmiştir. Bu değişim, CS-PA'nın PAAm içerisinde tutuklanmasıyla oluşan PAAm-CS-PA yapısına PAAm özelliklerinin etkisiyle daha da belirginleşmektedir. CS-PA ve PAAm yapılarının organik bileşikler olması nedeniyle oluşan kompozitin gözeneklilik özellikleri bileşenlerinin doku uyumluluğunu yansıtmaktadır.

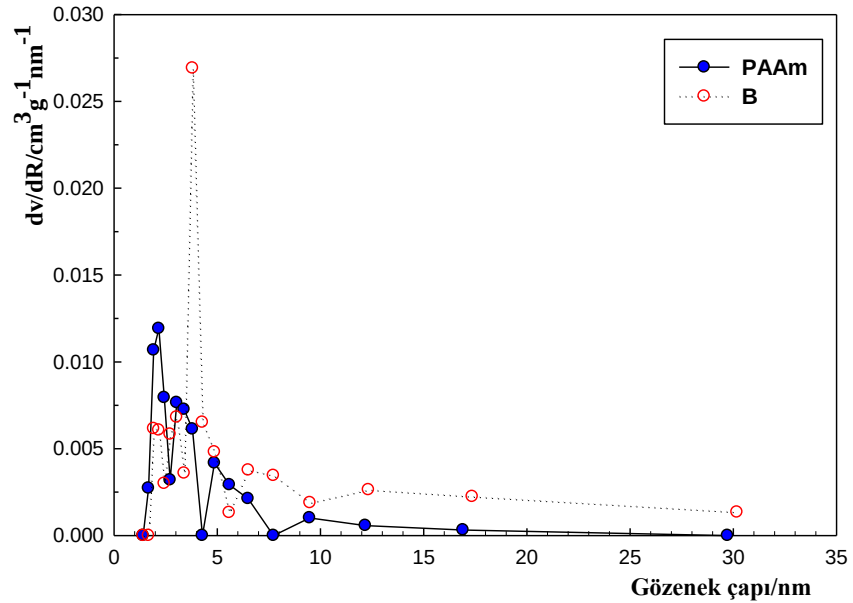
B-CS-PA sentezinde yapı bileşenlerinin kütlece katkılarının sırasıyla 2:1:1 olduğu dikkate alındığında, 'B'nin büyük sayısal değerlere sahip yüzey özellikleri nedeniyle kompozitin yüzey niceliklerine artıran bir katkı sağladığı görülmektedir. PAAm-CS-PA'da görülen özelliğin aksine, PAAm-B-CS-PA'nın yüzey özelliklerdeki değişim B-

CS-PA yapısına PAAm'in katılması ölçülen özelliklerde artışı göstermektedir. Bu durum, PAAm-B-CS-PA bünyesindeki inorganik B'nin katkısı nedeniyle heterojen oluşum B-CS-PA'nın geniş bir PAAm hacmine dağıldığı ve bunun sonucu olarak kompozit yüzey özelliklerinin arttığı şeklinde değerlendirilmiştir.

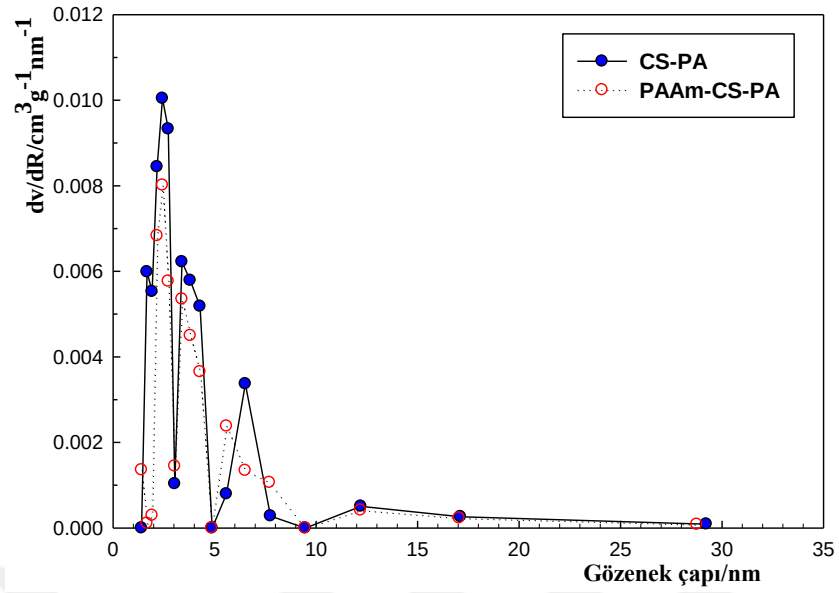
Kompozit yapılara ait gözeneklerin boyutlarına göre kapladıkları hacimlerin diferansiyel (türevsel) dağılımı ($dv/dR - R$) toplam gözenek hacminin kendi bileşenlerinde görüldüğü gibi büyük yoğunlukla yaklaşık mikro boyutlu ($R \approx 1-3$ nm) gözeneklerle kaplı olduğunu (Aleksseeva ve ark., 2019) göstermiştir (Şekil 3.12-15).



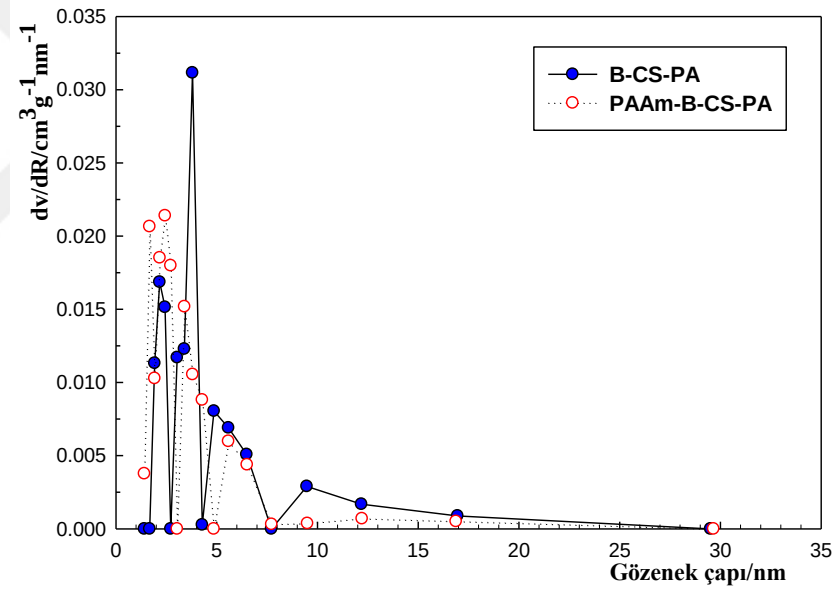
Şekil 3.12 CS ve PA'da gözenek çapı dağılımı



Şekil 3.13 PAAm ve B'de gözenek çapı dağılımı



Şekil 3.14 CS-PA ve PAAm-CS-PA'da gözenek çapı dağılımı

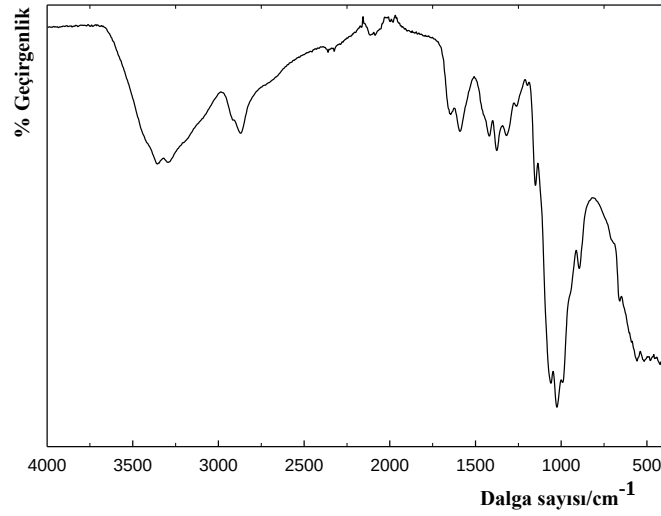


Şekil 3.15 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA'da gözenek çapı dağılımı

3.2.5 ATR-FTIR spektrum analizleri

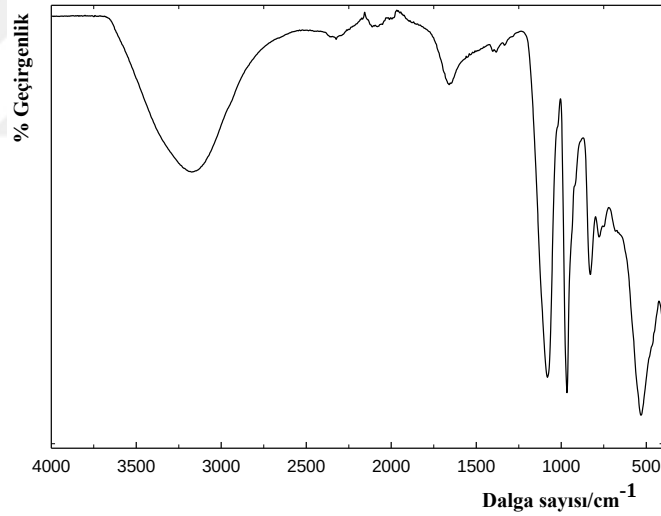
CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA, PAAm-B-CS-PA kompozitleri ve bileşenlerinin (CS, PA, B, and PAAm) ATR-FTIR spektrumları Şekil 3.16-27'de sunularak tartışılmıştır.

CS, PA ve CS-PA Spektrumları:



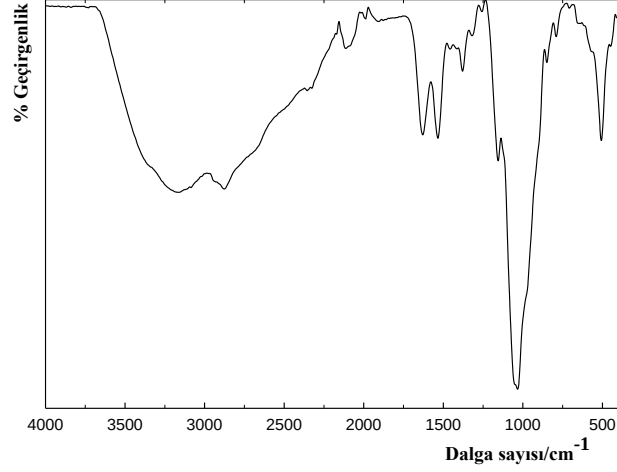
Şekil 3.16 CS'nin ATR-FTIR spektrumu

[3360 cm^{-1} N-H gerilme titreşimi, 3300 cm^{-1} -OH, 2918 - 2873 cm^{-1} -CH ve -CH₂ gruplarında C-H gerilme titreşimi, 1646 - 1600 cm^{-1} amid (-CONH₂) gruplarındaki C=O ve 1593 cm^{-1} NH₂, 1425-1318 cm^{-1} -CH₂, 1250 cm^{-1} C-O ve 1158-899 cm^{-1} polisakkarit yapısı karakteristik bantlarını tanımlamaktadır (Balau ve ark., 2004); (Ngah ve ark., 2012); (Bianchera ve ark., 2014) ve (Branca ve ark., 2016).]



Şekil 3.17 PA'nın ATR-FTIR spektrumu

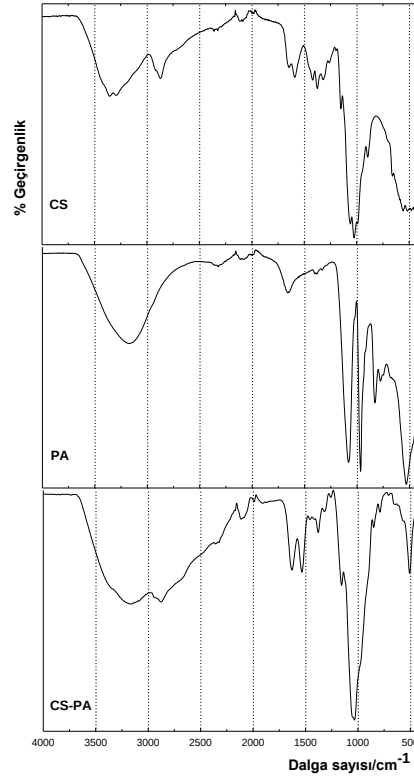
[3200-3650 cm^{-1} hidrate suya ait O-H, metal hidroksit safsızlıkları veya serbest P-O-H, 2340 cm^{-1} PO-H gerilme titreşimleri, 1650 cm^{-1} O-P-O gerilme, 1340-1420 cm^{-1} P=O gerilmesi, 1100 cm^{-1} -COPO₃²⁻ grubundaki P=O gerilme, 983-968 cm^{-1} P-OH bükülmesi, pirofosfattaki (P₂O₇⁴⁻) P-O-P gerilimi ve P-O-C gerilme, 830-770 cm^{-1} P-O gerilme titreşimlerini ve 541 cm^{-1} O-P-O karakteristik bantlarını tanımlamaktadır (He ve ark., 2006); (Cui ve ark., 2008); (Zhang ve ark., 2014) ve (Cheng ve ark., 2019).]



Şekil 3.18 CS-PA'nın ATR-FTIR spektrumu

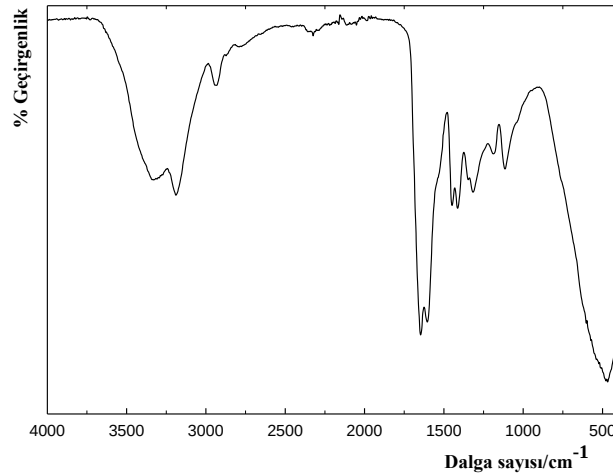
[3200 cm^{-1} hidratize O–H veya serbest P–O–H, 2880 cm^{-1} –CH ve –CH₂ grupları için C–H gerilme titreşimlerini, 1540 cm^{-1} NH₃⁺ titreşimini, 1380 cm^{-1} P=O ve 1060 cm^{-1} (PO₃)²⁻ gerilmeleriyle ilgili karakteristik bantları tanımlamaktadır. CS-PA spektrumundaki karakteristik amit (1590-1650 cm^{-1} aralığındaki NH₂ ve C=O) ve (1158-899 cm^{-1} aralığındaki polisakkarit titreşimleri) CS ile ilgili, karakteristik fosfat (1100 cm^{-1} 'deki P=O gerilme ve 983-968 cm^{-1} P–OH bükülme titreşimleri) ise PA ile ilgili katkıları gösteren kanıtlardır.]

Tüm bu değerlendirmeler sonucunda; CS-PA sentezinde CS'deki NH₂ gruplarının protonlandığını ve oluşan –NH₃⁺ ile fitik asitteki –P–OH gruplarının hidroliziyle oluşan –P–O⁻ arasında iyonik bir bağ oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır; 1540 cm^{-1} NH₃⁺ titreşimi, 1380 cm^{-1} P=O gerilmesi ve 1060 cm^{-1} (PO₃)²⁻ titreşimi (Şekil 3.19).



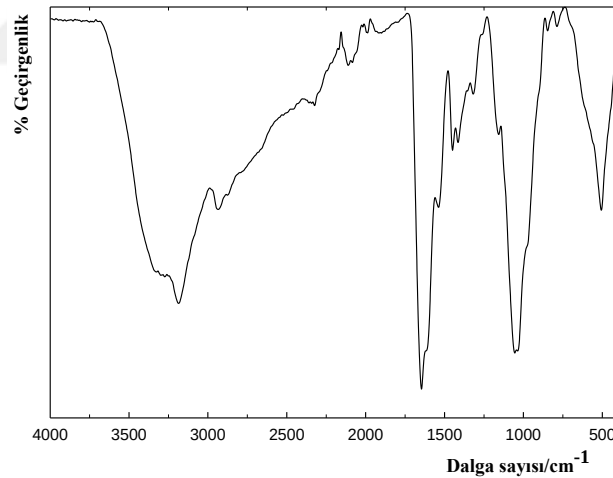
Şekil 3.19 CS-PA ve bileşenlerinin ATR-FTIR spektrumu

PAAm ve PAAm-CS-PA Spektrumları:



Şekil 3.20 PAAm'nin ATR-FTIR spektrumu

[3360-3185 cm^{-1} -CONH₂'deki asimetrik ve simetrik N-H gerilme titreşimleri, 2941 cm^{-1} CH₂ gruplarındaki C-H gerilme titreşimleri, 1661 cm^{-1} -CONH₂'deki C=O gerilmesi, 1608 cm^{-1} CONH₂'deki -NH₂ bükülmesi, 1455-1410 cm^{-1} -CH₂ bükülme titreşimi, 1318 cm^{-1} zincirdeki C-C gerilmeleri, 1112-1189 cm^{-1} -CN titreşimleri ve 480 cm^{-1} C-H bükülme titreşimlerini tanımlamaktadır (Kayaman ve ark., 1999); (Fortenberry ve Pojman, 2000); (Xiao ve ark., 2002); (Yazdani-Pedram ve ark., 2002); (Moharram ve ark., 2002); (Mu ve ark., 2004); (Mishra ve ark., 2006); (Mukherjee ve Mukherjee, 2006); (Chiem ve ark., 2006); (Bai ve ark., 2007) ve (Anirudhan ve ark., 2008).]

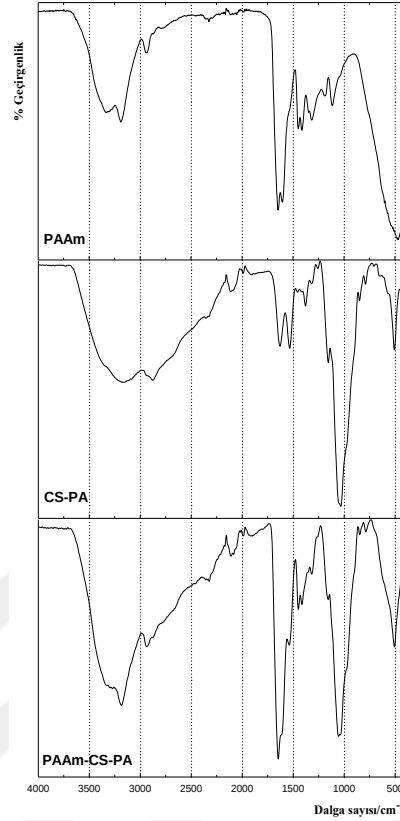


Şekil 3.21 PAAm-CS-PA'nın ATR-FTIR spektrumları

[3185-3400 cm^{-1} -CONH₂'deki N-H, 2934 cm^{-1} CH₂'deki C-H, 1638 cm^{-1} -C=O, 1607 cm^{-1} -NH₂, 1530 cm^{-1} NH₃⁺, 1455 cm^{-1} -CH₂, 1410 cm^{-1} -CN, 1310 cm^{-1} C-C, 1050 cm^{-1} (PO₃)²⁻ ve 500-860 cm^{-1} CH titreşimleriyle ilgili karakteristik bantlardır.]

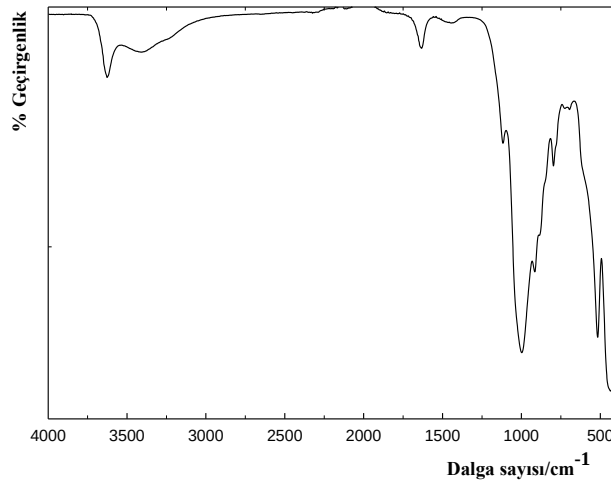
Şekil 3.20 ve 3.21 kıyaslandığında; PAAm spektrumunda görülen (Şekil 3.20) 3360-3185 cm^{-1} aralığındaki -CONH₂'deki asimetrik ve simetrik N-H gerilme, CH₂ gruplarındaki C-H gerilme ($\sim 2940 \text{ cm}^{-1}$), -CONH₂'deki -NH₂ bükülmesi ($\sim 1608 \text{ cm}^{-1}$), -CH₂ bükülme ($\sim 1455 \text{ cm}^{-1}$), zincirdeki C-C gerilmeleri ($\sim 1310 \text{ cm}^{-1}$) ve C-H bükülme titreşimleri ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$) PAAm-CS-PA yapısında pik şiddetlerinde keskin

artışlar olarak görülmektedir (Şekil 3.21). Bu durum, CS-PA'nın PAAm içerisine tutuklanmasının spektral kanıtı olarak değerlendirilmiştir (Şekil 3.22).



Şekil 3.22 PAAm-CS-PA ve bileşenlerinin ATR-FTIR spektrumu

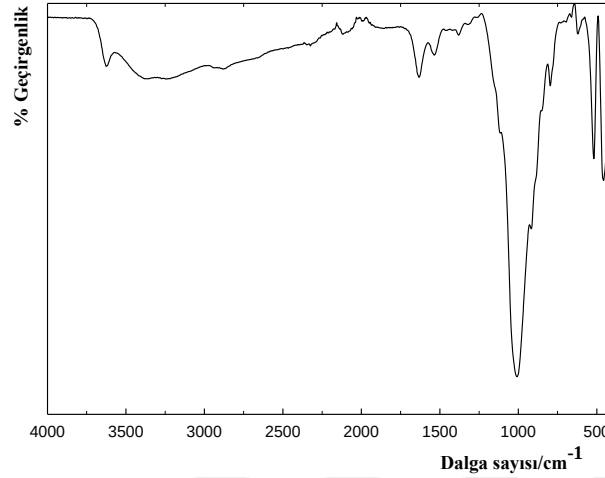
B ve B-CS-PA Spektrumları:



Şekil 3.23 B'nin ATR-FTIR spektrumu

[3627 cm^{-1} oktahedral katyona bağlı yapısal OH grupları gerilme titreşimleri, 3406 cm^{-1} deki yayvan pik silikat yüzeyinde adsorplanan su moleküllerinin HO-H gerilme bandı, 1631 cm^{-1} HO-H bükülme titreşimleri, 1120-1006 cm^{-1} tetrahedral kafesteki Si-O gerilme titreşimleri, 876 - 915 cm^{-1} Al-Al-OH bükülme titreşimi, 808 cm^{-1} (Al)-O-H gerilme titreşimleri, 694 cm^{-1} tabakalar arası Al-O, Si-O (R-O-Si, R=Al) bağ titreşimleri, 525 cm^{-1} Al-O-Si bükülme titreşimi

ve 457 cm^{-1} Si-O-Si bükülme titreşimlerini karakterize etmektedir (Madejová ve ark., 2002); (Calarge ve ark., 2003); (Tao ve ark., 2006); (Bhattacharyya ve Gupta, 2007); (Anirudhan ve ark., 2008); (Zhao ve ark., 2008); (W. Wang ve ark., 2020) ve (Joudi ve ark., 2020).]

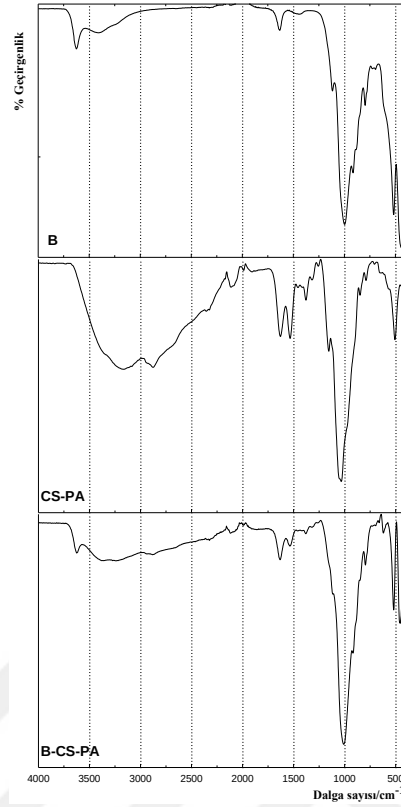


Şekil 3.24 B-CS-PA ATR-FTIR spektrumu

[3627 cm^{-1} oktahedral katyona bağlı yapısal OH grupları gerilme titreşimleri, 1638 cm^{-1} amit uçtaki C=O , 1540 cm^{-1} NH_3^+ , 1380 cm^{-1} P=O gerilmesi, $1120\text{-}1006\text{ cm}^{-1}$ tetrahedral kafesteki Si-O gerilme titreşimleri, 915 cm^{-1} Al-Al-OH bükülme titreşimi, 800 cm^{-1} (Al, Mg)-O-H gerilme titreşimleri, 625 cm^{-1} tabakalar arası Al-O, Si-O (R-O-Si, R=Al, Mg, Li) bağ titreşimleri, 525 cm^{-1} Al-O-Si bükülme titreşimi ve 457 cm^{-1} Si-O-Si bükülme titreşimi B-CS-BA yapısındaki karakteristik pikleri tanımlamaktadır (Syafalni ve ark., 2012); (Wang ve ark., 2005); (Devi ve Dutta, 2017) ve (El-Sherif ve El-Masry, 2011).]

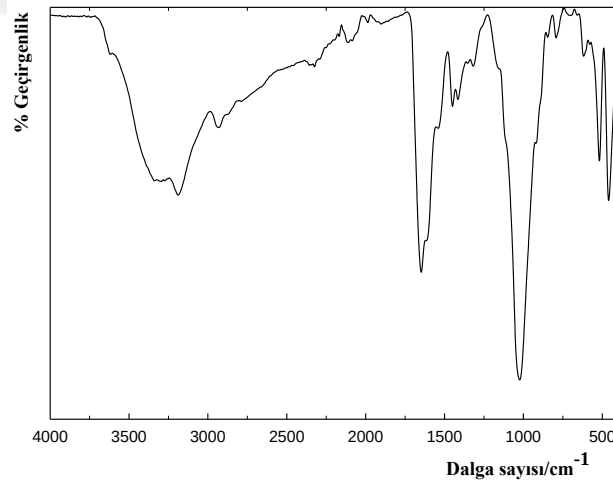
Bentonitteki karakteristik ATR-FTIR pikleri ve açıklamaları Şekil 3.23 içerisinde verilmiştir. Bentonitteki 457 cm^{-1} Si-O-Si bükülme titreşimi, 525 cm^{-1} Al-O-Si bükülme titreşimi, 625 cm^{-1} tabakalar arası Al-O, Si-O (R-O-Si; R=Al) bağ titreşimleri ve $1120\text{-}1006\text{ cm}^{-1}$ tetrahedral kafesteki Si-O gerilme titreşimleri Şekil 3.24'te de görülmektedir. Bu durum, B'nin B-CS-PA'nın kompozit yapısına olan katkısının bir kanıtıdır. CS-PA yapısında 1540 cm^{-1} 'deki NH_3^+ ($1500\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki amid pikleri; -NH_2 ve C=O) gerilme titreşimi B'nin B-CS-PA yapısının bir bileşeni olduğunun kanıtı olarak değerlendirilmiştir. PA ile ilişkili karakteristik fosfat titreşimleri (1100 cm^{-1} 'deki P=O gerilme ve $983\text{-}968\text{ cm}^{-1}$ P-OH bükülme) ise aynı bölgedeki piklere şiddet artırıcı katkılar olarak gözlenmiştir.

B-CS-PA ve bileşenlerinin ATR-FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 3.25'te sunulmuştur.



Şekil 3.25 B-CS-PA ve bileşenlerinin ATR-FTIR spektrumu

PAAm-B-CS-PA Spektrumu:

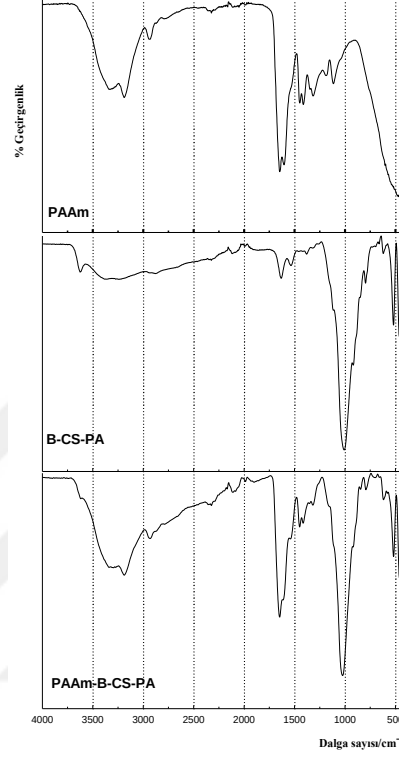


Şekil 3.26 PAAm-B-CS-PA ATR-FTIR spektrumu

[3360-3185 cm^{-1} piki $-\text{CONH}_2$ 'deki asimetrik ve simetrik N-H, 2941 cm^{-1} piki CH_2 gruplarındaki C-H, 1638 cm^{-1} piki amid uçlerdaki $-\text{C}=\text{O}$ gerilme, 1540 cm^{-1} piki NH_3^+ , 1455-1410 cm^{-1} piki $-\text{CH}_2$ bükülme titreşimleri PAAm ve CS ile ilgili, 1040 cm^{-1} piki tetrahedral kafesteki Si-O gerilme, 522 cm^{-1} piki Al-O-Si bükülme ve 462 cm^{-1} piki Si-O-Si bükülme titreşimleri ise B ile ilgili karakteristik piklerdir.]

Sonuç olarak; PAAm'da görülen 3360-3185 cm^{-1} aralığındaki $-\text{CONH}_2$ 'deki asimetrik ve simetrik N-H gerilme titreşimleri, CH_2 gruplarındaki C-H gerilme titreşimleri

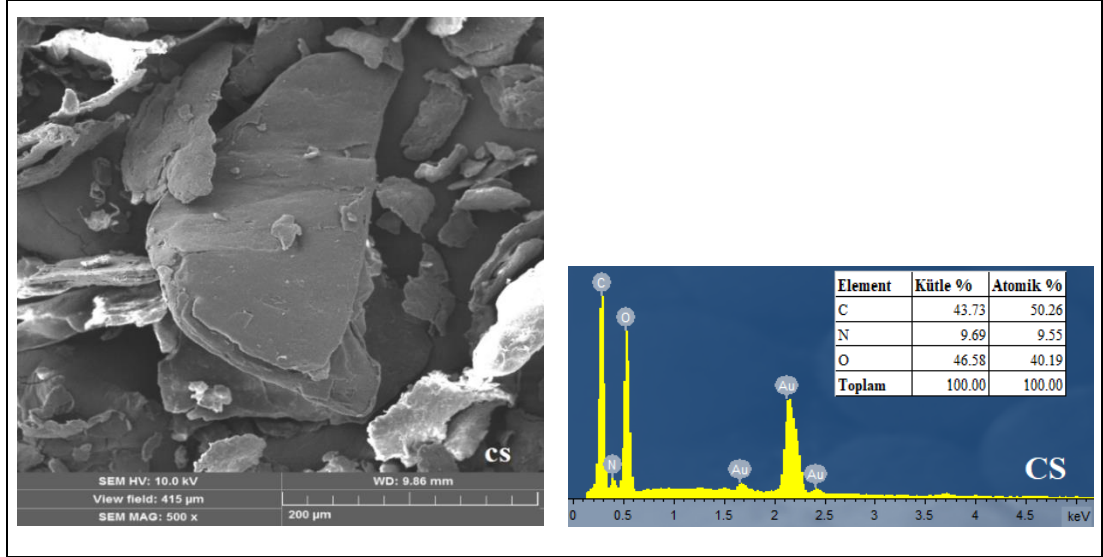
($\sim 2940\text{ cm}^{-1}$) ve $-\text{CH}_2$ bükülme titreşimi ($\sim 1455\text{ cm}^{-1}$), CS-PA yapısındaki $1500\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki amit pikleri ($-\text{NH}_2$ ve $\text{C}=\text{O}$) ve 522 cm^{-1} ve 462 cm^{-1} 'de görülen B karakteristik piklerinin PAAm-B-CS-PA'da da görülmesi kompozit oluşumuna bileşenlerinin katkıları ile ilgili kanıtlardır. Bu katkılar, Şekil 3.27'de bileşenlerle karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



Şekil 3.27 PAAm-B-CS-PA ve bileşenlerinin ATR-FTIR spektrumu

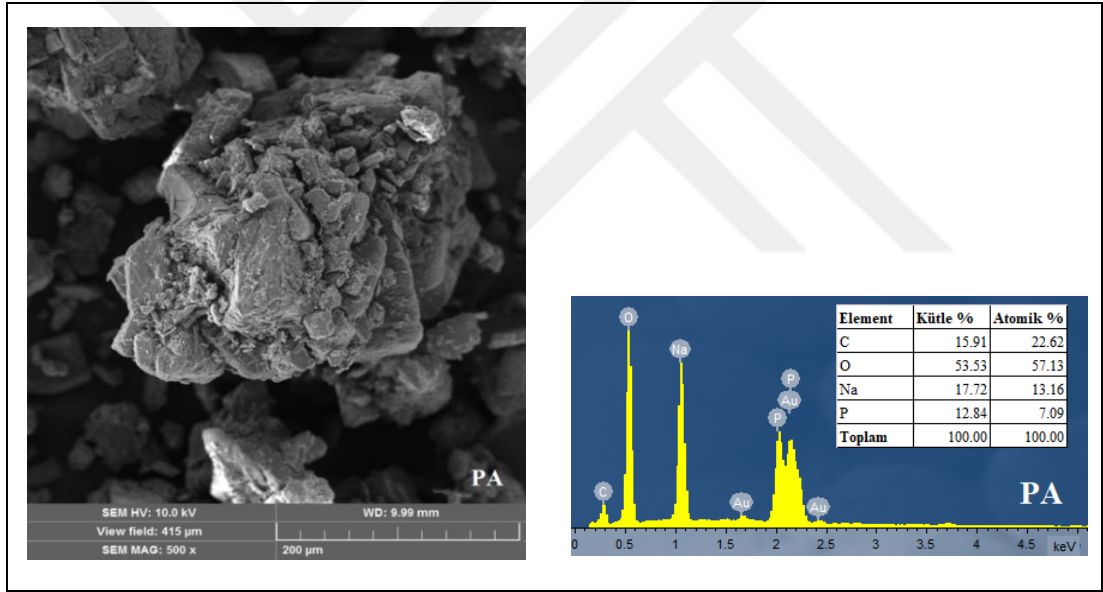
3.2.6 SEM görüntüleri ve EDX analizleri

Araştırmamız konusu kompozit ve bileşenlerine ait $500\times$ büyütülmüş SEM görüntüleri, yapılarında bulunduğu öngörülen elementlerin EDX spektrumları ve bu elementlerin kütle ve atomik yüzde bileşenlerini gösteren çizelgeler Şekil 3.28-39'da gösterilmiştir. Yapılara ait $10000\times$ büyütülmüş görüntüler EK-2'de sunulmuştur. Yapıların yüzey morfolojisi ile ilgili değerlendirmelerde; (Anand ve ark., 2018; Christova ve ark., 2019; Nwosu ve ark., 2018; Wang ve ark., 2019) tarafından yayınlanan eserlerden faydalanılmıştır. Uranyum içeren kompozitlerin SEM ve EDX sunumları bu yapıların adsorpsiyonunun gerçekleştiğinin yarı-nicel kanıtlarıdır.



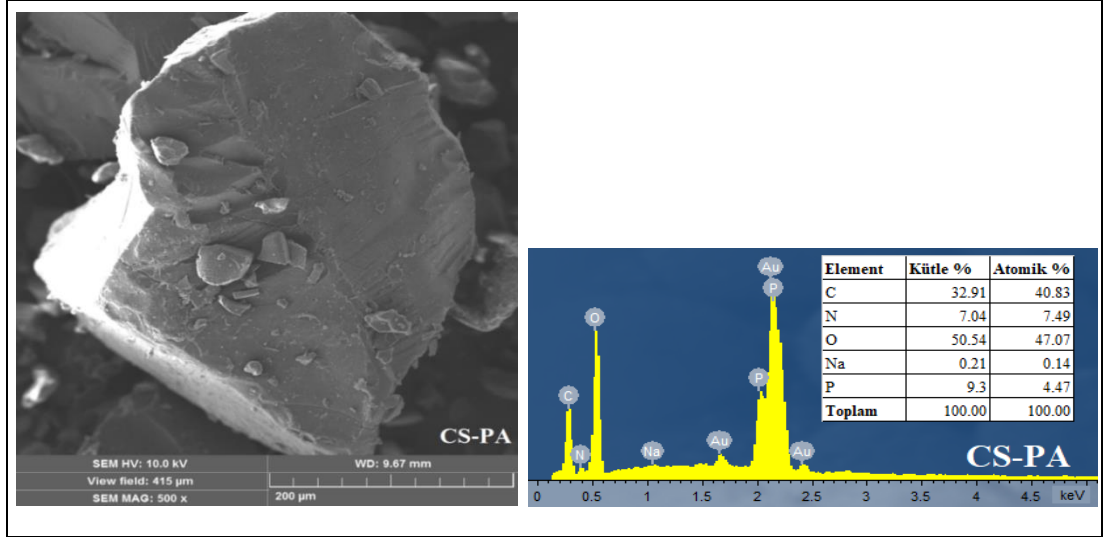
Şekil 3.28 CS'nin SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu

CS pürüzsüz ve tek faz homojen bir morfoloji sunmaktadır. C ve O kütlece toplam elementler bileşiminin %90'nını oluşturmaktadır.



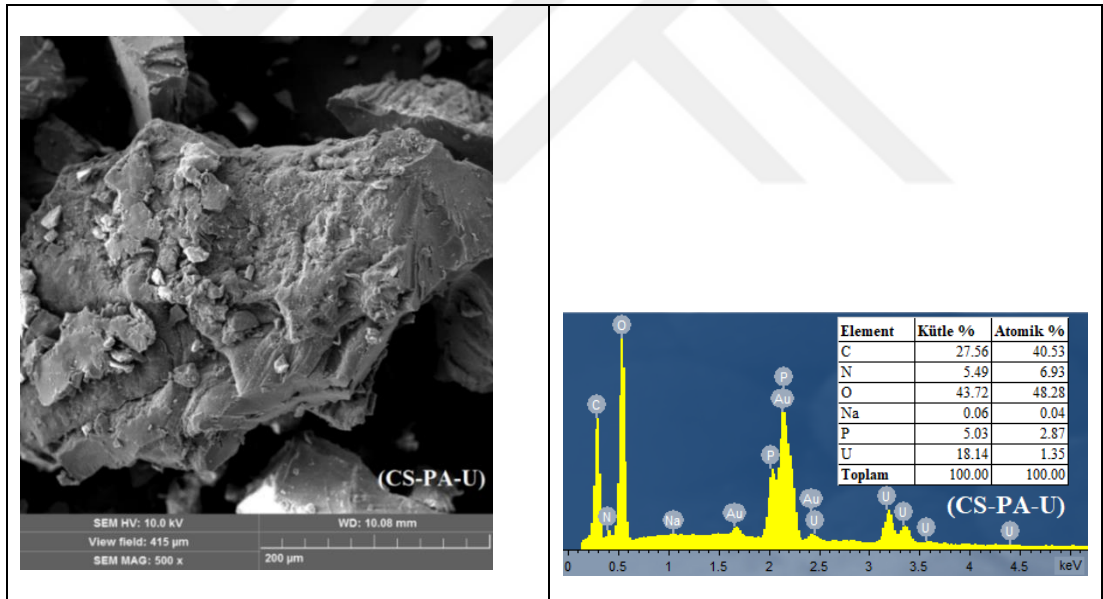
Şekil 3.29 PA'nın SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu

Bileşik, PA'nın Na tuzu olması nedeni ile kristalize olmuş bir yapıyı andırmaktadır. C, O ve P, PA yapısının temel elementleri olup bileşiğin kütlece >%80'lik bileşenidir.



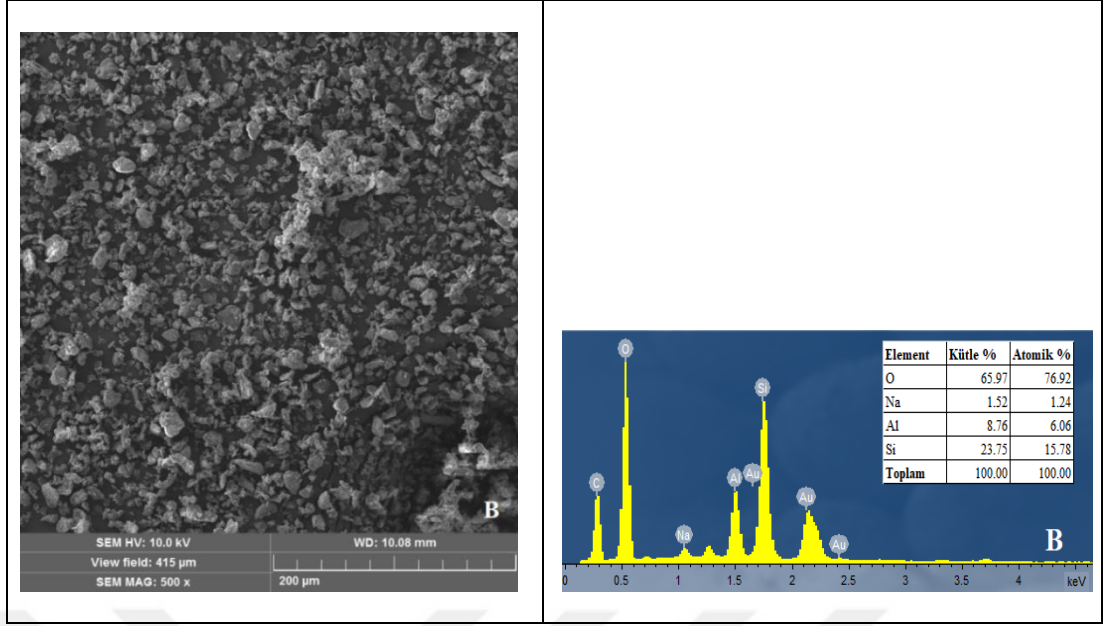
Şekil 3.30 CS-PA'nın SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu

Kompozit yapı homojen ve pürüzsüz doku görünümündedir. Na iyonları uzaklaşmış, homojen organik yapı oluşmuştur. N ve P varlığı CS ve PA'nın katılımıyla oluşan kompozit oluşumunun kanıtıdır.

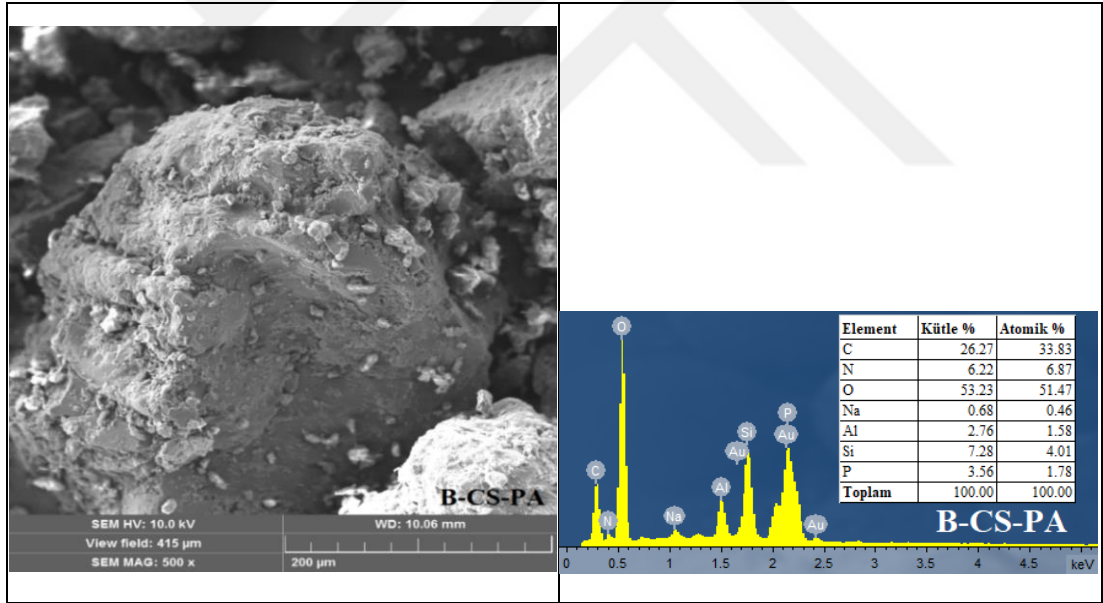


Şekil 3.31 CS-PA-U'nun SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu

Yapı morfolojisi CS-PA'dan adsorpsiyon süreci (çözelti, kurutma ve öğütme) nedenli farklılıklar göstermektedir. Elementler bileşiminde U varlığı adsorpsiyonla ilgili kanıttır. CS-PA'da görülen kütlece %7.0 N içeriği U adsorpsiyonu sonrası %5.5 olarak bulunmuştur. Bu durum U adsorpsiyonunun CS kökenli N üzerinden olduğunu güçlendiren bir kanıttır.

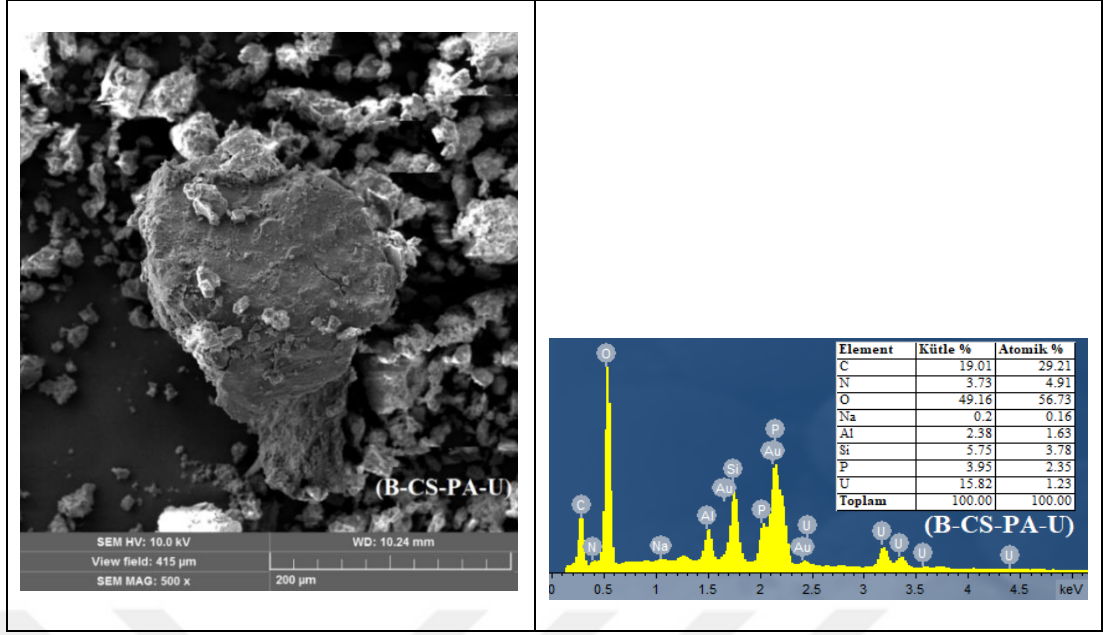


Şekil 3.32 B'nin SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu
 'B' tipik bir mineral yapı görünüm sunmakta olup elementler bileşimi aluminosilikat niteliğini kanıtlamaktadır. Kütlece Al/Si=0.37'dir.



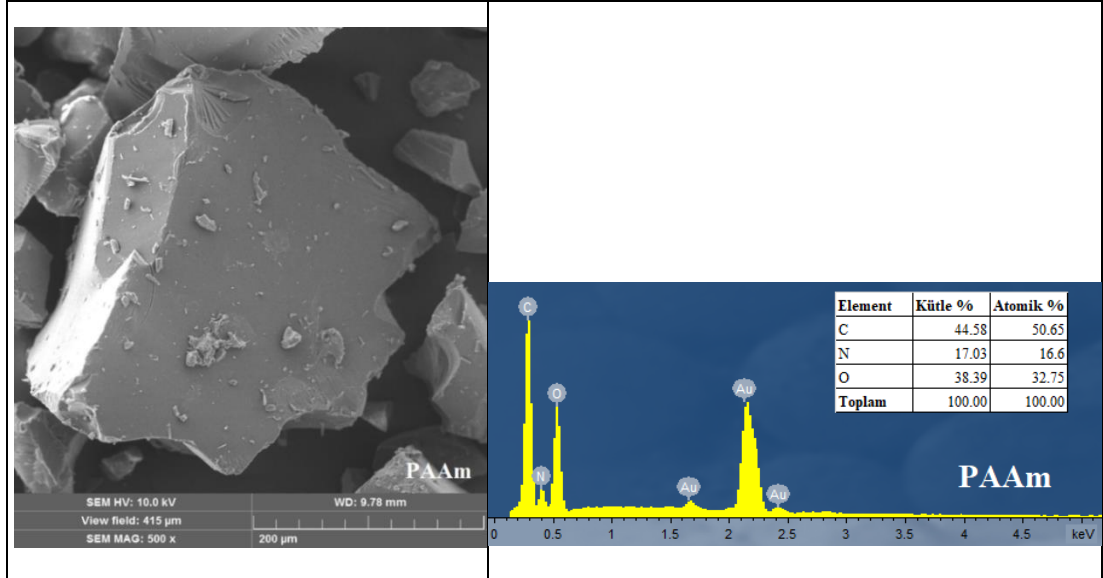
Şekil 3.33 B-CS-PA'nın SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu

B ve CS-PA'nın niteliklerini yansıtan görünüm, 2 fazlı heterojen bir katı yüzeyin resmidir. Yapıda bulunan B (Al ve Si) ve CS-PA kökenli elementler (C,N ve P) kompozit oluşumunun kanıtlarıdır. Kütlece Al/Si=0.38 oranının B'ninki ile aynılığı B'nin kompozit yapıya katılımının kanıtıdır. C/O=0.50 (CS-PA için 0.63) değeri kompozit yapısına B katılımı sonuca oluşan O zenginleşmesini göstermektedir.



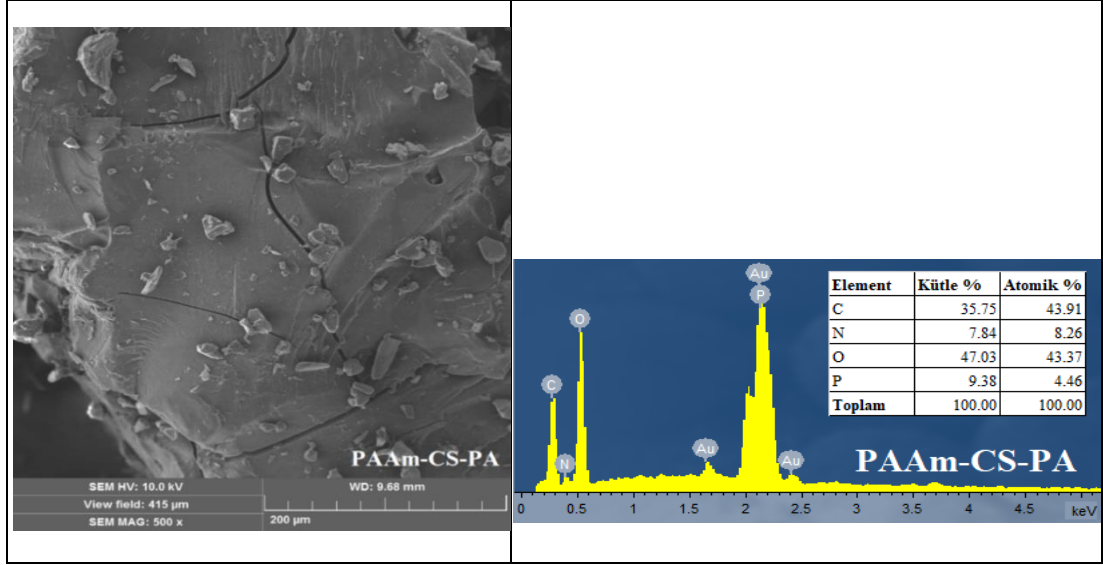
Şekil 3.34 B-CS-PA-U'nun SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu

Yapı morfolojisi B-CS-PA'dan adsorpsiyon süreci (çözelti, kurutma ve öğütme) nedenli farklılıklar göstermektedir. Elementler bileşiminde U varlığı bu kompozite U adsorpsiyonunun kanıtıdır. Kütlece Al/Si, B ve B-CS-PA ile uyumlu olarak 0.41 olarak hesaplanmış olup B açısından yapısal bir kararlılığın ölçüsü olabilir. CS-PA ile CS-PA-U içeriklerindeki %N değişimi, B-CS-PA ile B-CS-PA-U ilişkisinde de görülmektedir (%N içerikleri 6.2 ve 3.7). Bu değişim de U adsorpsiyonu ile CS-N arasında sistematik bir ilişkiyi işaret etmektedir.



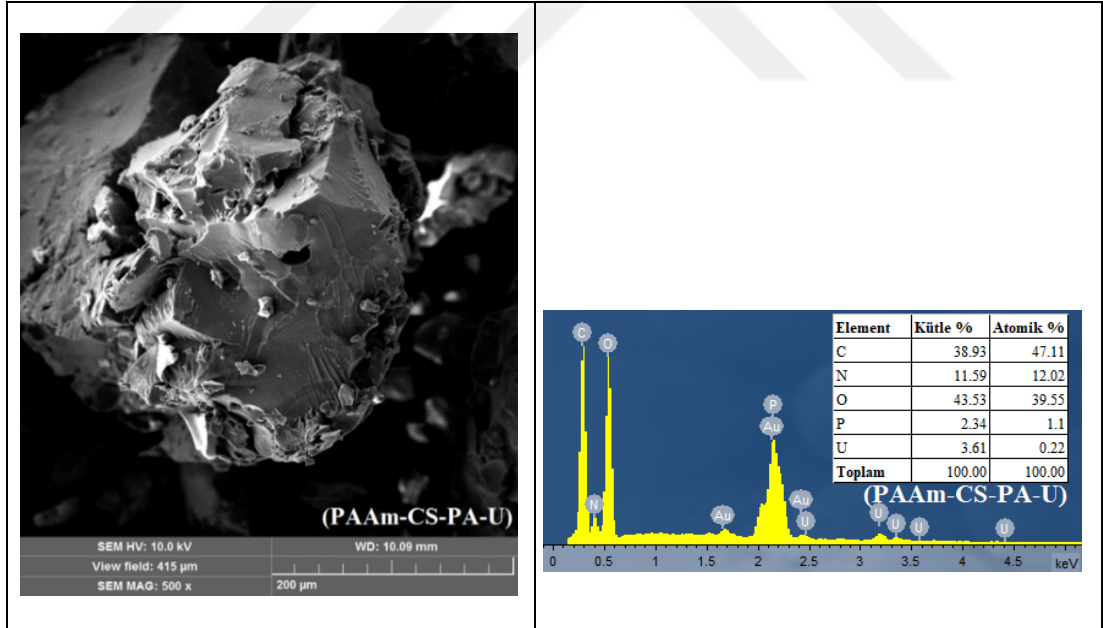
Şekil 3.35 PAAm'nin SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu

Dokusal yapı tipik bir amorf polimer görünümünü sunmaktadır. Elementer bileşim >%80'den fazla C ve O'dan olmak üzere analize göre %17 N içermektedir.



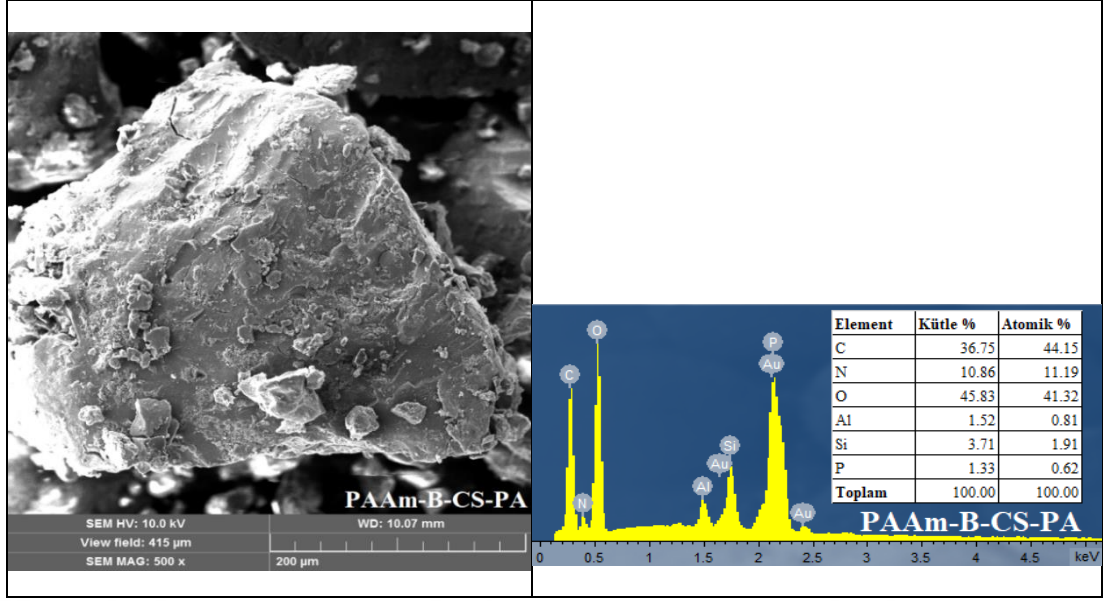
Şekil 3.36 PAAm-CS-PA'nın SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu

Yapısal morfoloji, ikisi de organik nitelikli PAAm ve CS-PA yapılarının doku uyumu nedeni ile homojen bir görürünüm sunmaktadır. Bileşimde yer alan P ve N iki bileşenin temsilci elementleridir. Kütlece $N/P=0.84$ olarak CS-PA için hesaplanan 0.76 değerinden büyük olması PAAm'in CS-PA'ya yapısal N katkısı olarak değerlendirilmiştir.



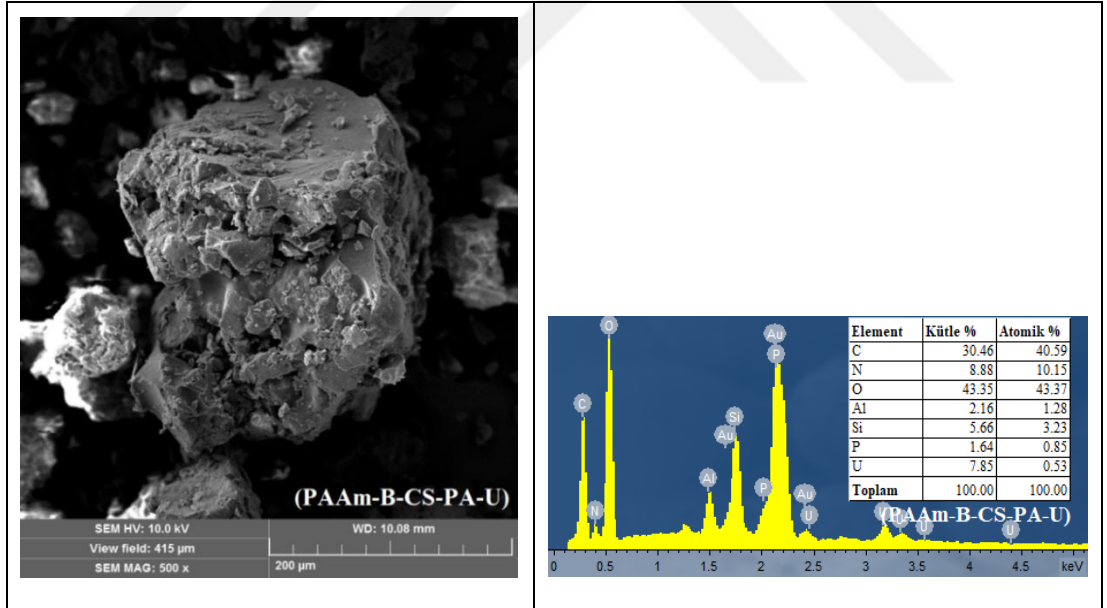
Şekil 3.37 PAAm-CS-PA-U'nın SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu

U adsorpsiyon sürecine rağmen homojen amorf yapısı değişmeyen bir morfoloji örneği oldu. Elementler bileşiminde U varlığı, U adsorpsiyonun kanıtıdır.



Şekil 3.38 PAAm-B-CS-PA'nın SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu

Kompozit morfolojisi biri organik amorf diğeri bu yapı içine dağılmış durumda inorganik 'B' içeren heterojen görünümü yansıtmaktadır. Bileşimde yer alan elementler kompozit bileşiminde yer alan bileşiklerle ilgili kanıtlardır. Kütleli Al/Si oranı 0.41 olarak diğeri B içerikli yapılarla aynıdır.

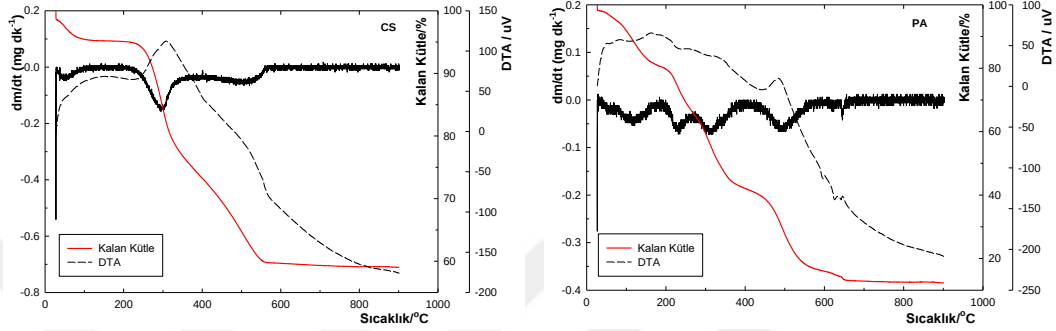


Şekil 3.39 PAAm-B-CS-PA-U'nun SEM görünümü ve üzerinde elementler bileşimini gösteren EDX spektrumu

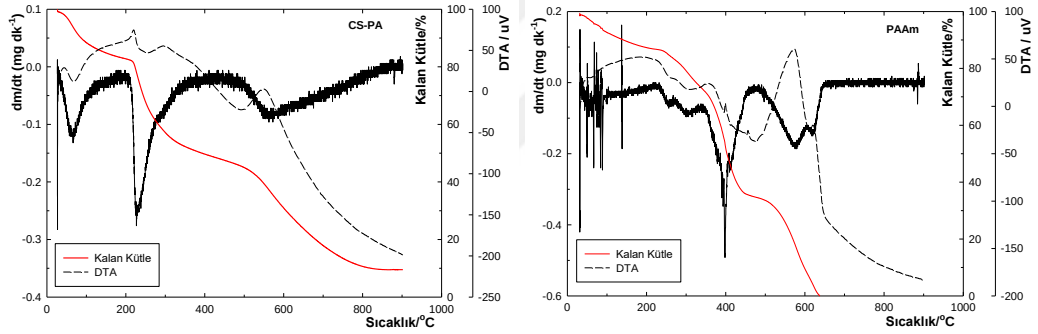
U adsorpsiyonu sürecindeki çözelti ile etkileşim, kurutma ve öğütülme etkileri yapı morfolojisiyle kanıtlanmaktadır. Bileşimde yer alan U adsorpsiyonun kanıtıdır. Kütlece Al/Si oranı (0.38) diğeri B içerikli yapıların Al ve Si açısından kararlılıklarını göstermektedir. PAAm içeren kompozitler ve U içeren halleri bileşimlerdeki N içerikleri arasında sistematik bir ilişki bulunamamıştır.

3.2.7 TG-DTG-DTA analizleri

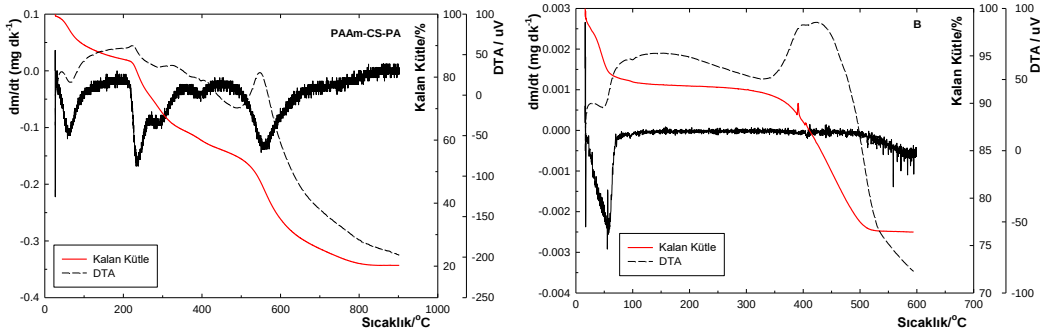
Kompozit materyaller ve bileşenlerine ait termogravimetri (TG), diferansiyel termogravimetri (DTG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) grafikleri Şekil 3.40-43'de sunulmuştur. Bunlardan türetilen sıcaklıkla % kütle kaybı değişimi ve maksimum kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklık değerleri ise Çizelge 3.6-7'de sunulmuştur.



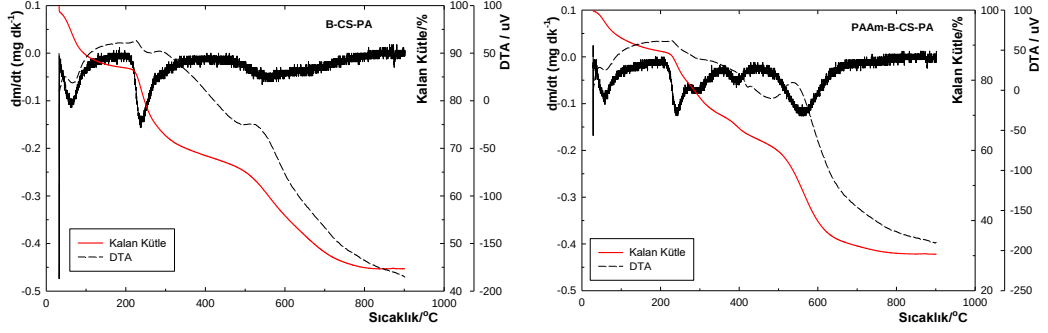
Şekil 3.40 CS ve PA için TG, DTG ve DTA grafikleri



Şekil 3.41 CS-PA ve PAAm için TG, DTG ve DTA grafikleri



Şekil 3.42 PAAm-CS-PA ve B için TG, DTG ve DTA grafikleri



Şekil 3.43 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA için TG, DTG ve DTA grafikleri

Çizelge 3.6 Kompozitler ve bileşenlerinin DTG spektrumlarında gözlenen % kütle kayıpları

	%Kütle kaybı				² Toplam%
CS	5.0 (25-200) ¹	21.7 (200-400)	13.6 (400-600) ³		40.3
PA	20.3 (25-200)	20.3 (200-300)	17.3 (300-400)	26.2 (400-600) ³	84.1
B	7.7 (25-100)	4.3 (100-400)	11.6 (400-600) ³		23.6
PAAm	12.7 (25-200)	8.2 (200-300)	45.5 (300-500)	33.6 (500-640) ³	100
CS-PA	17.2 (25-200)	33.1 (200-400)	18.8 (400-600)	21.4 (600-900)	90.5
PAAm-CS-PA	14.4 (25-200)	17.2 (200-300)	14.5 (300-500)	33.8 (500-900)	79.7
B-CS-PA	13.1 (25-200)	18.4(200-400)	12.7 (400-600)	11.1 (600-900)	55.3
PAAm-B-CS-PA	11.7 (25-200)	22 (200-400)	26.5 (400-600)	9.4 (600-900)	69.6

¹DTG % kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık aralığı/°C; ²25-900 °C sıcaklık aralığındaki toplam kütle kaybı; ³Daha fazla kütle kaybının gözlenmediği maksimum sıcaklıklar (600 ve 640 °C)

Çizelge 3.7 Kompozitler ve bileşenlerinin Çizelge 3.6’da verilen sıcaklık aralıklarında gözlenen maksimum kütle kayıpları ve yarı ömür sıcaklıkları

Materyal	t ₁ /°C	t ₂ /°C	t ₃ /°C	t ₄ /°C	¹ Toplam	² t _{1/2} /°C
CS	88	300	520	-	40.3	-
PA	116	232	315	495	84.1	334
B	56	-	556	-	23.6	-
PAAm	69	255	395	577	100	402
CS-PA	67	226	570	-	90.5	392
PAAm-CS-PA	59	236	401	560	79.7	533
B-CS-PA	61	236	543	785	55.3	672
PAAm-B-CS-PA	59	241	393	560	69.6	555

¹Toplam % kütle kaybı (25-900 °C), ²Yarı ömür sıcaklığı

Yukarıdaki TG ve DTG grafikleri ve çizelgelerdeki sonuçlar ile DTA grafiklerinden elde edilen sonuçlar kaynakçalardaki bilgiler kapsamında değerlendirilerek aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

1. CS ile ilgili olarak toplamı %40.3 olan maksimum kütle kayıplarının görüldüğü 3 sıcaklık aralığı görülmüştür; %5.0 kütle kaybının gözlemlendiği 25-200 °C (Pik

maks=88 °C), %21.7 kütle kaybının gözleendiği 200-400 °C (Pik maks=300 °C) ve %13.6 kütle kaybının gözleendiği 400-600 °C (Pik maks=520 °C). Bunlardan 25-200 °C aralığı kitosana adsorplanmış suyun buharlaşmasını, 200-400 °C aralığı kitosana ait ana bozunma (DTA grafiğinde 309 °C’de gözlenen ekzotermik pik) sıcaklık aralığı olup kitosan zincirlerinin depolimerizasyonu ve dehidrasyonu nedenli kayıplarını ve 400-600 °C aralığı ise uçucu parçalanma ürünlerinin oluşmasını ifade etmektedir (Yamaguchi ve ark., 2001; Kumar ve ark., 2020; Liu ve ark., 2015; Zawadzki ve Kaczmarek, 2010; Rogina ve ark., 2013).

2. PA ile ilgili olarak toplamı %84.1 olan maksimum kütle kayıplarının görüldüğü 4 sıcaklık aralığı gözlenmiştir; %20.3 kütle kaybının gözleendiği 25-200 °C (Pik maks=116 °C), %20.3 kütle kaybının gözleendiği 200-300 °C (Pik maks=232 °C), %17.3 kütle kaybının gözleendiği 300-400 °C (Pik maks=315 °C) ve %26.2 kütle kaybının gözleendiği 400-600 °C (Pik maks=495 °C). Bulunan değerler Daneluti ve Matos (2013) tarafından belirtilen açıklamalar doğrultusunda yorumlandığında; PA önce nem içeriğini kaybetmekte (DTA grafiğinde 126 °C’de gözlenen endotermik pik) ve 150-200 °C civarında karbonizasyon oluşmaya başlamaktadır, bu sıcaklıklar sonrasında (200-400 °C) karbonizasyon ve asitteki OH gruplarının bozunmaları (DTA grafiğinde 335 °C’de gözlenen ekzotermik pik) nedenli kütle kayıpları sürmekte ve süreç 400-900 °C aralığında PA’daki fitat (phytate) gruplarının bozunması (DTA grafiğinde 485 °C’de gözlenen ekzotermik pik) ve önceki aşamalarda oluşan karbonizasyon ürünlerinin uzaklaşması ile sonuçlanmaktadır. PA için $t_{1/2}$ sıcaklığı 334 °C’dir.
3. CS-PA ile ilgili olarak toplamı %90.5 olan maksimum kütle kayıplarının görüldüğü 4 sıcaklık aralığı; %17.2 kütle kaybının gözleendiği 25-200 °C (Pik maks=67 °C), %33.1 kütle kaybının gözleendiği 200-400 °C (Pik maks=226 °C), %18.8 kütle kaybının gözleendiği 400-600 °C (Pik maks=570 °C) ve %21.4 kütle kaybının gözleendiği 600-900 °C (Pik maks=880 °C). CS-PA için yarı ömür sıcaklığı 392 °C olarak gözlenmiştir. CS-PA’da 25-200 °C aralığındaki kütle kaybı yapıdaki nem kaybı (DTA grafiğinde 67 °C’de gözlenen endotermik pik) ve 200-400 °C aralığında da süren yüzde büyüklük açısından çoğunluğu PA kaynaklı karbonizasyon, yapıdaki -OH gruplarının bozunması,

CS kaynaklı depolimerizasyon ve dehidrasyonu ile açıklanabilir (DTA grafiğinde 220 °C’de gözlenen ekzotermik pik). 400 °C üzerindeki sıcaklıklardaki kütle kayıpları CS kaynaklı uçucu parçalanma ürünlerinin ayrılması, PA kaynaklı fitat bozunmaları ve karbonizasyon ürünlerinin uzaklaşması olarak açıklanabilir (DTA grafiğinde 552 °C’de gözlenen ekzotermik pik). CS-PA’nın %18.8 kütle kaybına uğradığı 400-600 °C sıcaklık aralığında maksimum kütle kaybının gözleendiği karakteristik pik sıcaklığının bileşenlerinden (CS için 315 °C ve PA için 520 °C) farklı olarak 570 °C’ye çıkması ve CS-PA’nın yarı ömür sıcaklığının 392 °C olarak PA’nın yarı ömür sıcaklığı olan 334 °C’den daha yüksek olması CS-PA yapısının bileşenlerinden daha kararlı olduğuna kanıtlar olarak değerlendirilebilir.

4. PAAm ile ilgili toplamı %100 olan maksimum kütle kayıplarının görüldüğü 4 sıcaklık aralığı; %12.7 kütle kaybının gözleendiği 25-200 °C (Pik maks=69 °C), %8.2 kütle kaybının gözleendiği 200-300 °C (Pik maks=255 °C), %45.5 kütle kaybının gözleendiği 300-500 °C (Pik maks=395 °C) ve %33.6 kütle kaybının gözleendiği 500-640 °C (Pik maks=577 °C). PAAm için yarı ömür sıcaklığı 402 °C olarak gözlenmiştir. PAAm ile ilgili ısıl bozunma araştırmalarına göre ilk kütle kayıpları su kaybı, ikinci bozunma aralığındaki kayıplar PAAm’nin bozunmasıyla (DTA grafiğinde 252 °C’de gözlenen endotermik pik) oluşan amonyak çıkışı, üçüncü aralıktaki kayıplar yapıda kalan amid grupları ve halkasal amid yapılarının sıvılaşması (kondenzasyonu) sonucu oluşan kompleks bozunma süreci (DTA grafiğinde 400 °C’de gözlenen ekzotermik pik), daha yüksek sıcaklıklardaki kayıplar ise glutaramid ve benzeri düşük mol kütleli bileşiklerin oluşumuna bağlı yapısal dönüşümler (DTA grafiğinde 574 °C’de gözlenen ekzotermik pik) ile ilgilidir (Van Dyke ve Kasperski, 1993; Shi, 2000; Xiao ve ark., 2002; Nair ve ark., 2005; Baybaş, 2009).
5. PAAm-CS-PA ile ilgili grafik ve çizelge değerleri toplamı %79.7 olan maksimum kütle kayıplarının görüldüğü 4 sıcaklık aralığını göstermektedir. Bunlar %14.4 kütle kaybının gözleendiği 25-200 °C (Pik maks=59 °C), %17.2 kütle kaybının gözleendiği 200-300 °C (Pik maks=236 °C), %14.5 kütle kaybının gözleendiği 300-500 °C (Pik maks=401 °C) ve %33.8 kütle kaybının gözleendiği 500-900 °C (Pik maks=560 °C). PAAm-CS-PA için yarı ömür sıcaklığı 533 °C olarak gözlenmiştir. Bulunan bu değerler PAAm-CS-PA’nın

bileşenleri için yapılan açıklamalarla birlikte değerlendirildiğinde 25-200 °C aralığındaki kütle kaybı fiziksel olarak adsorbe edilmiş suyun uzaklaşması ve karbonizasyonu içerirken, 200-300 °C aralığındaki kayıplar PAAm bozunması kaynaklı amonyak çıkışı, CS zinciri depolimerizasyonu sonucu dehidrasyonu, PA kaynaklı karbonizasyon ve asitteki OH gruplarının bozunmalarını kapsamaktadır. 300-500 °C aralığındaki kütle kayıpları, PAAm kaynaklı amid yapıların kondenzasyonu, 500-900 °C aralığındaki kütle kayıpları ise PA kaynaklı fitat bozunması, PAAm kaynaklı glutaramid ve benzeri düşük mol kütleli bileşiklerin ayrılması ile ilişkili kayıplar olarak açıklanabilir. PAAm-CS-PA için bulunan yarı ömür sıcaklığının (533 °C) kompozit bileşenleri için gözlenen değerlerden (PAAm için 402 °C ve CS-PA için 392 °C) daha yüksek olması ve 25-900 °C aralığındaki toplam kütle kaybının %79.7 olarak bileşenlerinininkinden (PAAm %100, CS-PA %90.5) daha düşük oranda gözlenmesi PAAm-CS-PA'nın ısı kararlılığı ile ilgili kanıtlar sunmaktadır.

6. B değerleri toplamı %23.6 olan maksimum kütle kayıplarının görüldüğü 3 sıcaklık aralığını göstermektedir; %7.7 kütle kaybının gözlemlendiği 25-100 °C (Pik maks=56 °C), %4.3 kütle kaybının gözlemlendiği 100-400 °C ve %11.6 kütle kaybının gözlemlendiği 400-600 °C (Pik maks=556 °C). Bulunan sonuçlar; sırasıyla mineral yapısına fiziksel olarak adsorbe edilmiş suyun desorpsiyonu, tabakalar arasındaki suyun uzaklaşması ve yapısal –OH gruplarındaki bozunmalar (DTA grafiğinde 69-117-360-537°C'de gözlenen endotermik pikler) sonucu görülen kütle kayıpları ile ilgilidir (Önal ve Sarıkaya, 2007; Zhirong ve ark., 2011).
7. B-CS-PA ile ilgili grafik ve çizelge değerleri toplamı %55.3 olan maksimum kütle kayıplarının görüldüğü 4 sıcaklık aralığını göstermektedir. Bunlar %13.1 kütle kaybının gözlemlendiği 25-200 °C (Pik maks=61 °C), %18.4 kütle kaybının gözlemlendiği 200-400 °C (Pik maks=236 °C), %12.7 kütle kaybının gözlemlendiği 400-600 °C (Pik maks=543 °C) ve %11.1 kütle kaybının gözlemlendiği 600-900 °C (Pik maks=785 °C). B-CS-PA'da görülen kütle kayıpları, ayrıntıları yukarıda tartışılan B ve CS-PA bileşenlerinin ısı bozunma özellikleri ile ilişkilidir (DTA grafiklerindeki CS-PA kaynaklı yaklaşık 220 ve 300 °C'de gözlenen ekzotermik pikler ve 495 °C'deki endotermik pik). B'nin çok yüksek

sıcaklıklara kadar kararlı olması nedeniyle, yapısındaki CS-PA'nın yarılanması ömrü ile ilgili yanıtıcı bilgi sağlamasına rağmen B-CS-PA için yarı ömür sıcaklığı 672 °C olarak gözlenmiştir.

8. PAAm-B-CS-PA ile ilgili grafik ve çizelge değerleri toplamı %69.6 olan maksimum kütle kayıplarının görüldüğü 4 sıcaklık aralığını göstermektedir. Bunlar %11.7 kütle kaybının gözleendiği 25-200 °C (Pik maks=59 °C), %22.0 kütle kaybının gözleendiği 200-400 °C (Pik maks=241 °C), %26.5 kütle kaybının gözleendiği 400-600 °C (Pik maks=393 °C) ve %9.4 kütle kaybının gözleendiği 600-900 °C (Pik maks=560 °C). 25-200 °C aralığı fiziksel tutunmuş su kaybı ve PA'nın karbonizasyonuna bağlı kayıpları içerirken 200-400 °C aralığındaki kayıplar PAAm bozunması kaynaklı amonyak çıkışıyla ilişkilidir. 400-900 °C aralığındaki kütle kayıpları; yukarıda tartışılan PAAm kaynaklı kondenzasyon bozunmalar, CS kaynaklı uçucu ürünlere parçalanmalar, PA kaynaklı fitat bozunmaları ve karbonizasyon ürünlerinin uzaklaşması sonucu oluşan kayıplar olarak açıklanabilir.

PAAm'nin DTA grafiğinde 250-500 °C aralığındaki karakteristik piklerin (yaklaşık 252-305 °C'deki endotermik pikler ve 400-455 °C'deki ekzotermik pikler) PAAm-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA kompozitlerinde önemli değişikliklere uğraması, CS-PA ve B-CS-PA ile PAAm arasındaki etkileşimlerin kanıtı olarak değerlendirilmiştir.

3.2.8 XRD analizleri

Sentezlenen kompozit yapıların yapısal karakterizasyonu için X-ışını kırınım (XRD) analizi kullanılmıştır. XRD spektrumlarının analizlerinde kristal boyutları Debye-Scherer denklemi, tabakalar arası uzaklık ise Bragg denklemi ile hesaplanmıştır.

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{(FWHM)_{hkl} \cos \theta} \quad \text{Debye-Scherer Denklemi}$$

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

Denklemlerde;

D: ‘hkl’ Miller indisleri ile tanımlı düzlem için kristal boyutu,

λ : Kullanılan X-ışını demetinin dalga boyu (nm),

θ : Yansıma açısı (°),

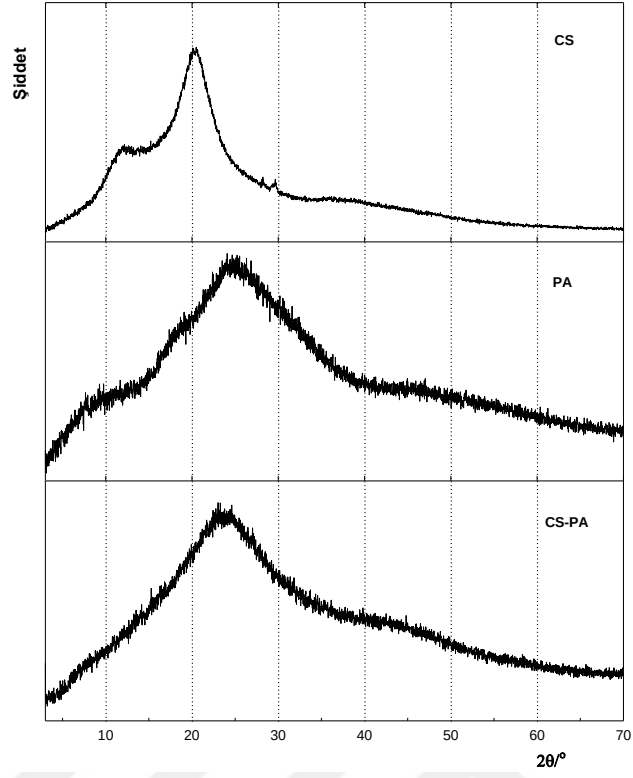
FWHM (full width at half maximum): Yansıma pikine ait pik yarı yüksekliği ‘Radian (Rad)’ olarak genişliği,

d_{hkl} : ‘hkl’ Miller indisleri ile tanımlı düzlemler arası açıklığı tanımlanmaktadır.

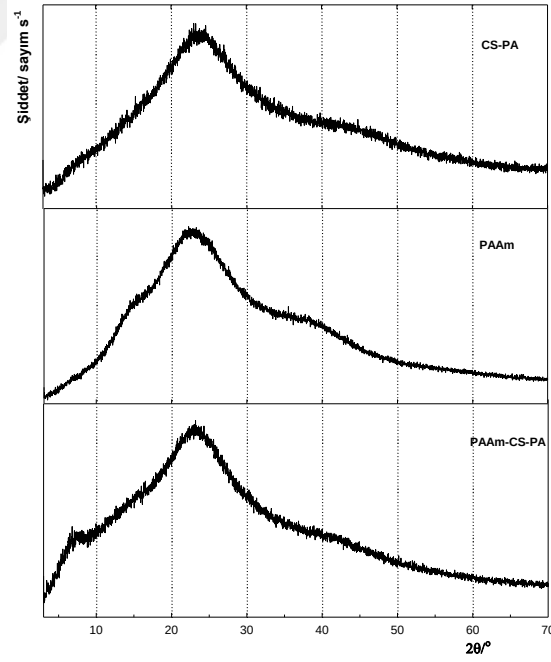
CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA yapıları ile bileşenlerinin (CS, PA, PAAm ve B) $2\theta=2-70^\circ$ aralığındaki XRD spektrumları her bir kompozit için kendi bileşenleri ile karşılaştırılmış, spektrumlarda görülen tüm yansıma açıları için kristal ortalama boyutları (D_{hkl}) ve tabakalar arası uzaklıklar (d_{hkl}) hesaplanmıştır.

CS-PA XRD spektrumu ile bileşenlerinin (CS ve PA) spektrumları kıyaslandığında (Şekil 3.44), CS spektrumundaki $2\theta=12.20^\circ$ ve 20.6° ’de gözlenen pikler yarı kristal özellik gösteren CS’nin (020) ve (110) düzlem yansımalarını tanımlamaktadır (Li ve ark., 2016; Ma ve ark., 2018). PA spektrumu, bu yapının tamamen amorf nitelikli olduğunu göstermektedir. CS-PA spektrumunda CS ile ilgili piklerin görülmemesi, CS ve PA’nın kendi özelliklerinden farklı yeni bir yapı oluşturduğunu kanıtlamaktadır (Zhang ve ark., 2014).

CS-PA’nın PAAm içerisine tutuklanmasıyla oluşan PAAm-CS-PA kompozitinin de bileşenleri ile kıyaslandığı spektrumlarda görüldüğü gibi (Şekil 3.45) amorf özelliktedir.



Şekil 3.44 CS, PA ve CS-PA'nın XRD spektrumları

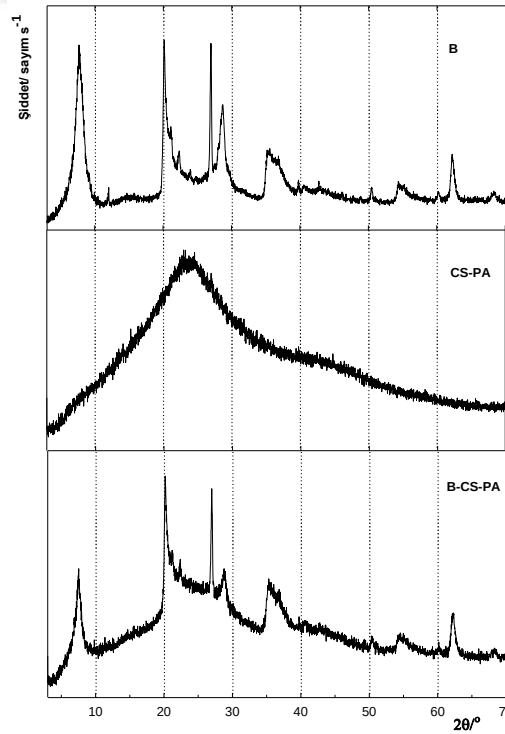


Şekil 3.45 CS-PA, PAAm ve PAAm-CS-PA'nın XRD spektrumları

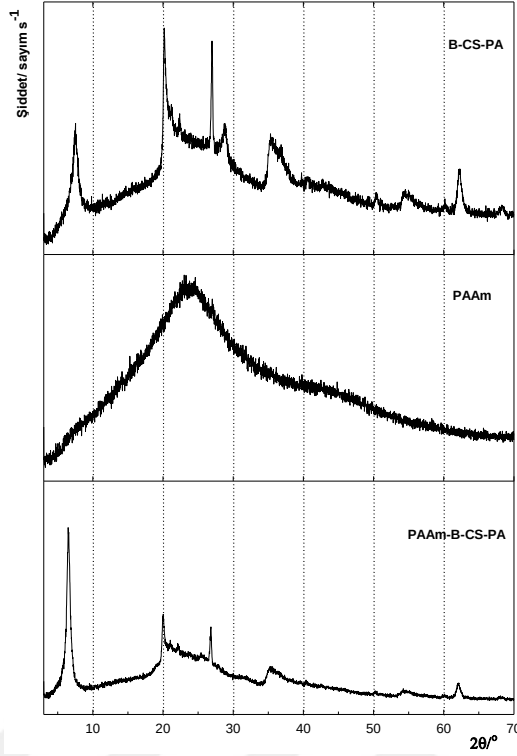
Yapısında bentonit içeren kompozitlere ait spektrumlar CS-PA ve PAAm-CS-PA spektrumları ile kıyaslandığında; bu yapılara katılan B, kendisine özgü XRD deseninin

(pattern) spektrumlarında ortaya çıkışıyla izlenebilmektedir (Şekil 3.46). Karakteristik yansıma düzlemleri için hesaplanan kristal boyutları ve tabakalar arası uzaklıklar yardımıyla B'nin hidrojel polimer ve poli-elektrolit kompleks içerisindeki dağılımı ile ilgili bilgiler edinilebilmektedir. Şekil 3.46, B ve CS-PA'nın oluşturdukları kompozite bireysel katkısını göstermektedir; CS-PA yapıya amorf özellik katarken, B bu amorf yapı içine homojen bir şekilde dağılmış olarak katkıda bulunmaktadır. Çizelge 3.8'de görüldüğü gibi B'nin kristal örgüsü bu dağılımda genel olarak değişmemektedir. Saf B ve B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA yapısında yer alan 'B' için hesaplanan kristal boyutları ve tabakalar arası uzaklık ortalamaları (B'deki 13 pik için $D=6.67\pm6.70$ ve $d=0.34\pm0.27$ nm ve her iki yapıda da ortak 7 pik için $D=9.13\pm8.38$ nm ve $d=0.40\pm0.34$ nm, B-CS-PA için 4.77 ± 3.81 ve 0.40 ± 0.35) istatistiksel olarak bir fark göstermemiştir ($p<0.05$; iki ortalama arasındaki farkın anlamlılık testi).

Benzer özellikler B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA kompozitlerinde de görülmüş ve hesaplanan ortalamalar (her iki yapıda da bulunan 7 pik için $D=7.03\pm5.29$ nm ve $d=0.45\pm0.42$ nm) arasındaki fark istatistiksel olarak anlamsız bulunmuştur ($p<0.05$; iki ortalama arasındaki farkın anlamlılık testi). Yani, B'nin PAAm-B-CS-PA içindeki dağılımı homojen ve B yapısının kristal örgüsü değişmemiştir.



Şekil 3.46 B, CS-PA ve B-CS-PA'nın XRD spektrumları



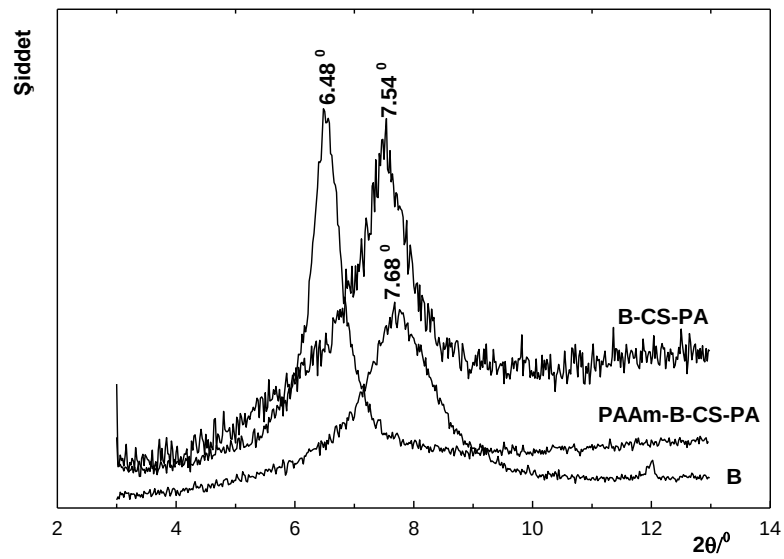
Şekil 3.47 B-CS-PA, PAAm ve PAAm-B-CS-PA'nın XRD spektrumları

Bentonit (montmorilonit) 2:1 tabakalı olup bu oran iki tetrahedral (silika) tabakası arasında bir oktahedral tabakası olan birim hücreyi temsil eder (TOT). B'nin d_{001} düzlem yansımaları TOT'lar arası uzaklığın bir ölçüsüdür. Bu çalışmada kullanılan saf bentonit için d_{001} yansıması $2\theta=7.68^\circ$ olarak ölçülmüştür. Bu değer önceki çalışmalarda ölçülen büyüklüklerle uyumludur (Modak ve ark., 2013, Bensalem ve ark. 2017). Bu $2\theta=7.68^\circ$ yansıması, B-CS-PA'da $2\theta=7.54^\circ$ ve PAA-B-CS-PA'da $2\theta=6.48^\circ$ olarak ölçülmüştür (Şekil 3.47-48). Bu durum B yapısına CS-PA ve B-CS-PA yapısına PAAm katılmasının tabakalar arası uzaklığı açtığı ve bu açılımda PAAm'in katkısının daha büyük olduğunu göstermektedir (d_{001} ; B için 1.15 nm, B-CS-PA için 1.17 nm ve PAAm-B-CS-PA için 1.36 nm). Elde edilen bu sonuçlar B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA yapılarının nano kompozit olduğunu kanıtlamaktadır (Alexandre ve Dubois, 2000, Liu ve ark., 2015).

Çizelge 3.8 B, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA'nın XRD spektrumlarında gözlenen karakteristik yansıma açıları ve bunlarla hesaplanan kristal boyutları ve tabakalar arası uzaklıklar

Materyal	$2\theta_{hkl}/^\circ$	$FWHM/^\circ$	D_{hkl}/nm	d_{hkl}/nm
B	*7.68	1.34	5.92	1.15
	*20.12	0.74	10.91	0.44
	21.10	1.00	8.08	0.42
	22.32	2.42	3.34	0.40
	*26.96	0.31	26.46	0.33
	*28.68	1.36	6.00	0.31
	*35.56	3.24	2.57	0.25
	39.76	2.74	3.08	0.23
	42.74	5.17	1.65	0.21
	50.44	3.14	2.80	0.18
	*54.34	4.95	1.80	0.17
	*62.20	0.90	10.27	0.15
	68.30	2.50	3.84	0.14
ORT$\pm$SS (n=13)			6.67$\pm$6.70	0.34$\pm$0.27
*ORT$\pm$SS (n=7)			9.13$\pm$8.38	0.40$\pm$0.34
B-CS-PA	7.54	1.22	6.50	1.17
	20.18	1.99	4.04	0.44
	26.98	0.71	11.48	0.33
	28.82	4.94	1.66	0.30
	35.32	5.81	1.43	0.25
	54.54	7.16	1.25	0.16
	62.32	1.31	7.06	0.15
ORT$\pm$SS			4.77$\pm$3.81	0.40$\pm$0.35
PAAm-B-CS-PA	6.48	0.58	13.75	1.36
	20.02	0.95	8.51	0.44
	21.04	3.90	2.07	0.42
	26.84	2.51	3.25	0.33
	35.26	4.16	2.00	0.25
	54.24	1.69	5.28	0.17
	62.12	0.65	14.33	0.15
ORT$\pm$SS			7.03$\pm$5.29	0.45$\pm$0.42

*B, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA'da gözlenen ortak açılar



Şekil 3.48 Saf B ve B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA yapılarındaki B için ölçülen d_{001} yansımaları

3.2.9 XPS analizleri

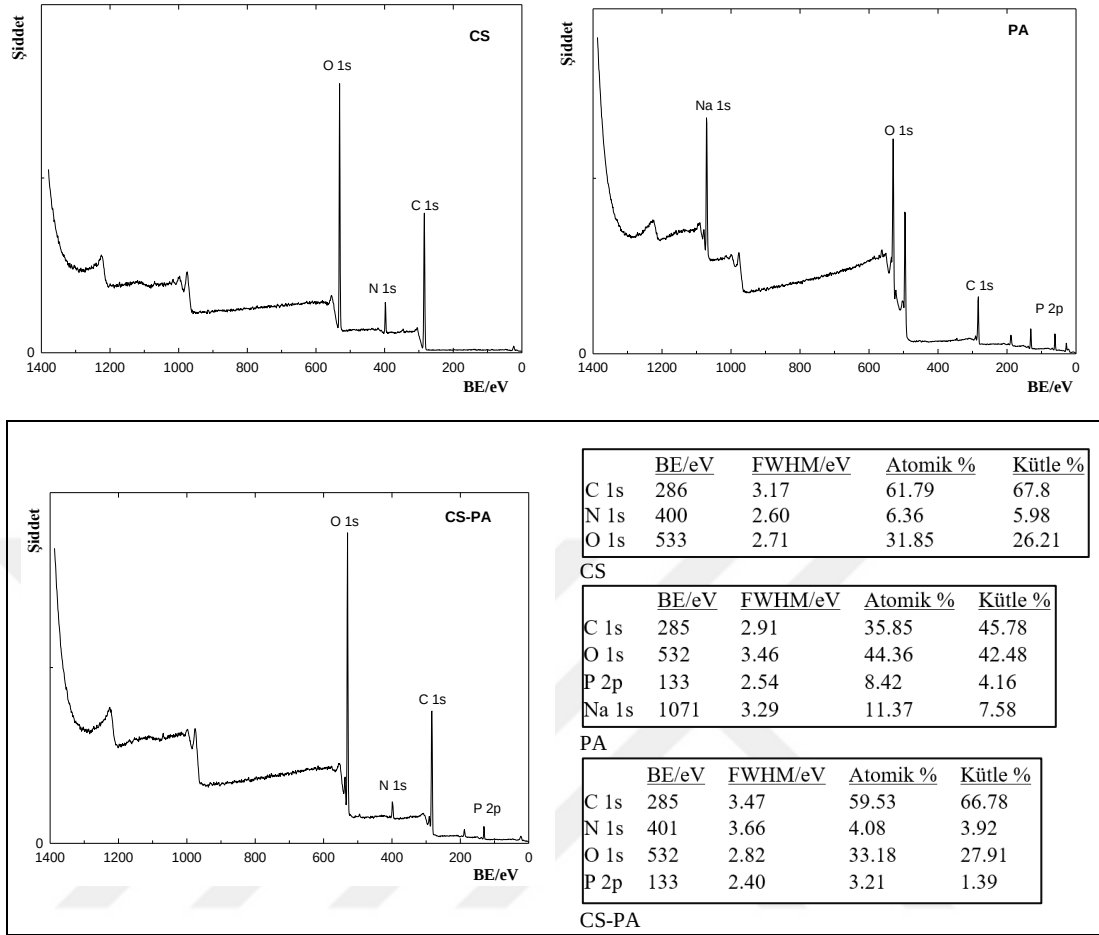
XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), cihaz geliştirme (instrumentation) alanındaki son gelişmelerle birlikte karmaşık yapılara sahip olabilen organik veya inorganik bileşiklerin kimyasal bileşimi ilgili bilgi sağlayan bir spektroskopi yöntemidir (Fairley ve ark., 2021). XPS, katı bir yüzey üzerindeki elementlerin ölçülmesinde (yüzey derişimi) kullanılan en basit yöntem olarak belirtilir; korozyon ve oksidasyondan, kataliz ve mikrolektronik alanlarına kanıtlanmış uygulamaları vardır. XPS'in AES (Auger electron spectroscopy) yöntemine göre en başat avantajı saptanan türün kimyasal durumu hakkında ayrıntılı ve etkin bilgi sağlamasıdır. Elde edilen piklerin keskin ve yüksek çözünürlüklü olması ve bu nedenle de pik alanlarının ölçülmesinin kolaylığı, XPS'in AES'e baskın diğer üstünlükleridir (Seah ve ark., 2001).

XPS ile nicel analiz görelî olarak kolay görünmesine karşın her farklı model cihaz kendine özel bir veri tabanı gerektirmekte ve bu verilerin bir başka model cihazda aktarılabilmesi/doğrulanması mümkün olamamaktadır. Veri karşılaştırma testleri yalnızca $Z < 18$ olan elementlerin 1s sonuçlarıyla mümkün olabilmektedir. Sonuç olarak XPS ile miktar tayinleri (karşılaştırmaları) aynı bir kimyasal bileşime sahip örnekler için uygulama alanı bulabilmektedir (Seah ve ark., 2001). Bu araştırma kapsamında yer alan kompozitler ve bileşenlerinin elementler yüzde bileşimi XPS genel yüzey taramaları ile bu elementlerin kimyasal özellikleri ile ilgili analizler ise XPS yüksek çözünürlüklü ölçümlerle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar bu iki amaca göre 2 bölüm halinde sunulmuştur.

1. Kompozit ve bileşenlerinin elementler bileşimi:

Kompozit oluşumu ve bileşenlerindeki değişimler dikkate alınarak gruplandırılan CS-PA, B-CS-PA, PAAm-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA kompozitlerinin genel tarama spektrumları ölçüm alınan bağlanma enerjisi ve çözünürlüğü (FWHM) ile ölçülen atomik ve kütlece yüzdeleri ile birlikte Şekil 3.49-56'da sunulmuştur.

Şekil 3.49 ve çizelgelerinde CS, PA ve CS-PA yüzey elementleri spektrumları ve % bileşimleri açısından karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.49 CS, PA ve CS-PA'nın XPS genel tarama spektrumları ve yüzey elementleri içeriği

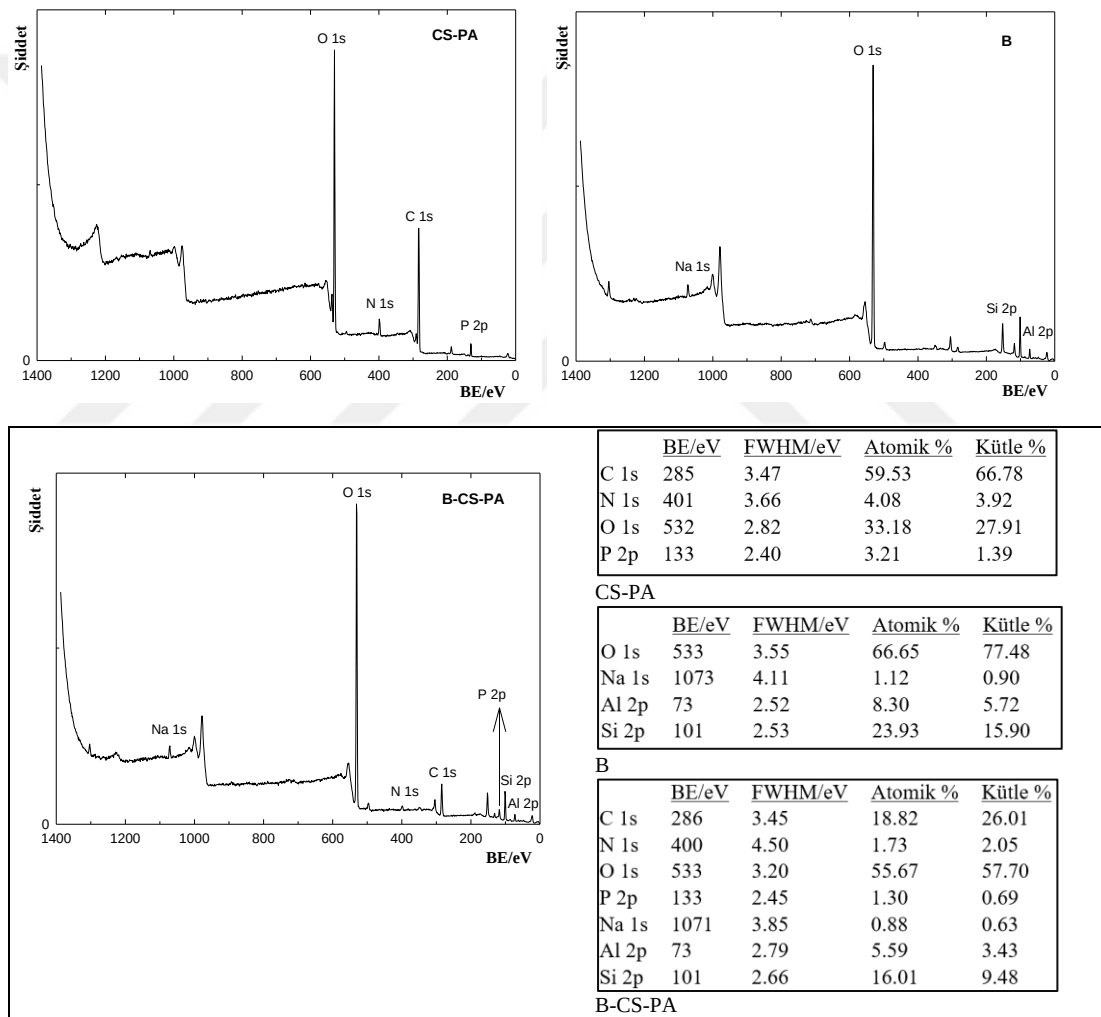
Şekil 3.49 ve çizelgelere göre CS bileşimi C, O ve N'den oluşmakta olup kütlece % değerleri (%67.8, 26.2 ve 6.0) daha önceki bir kaynakçada (Maachou ve ark., 2013) yer alan değerlerle (sırasıyla %63.6, %29.2 ve %7.0) uyumlu bulunmuştur. Bu çalışmada kullanılan CS, %90 deasetilasyon saflıkta olup ($C_6H_{11}NO_4$) beklenen %N değeri %7.8'dir. Beklenen ile ölçülen değer arasındaki farklılık, cihaz ile ilgili parametrelerin etken olmasının sonucu olarak değerlendirilmiştir (Greczynski ve Hultman, 2020).

PA ile ilgili veriler elementler bileşimini yalnızca nitel olarak tanımlamakta olup ölçülen miktarlar beklenen değerlerden büyük sapmalar göstermiştir. Örneğin $C_6H_6O_{24}P_6Na_{12}$ (sodyum fitat) kapalı formüllü bileşimin beklenen %P ve %Na içerikleri sırasıyla %20.0 ve %29.7 olup ölçülenlerden çok farklıdır. Nitekim fitik asitle ilgili çalışmalarda da fosfor elementi 2p elektronları ölçülmekte ve sonuçlar

yalnızca kimyasal yapı analizlerinde kullanılmaktadır (Hao ve ark., 2017; Lu ve Feng, 2019; Wu ve ark., 2019).

CS-PA yüzey elementleri arasında N ve P varlığı kompozit oluşumunu kanıtlamaktadır. Kütlece C/O için CS, PA ve CS-PA için sırasıyla değerleri 3.2, 1.1 ve 2.4 olup CS-PA'daki PA katkısı nedeni O artışını göstermektedir. CS-PA bileşiminde Na yokluğu sentez sürecinde fitik asit çözeltisi (Na içermez) kullanılmış olması nedenlidir.

Şekil 3.50 ve çizelgelerinde CS-PA, B ve B-CS-PA yüzey elementleri spektrumları ve % bileşimlerini içermektedir.

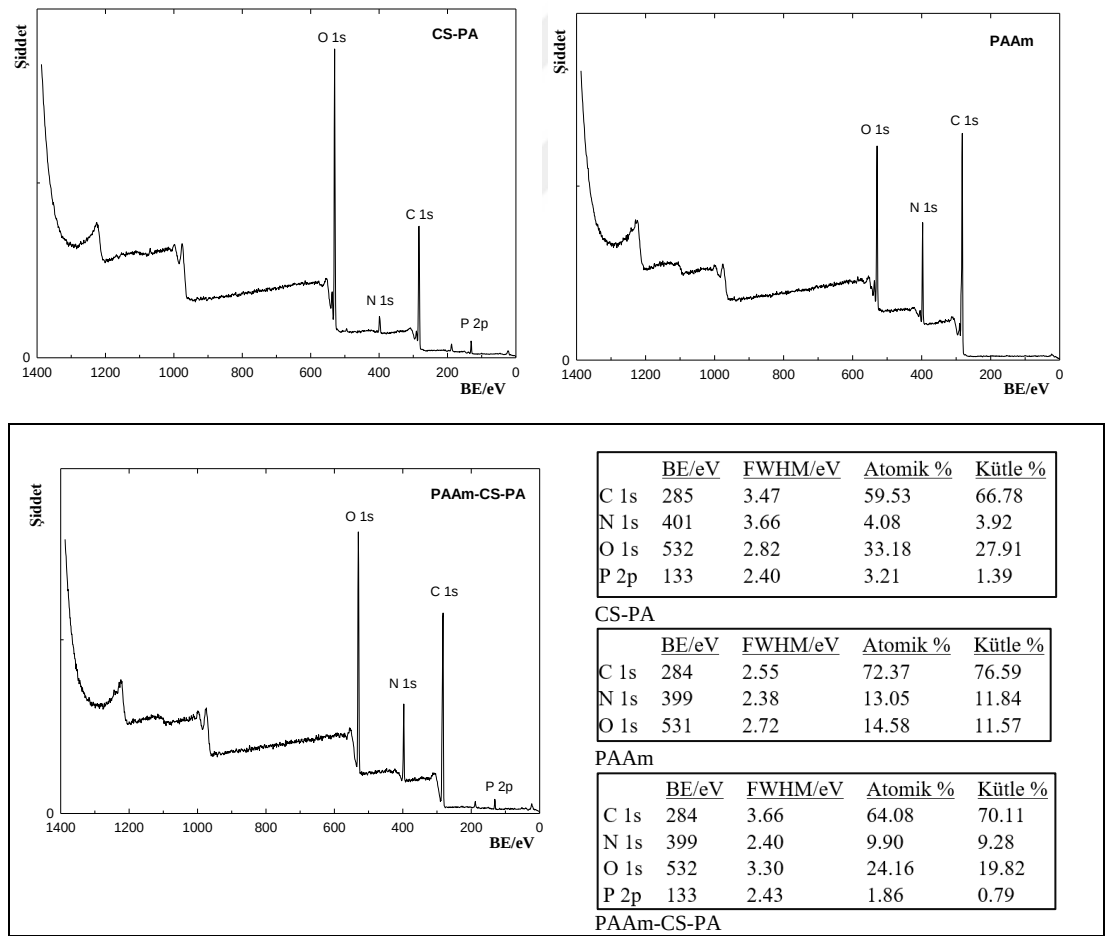


Şekil 3.50 CS-PA, B ve B-CS-PA'nın XPS genel tarama spektrumları ve yüzey elementleri içeriği

CS-PA ve B yüzey elementlerinin B-CS-PA'da saptanmış olması kompozit oluşumunun B ve CS-PA'yı içeriyor olduğunun kanıtıdır. Yüzey elementlerinden 'B' kökenli Na, Al ve Si yüzdeleri oranının B için Na/Al/Si=1/6.4/17.7 ve B-CS-PA için

1/5.4/15.1 olmak üzere yaklaşık aynı olması yanı sıra Al/Si oranının her iki yapı için de sabit olduğu (0.36) görülür. Bu durum B-CS-PA sentezinde yer alan B'nin nitel ve yüksek olasılıkla nicel olarak CS-PA içinde yapısal kararlılıkla yer aldığını göstermektedir. Nitekim sentez sürecinde faz oluşumu/bentonit kaybıyla ilgili herhangi bir gözlem notumuz bulunmamaktadır. Na⁺ iyonlarının sentez sürecinde değişebilir olması sayısal değerlerde değişimlerin nedeni olarak değerlendirilmiştir. Yüzey elementlerden C/O değerlerinin CS-PA için 2.39 ve B-CS-PA için 0.45 olması CS-PA yapısına yüksek O içerikli B katılımı sonucu B-CS-PA da O zenginleşmesinin göstergesidir. N/P oranının da CS-PA ve B-CS-PA da yaklaşık aynı gözlenmesi (sırasıyla 2.82 ve 2.97), CS-PA'nın da kompozit yapısına tam verimle katılmasını gösteren bir kanıt olarak değerlendirilmiştir.

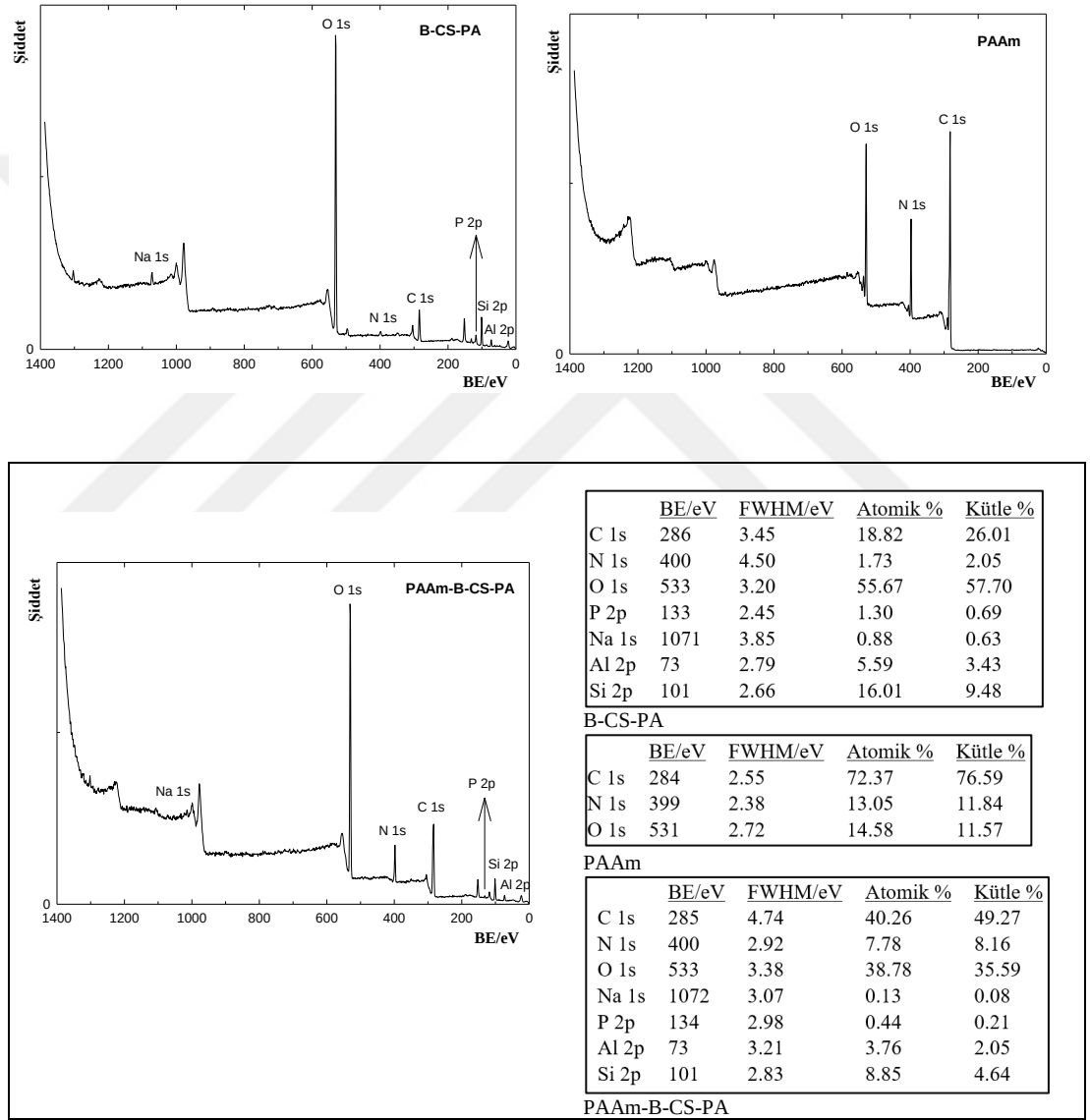
Şekil 3.51 ve çizelgelerinde PAAm-CS-PA kompozit ve bileşenlerinin genel yüzey elementleri tarama spektrumları ve elementler bileşimi karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.51 CS-PA, PAAm ve PAAm-CS-PA'nın XPS genel tarama spektrumları ve yüzey elementleri içeriği

Yüzey elementleri N/P oranı CS-PA için 2.39 ve PAAm için 3.54 olarak ölçülmüştür. Bu durum CS-PA yapısına PAAm katılması sonucu oluşan kompozitte N zenginleşmesini göstermektedir; CS-PA ve PAAm-CS-PA'nın %N içeriklerinin (%3.92 ve %11.84) karşılaştırılması bu katkıyı doğrulamaktadır. Benzer şekilde C/O oranlarının CS-PA için 2.39, PAAm için 6.62 ve PAAm-CS-PA için 3.54 olarak bulunması da CS-PA'da PAAm nedenli C zenginleşmesini gösteren bir kanıt olarak değerlendirilmiştir.

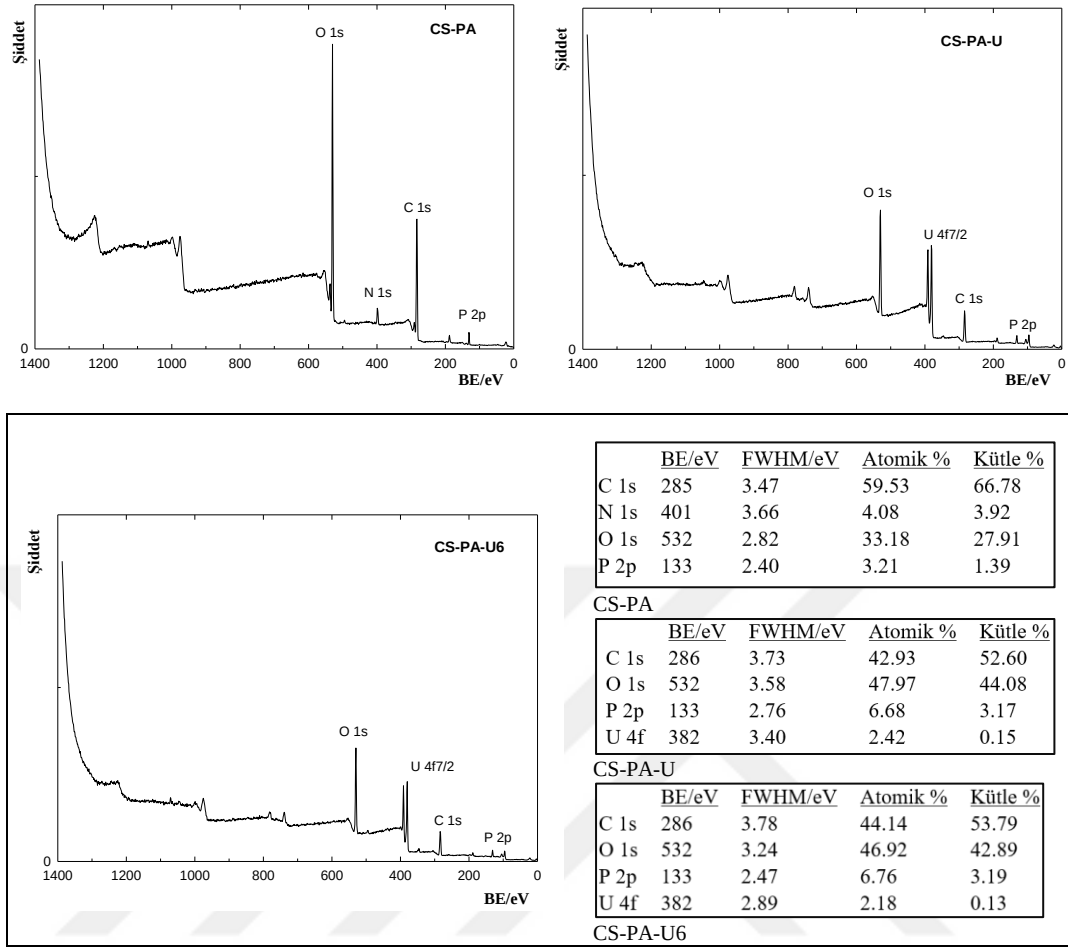
Şekil 3.52 ve çizelgeleri B-CS-PA yapısının PAAm içerisine tutuklanmasının yüzey elementlerin XPS spektral değişimlerini ve elementler bileşimine etkilerini içermektedir.



Şekil 3.52 B-CS-PA, PAAm ve PAAm-B-CS-PA'nın XPS genel tarama spektrumları ve yüzey elementleri içeriği

B-CS-PA yapısında bulunan elementlerin PAAm-B-CS-PA bileşiminde de yer alması kompozit oluşumunun kanıtı olarak öngörülmüştür. B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA kompozitlerinin kütlece %N içeriklerinin sırasıyla %2.05 ve %8.16 olması kompozit yapısına PAAm katılımı nedeni N zenginleşmesini göstermektedir. Bu durum iki kompozite ait N/P oranlarının değişiminden de (B-CS-PA için 2.97 ve PAAm_B-CS-PA için 38.9) görülmektedir. B-CS-PA yapısının PAAm ile birleşmesinin PAAm-B-CS-PA'da PAAm'in yüksek karbon içeriği nedeni ile C zenginleşmesine neden olduğu kütlece C/O oranlarındaki değişimden anlaşılmaktadır (B-CS-PA için 0.45, PAAm için 6.62 ve PAAm-B-CS-PA için 1.38). Kütlece Al/Si oranının 0.44 olarak B ve B-CS-PA yapıları için bulunan değerlere yakınlığı, PAAm'e tutuklanmış B-CS-PA yapısında B'nin yapısal karalılığı ile ilgili bir kanıt olarak değerlendirilebilir.

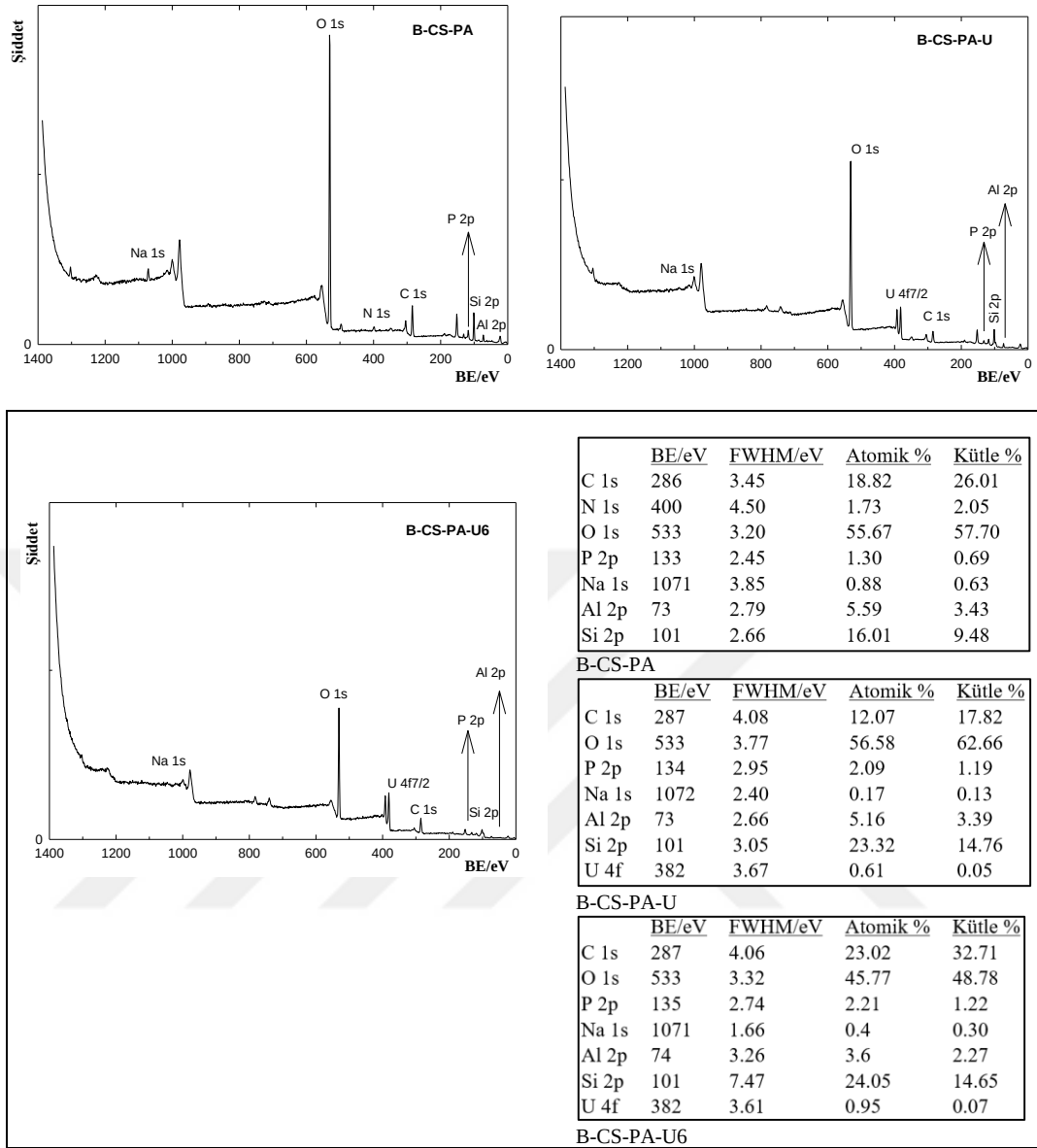
CS-PA, uranyum adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilirlik araştırmasının ilk sonucu CS-PA-U ve ardıl re-jenerasyonlar sonrası 6. kullanım (CS-PA-U6) örneklerdeki yüzey elementlerin XPS spektrumları ve elementlerin nicel özellikleri Şekil 3.53 ve çizelgelerinde sunulmuştur.



Şekil 3.53 CS-PA, CS-PA-U ve CS-PA-U6'nın XPS genel tarama spektrumları ve yüzey elementleri içeriği

CS-PA-U ve CS-PA-U6 bileşimlerinde 'U' varlığı, U adsorpsiyonunun ve kompozit yapının U adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliğinin bir kanıtı olarak değerlendirilmiştir. U adsorpsiyonu sonrası her iki yapıda da N 1s pikleri görülmemiş veya örtüşmeler nedenli zemin değer (background) düzeylerinde kalmıştır. Bu durum adsorplanan U'nun CS-PA yüzeyine yapıdaki N üzerinden bağlandığını gösterir niteliktedir; U 4f_{5/2} piki ile N 1s piki örtüşmeleri N 1s pikinin ölçülebilirliğini engellemiştir (Veleshko ve ark., 2008). SEM-EDX bölümünde tartışılan CS-PA ve CS-PA-U arasındaki kütlece %N ilişkisi ve her iki yapıda da N varlığı pik örtüşmesi önermesini desteklemektedir.

B-CS-PA, uranyum adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilirlik araştırmasının ilk sonucu B-CS-PA-U ve ardıl re-jenerasyonlar sonrası 6. kullanım (B-CS-PA-U6) örneklerdeki yüzey elementlerin XPS spektrumları ve elementlerin nicel özellikleri Şekil 3.54 ve çizelgelerinde sunulmuştur.

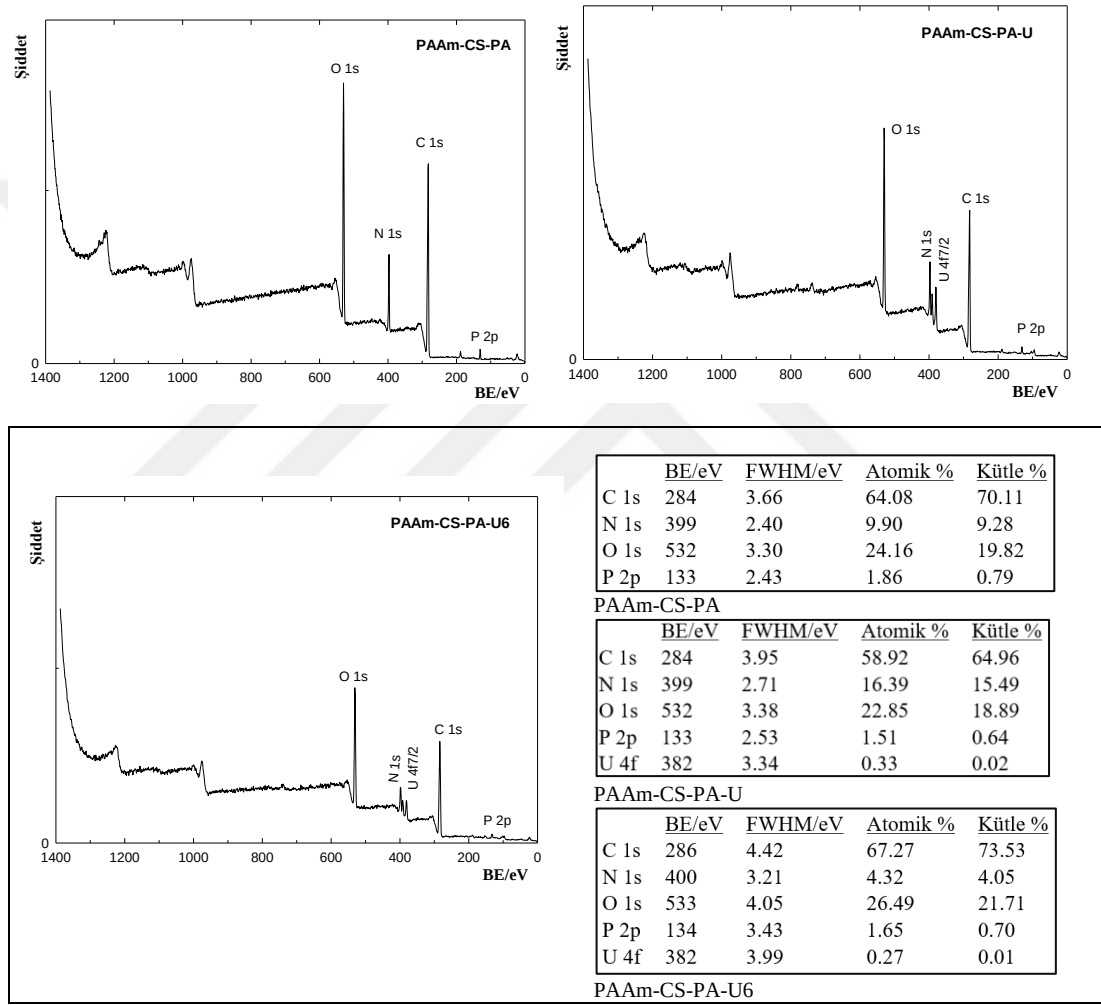


Şekil 3.54 B-CS-PA, B-CS-PA-U ve B-CS-PA-U6'nın XPS genel tarama spektrumları ve yüzey elementleri içeriği

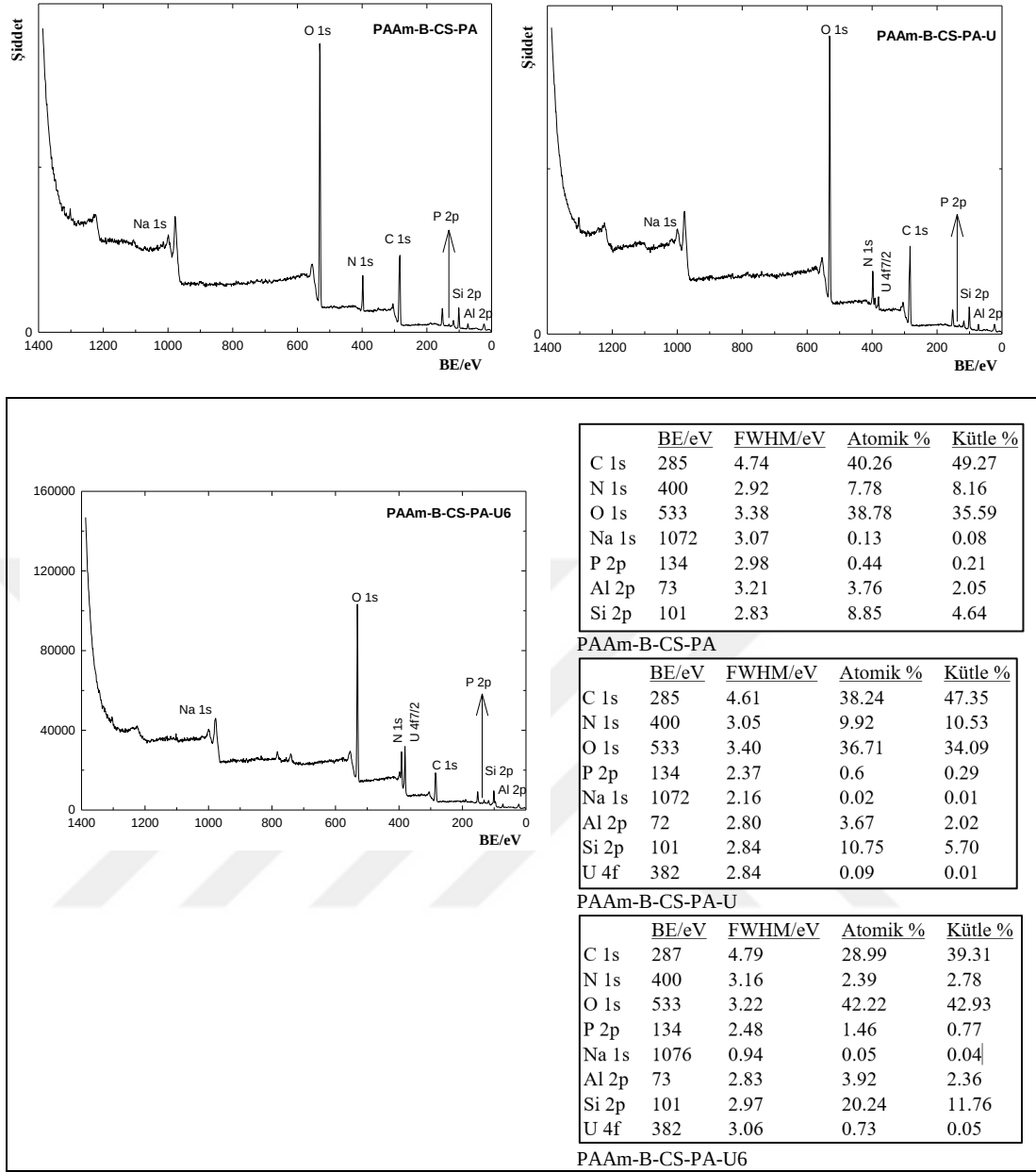
B-CS-PA-U ve B-CS-PA-U6 bileşimlerinde 'U' varlığı, U adsorpsiyonu ve kompozit yapının U adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliğinin bir kanıtı olarak değerlendirilmiştir. CS-PA-U ve U6 yapılarındaki örtüşme veya uranyumun N üzerinden bağlanarak (Veleshko ve ark., 2008) adsorpsiyonu nedenli olarak N 1s piklerinin adsorpsiyon sonrası her iki yapıda da görülmeyiş özelliği B-CS-PA-U ve U6 yapılarında da tekrarlamıştır. SEM-EDX bölümünde tartışılan B-CS-PA ve B-CS-PA-U arasındaki kütlece %N ilişkisi ve her iki yapıda da N varlığı pik örtüşmesi önermesini destekler niteliktedir. Kütlece Al/Si oranlarının B-CS-PA, -U ve -U6 yapılarında sırasıyla 0.36, 0.23 ve 0.15 azalan sıralamada olması U

adsorpsiyon/desorpsiyon asit işlemlerinin B yapısındaki Al_2O_3 bileşimini SiO_2 'ye göre bağıl azaltması şeklinde yorumlanmıştır (Vuković ve ark., 2006).

PAAm-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA, uranyum adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilirlik araştırmasının ilk sonucu PAAm-CS-PA-U ve ardıl re-jenerasyonlar sonrası 6. kullanım (PAAm-CS-PA-U6) örneklerdeki yüzey elementlerin XPS spektrumları ve elementlerin nicel özellikleri Şekil 3.55 ve 3.56 ile ilişkili çizelgelerinde sunulmuştur.



Şekil 3.55 PAAm-CS-PA, PAAm-CS-PA-U ve PAAm-CS-PA-U6'nın XPS genel tarama spektrumları ve yüzey elementleri içeriği



Şekil 3.56 PAAm-B-CS-PA, PAAm-B-CS-PA-U ve PAAm-B-CS-PA-U6'nın XPS genel tarama spektrumları ve yüzey elementleri içeriği

Hem PAAm-CS-PA hem de PAAm-B-CS-PA yapılarının U ve U6 uzantılı olarak tanımladığımız kompozitlerdeki 'U' varlığı, U adsorpsiyonu ve bu kompozit yapıların U adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliğinin bir kanıtı olarak düşünülmüştür. Bu yapılarda N 1s piklerinin belirgin bir şekilde ortaya çıkışı, kompozit içindeki biri CS bünyesinde diğeri PAAm bünyesinde olan N gruplarının U bağlanmasında farklı reaktif özellik gösteriyor olduklarıyla ilgili bir delil olarak değerlendirilmiştir. Bu konu, aşağıda elementlerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarının 'pik enerjileri/kimyasal konum' değerlendirilmesi olarak ayrıca tartışılmıştır. PAAm-B-

CS-PA, -U ve -U6 yapılarında da B-CS-PA ile ilgili değerlendirmede olduğu gibi kütlece Al/Si oranlarında azalan bir sıralama görülmesinin (0.43, 0.35 ve 0.20) U adsorpsiyon/re-jenerasyon sürecindeki asidik çözelti işlemleri ile ilgili olduğu kanısına varılmıştır; işlemler B yapısındaki Al₂O₃ bileşimini SiO₂'ye göre bağıl olarak azaltmıştır (Vuković ve ark., 2006).

2. Kompozitler ve bileşenlerinin açısıl momentum orbital piklerinin değerlendirilmesi (pik enerjileri/kimyasal konum):

Bu bölümde yer alan açısıl orbital spektrumlarının değerlendirilmesinde yararlanılan kaynakça aşağıda sunulmuştur. Bu eserler araştırmamızın içeriği ile uyumu kapsamında 2 grup olarak sunulmuştur; C 1s, N 1s, O 1s, P 2p, Na 1s, Al 2p ve Si 2p ile U 4f orbital spektrumlarını içeren eserlerdir. Değerlendirmelerde 'NIST x-ray photoelectron spectroscopy database' veri tabanından (https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx) yararlanılmıştır.

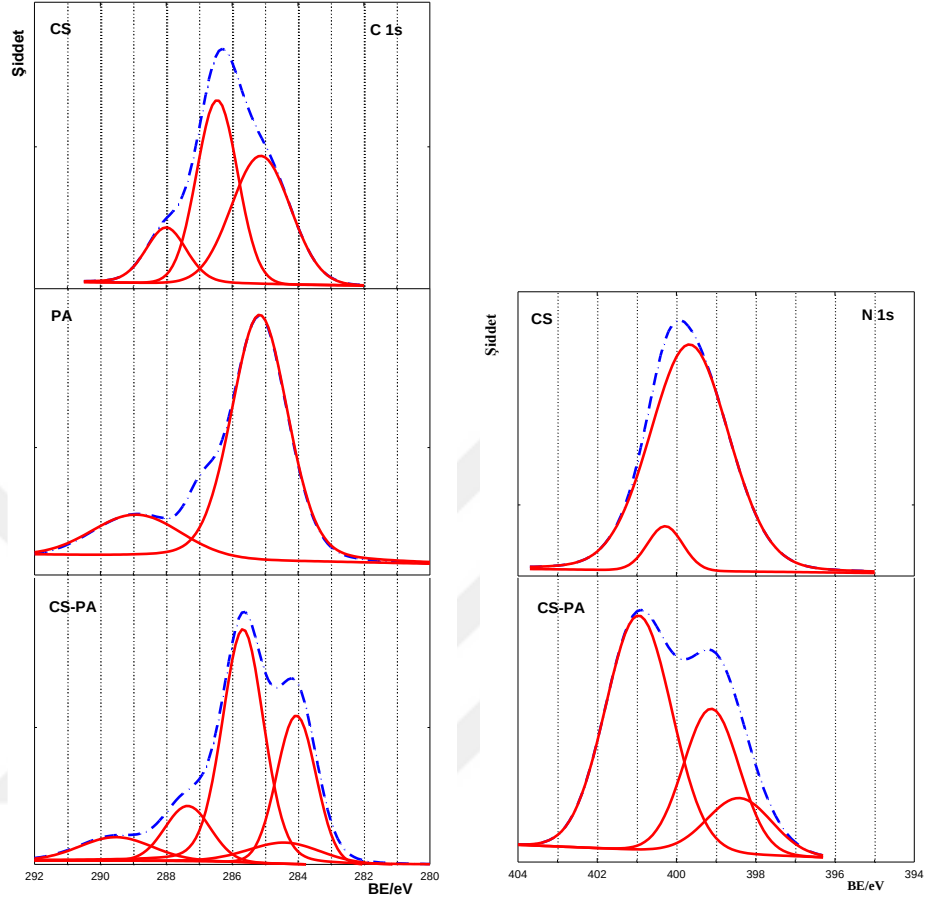
C 1s, N 1s, O 1s, P 2p, Na 1s, Al 2p ve Si 2p ilişkili yayınlar:

(Amaral ve ark., 2005; Bensalem ve ark., 2017; Jiang ve ark., 2016; Kim ve ark., 2017; Li ve ark., 2016b; Liu ve ark., 2017; López ve ark., 1991; Maachou ve ark., 2013; Rojas ve ark., 2016; Rouxhet ve Genet, 2011; Wu ve ark., 2019; Yan ve ark., 2004; Thota ve ark., 2020).

U 4f ilişkili yayınlar:

(Filippov ve ark., 2018; Ilton ve Bagus, 2011; Liu ve ark., 2017; Schindler ve ark., 2009; Veleshko ve ark., 2008)

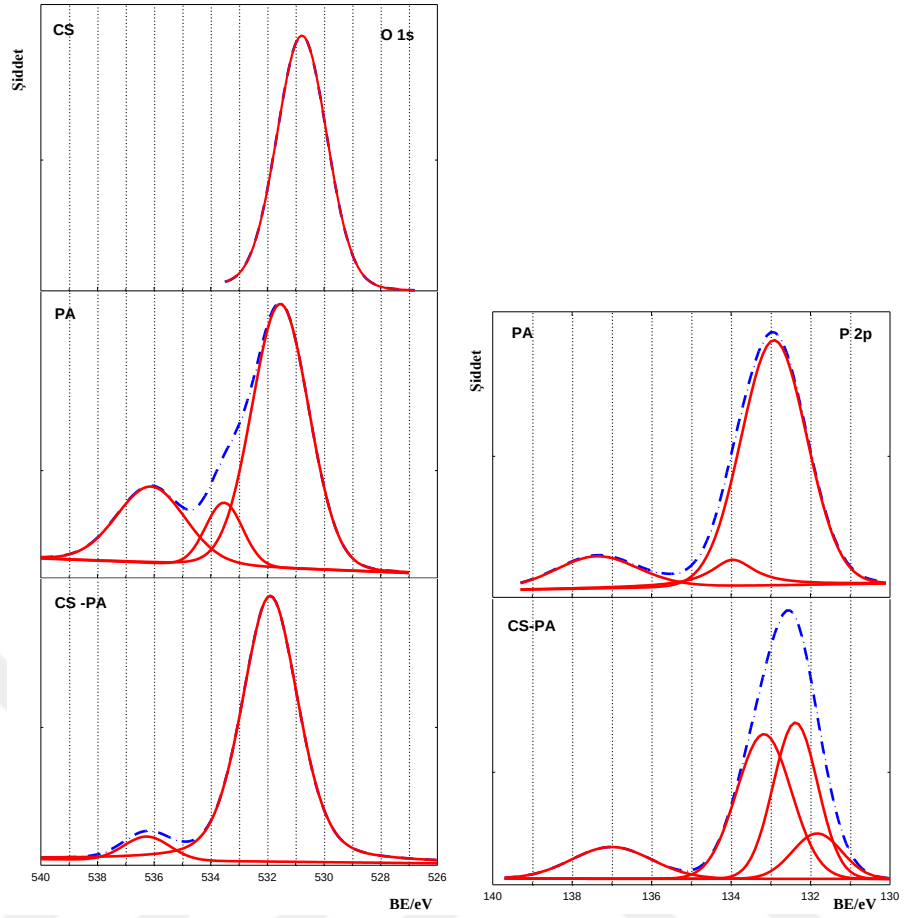
CS-PA ve bileşenlerinin C 1s, N 1s, O 1s ve P 2p spektrumları ve görülen piklere ait bağlanma enerjileri, pik çözünürlükleri (FWHM) ve pik alanları Şekil 3.57-58 ve Çizelge 3.9-10’da sunulmuştur.



Şekil 3.57 CS, PA ve CS-PA yapılarının C 1s ve N 1s orbital pikleri

Çizelge 3. 9 CS, PA ve CS-PA yapılarının C 1s ve N 1s XPS spektral verileri

C 1s→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.	N 1s→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.
CS	288.0	1.5	9718	CS	400.3	1.0	3459
	286.5	1.5	29616		399.7	2.3	41944
	285.1	2.1	29776				
				PA	-		
PA	288.9	3.2	18082	CS-PA	401.0	2.0	38687
	287.0	1.0	5245		399.1	1.7	20019
	285.2	2.0	71998		398.4	1.9	8978
CS-PA	289.5	2.6	12638				
	287.4	1.6	18659				
	285.7	1.5	78670				
	284.4	2.6	12155				
	284.1	1.4	43572				



Şekil 3.58 CS, PA ve CS-PA yapılarının O 1s ve P 2p orbital pikleri

Çizelge 3.10 CS, PA ve CS-PA yapılarının O 1s ve P 2p XPS spektral verileri

O 1s→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.	P 2p→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.
CS	532.8	2.1	92824	CS	-		
PA	536.1	2.8	83298	PA	137.4	2.5	5044
	533.5	1.5	35980		134.0	1.3	3083
	531.5	2.4	238182		132.9	1.9	28171
CS-PA	536.3	1.9	17891	CS-PA	137.0	2.4	1846
	531.9	2.3	282110		133.2	1.6	5772
					132.4	1.3	5050
					131.8	1.5	1626

CS-PA kompozit oluşumu, Şekil 3.57-58 ve Çizelge 3.9-10 içerikleri ile kaynakça verileri birlikte değerlendirilerek aşağıda sunulmuştur;

a) C 1s orbital pikleri

1. CS'e ait spektrumunda görülen 3 pik CS yapısındaki C=O/ (288.0 eV), C-O (286.5 eV), C-C/C-H/C-N/C=N (285.1 eV) pikleri olup amid, ester ve/veya hidrokarbon gruplarla ilgilidir.
2. PA spektrumundaki pikler, C-O-P (288.9 ve 287.0 eV) ve C-C/C-H (285.2 eV) gruplarla ilgilidir.
3. CS-PA spektrum pikleri C-O-P (288.9 ve 287.4 eV), C-C/C-H/C-N/C=N (285.7 eV) ve C-C (284.4 ve 284.1 eV) gruplarıyla ilgilidir. CS ve PA'ya ait piklerin CS-PA spektrumunda da yer alması CS-PA kompozitinin oluşumu ile ilgili C 1s orbital pik kanıtları olarak değerlendirilmiştir.

b) N 1s orbital pikleri

1. 400.3 eV CS'deki amin (NH₂) ve 399.7 eV ise amid (N-C=O) uç gruplarıyla ilgilidir.
2. PA 'N' içermez.
3. CS'de gözlemlenen amid ve amin piklerinin CS-PA'da da (399.1 eV ve 401.0 eV) ortaya çıkışı CS-PA'nın oluşumuyla ilgili N 1s kanıtıdır. Protonlanmış amin (NH₃⁺) ile ilişkili 401.0 eV pik şiddetinin 399.1 eV'deki amid (N-C=O) pik şiddetinden çok yüksek olması CS ile PA kompozit oluşumunun amin-fosfat grupları arasında iyonik bağlanma ile gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır.

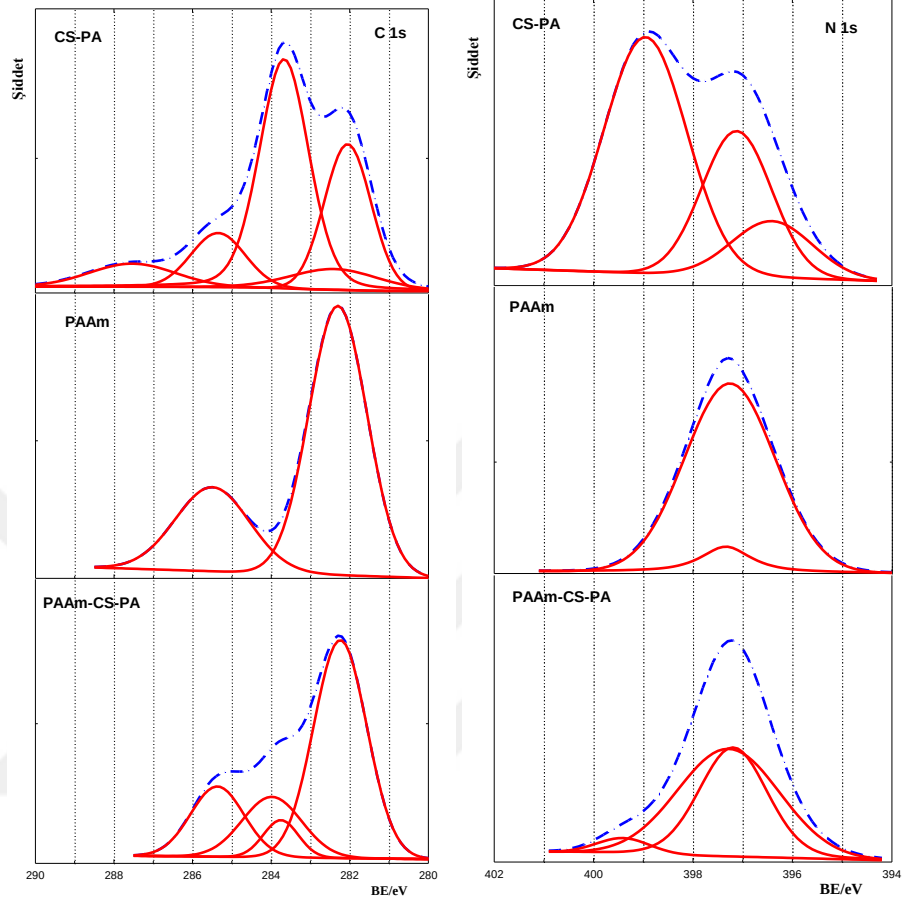
c) O 1s orbital pikleri

1. CS'de görülen 532.8 eV piki C=O ve/veya C-O grubuna aittir,
2. PA'da görülen pikler Na⁺----O-P=O (536.1 eV), C-O-P, O-C-O ve HPO₄ (533.5 eV ve 531.5 eV) uç gruplarla ilişkilidir,
3. CS-PA spektrumunda görülen PA kökenli 536.3 eV piki ve 531.9 eV ile tanımlı karakteristik C-O-P ve HPO₄ piki CS-PA oluşumunun O 1s orbital pikleriyle kanıtıdır.

d) P 2p orbital pikleri

1. CS P içermez,
2. PA ve CS-PA da görülen 137 eV piki NaPO₄ ile ilişkili, 133.2 eV piki PA fosfat yapısındaki orbital pikini ve tipik 131-133 eV aralığındaki pikler P 2p_{1/2} ve 2p_{3/2} açıl momentum orbital pikleridir. CS-PA'da P 2p piklerinin ortaya çıkışı CS-PA oluşumu ile ilgili kanıttır.

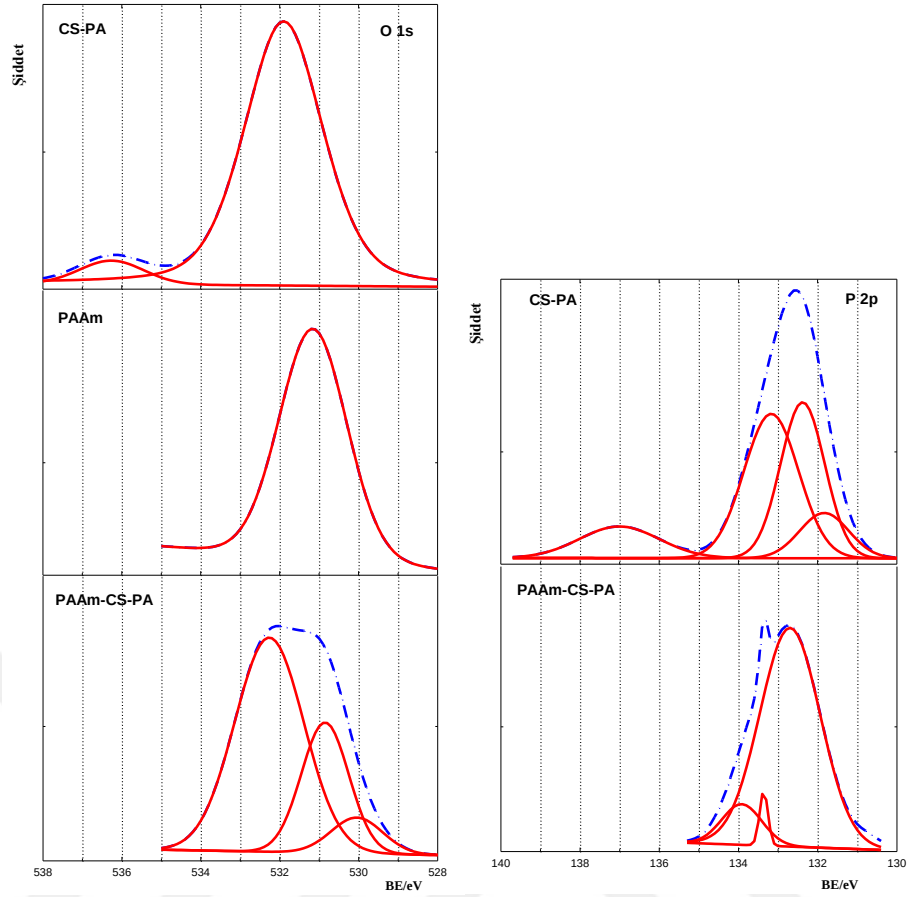
PAAm-CS-PA ve bileşenlerinin C 1s, N 1s, O 1s ve P 2p spektrumları ve görülen piklere ait bağlanma enerjileri, pik çözünürlükleri (FWHM) ve pik alanları Şekil 3.59-60 ve Çizelge 3.11-12’de sunulmuştur.



Şekil 3.59 CS-PA, PAAm ve PAAm-CS-PA yapılarının C 1s ve N 1s orbital pikleri

Çizelge 3.11 CS-PA, PAAm ve PAAm-CS-PA yapılarının C 1s ve N 1s XPS spektral verileri

C 1s→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.	N 1s→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.
CS-PA	289.5	2.6	12638	CS-PA	401.0	2.0	38687
	287.4	1.6	18659		399.1	1.7	20019
	285.7	1.5	78670		398.4	1.9	8978
	284.4	2.6	12155				
	284.1	1.4	43572	PAAm	399.3	1.2	20184
PAAm	287.5	2.2	55862		399.3	2.1	195374
	284.3	1.7	139117	PAAm-CS-PA	401.4	1.3	3438
PAAm-CS-PA	287.4	1.6	12376		401.3	2.4	45256
	286.0	1.8	11866		399.2	1.6	32545
	285.8	1.0	4305				
	284.2	1.6	3831				



Şekil 3.60 CS-PA, PAAm ve PAAm-CS-PA yapılarının O 1s ve P 2p orbital pikleri

Çizelge 3.12 CS-PA, PAAm ve PAAm-CS-PA yapılarının O1s ve P 2p XPS spektral verileri

O 1s→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.	P 2p→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.
CS-PA	536.3	1.9	17891	CS-PA	137.0	2.4	1846
	531.9	2.3	282110		133.2	1.6	5772
PAAm	531.2	2.0	101884		132.4	1.3	5050
					131.8	1.5	1626
PAAm-CS-PA	532.3	2.1	43685	PAAm	-		
	530.9	1.4	18242				
	530.1	1.5	5456	PAAm-CS-PA	133.9	1.2	288
					133.4	0.5	81
					132.7	1.8	2373

PAAm-CS-PA kompozit oluşumu, Şekil 3.59-60 ve Çizelge 3.11-12 içerikleri ile kaynakça verileri birlikte değerlendirilerek aşağıda sunulmuştur;

a) C 1s orbital pikleri

1. CS-PA, PAAm ve PAAm-CS-PA'da görülen 287 eV piki hem CS hem de PAAm içeriğinde yer alan C=O bağlanmalarıyla ilgili C 1s pikleridir. Diğer ortak pik ise 284 eV'de görülen C-C ve/veya C-H gruplarıyla ilgilidir. CS-PA ve PAAm-CS-PA için 286 eV yakını pikler C-N bağı ile ilgilidir.
2. CS-PA ve PAAm yapılarında görülen 287 eV ve 286 eV piklerinin PAAm-CS-PA yapısında baskın bir şiddette görülmesi PAAm-CS-PA oluşumu ile ilgili kanıt olarak değerlendirilmiştir.

b) N1s orbital pikleri

1. CS-PA ve PAAm'de görülen 399 eV piki amit (C-N=O) yapısı ve 401 eV piki ise protonlanmış amin (NH_3^+) gruplarıyla ilgilidir.
2. CS-PA'da baskın şekilde görülen 401 eV amin pikinin 399 eV piki yanı sıra PAAm-CS-PA yapısında da baskın olması PAAm-CS-PA oluşumu ile ilgili kanıttır.

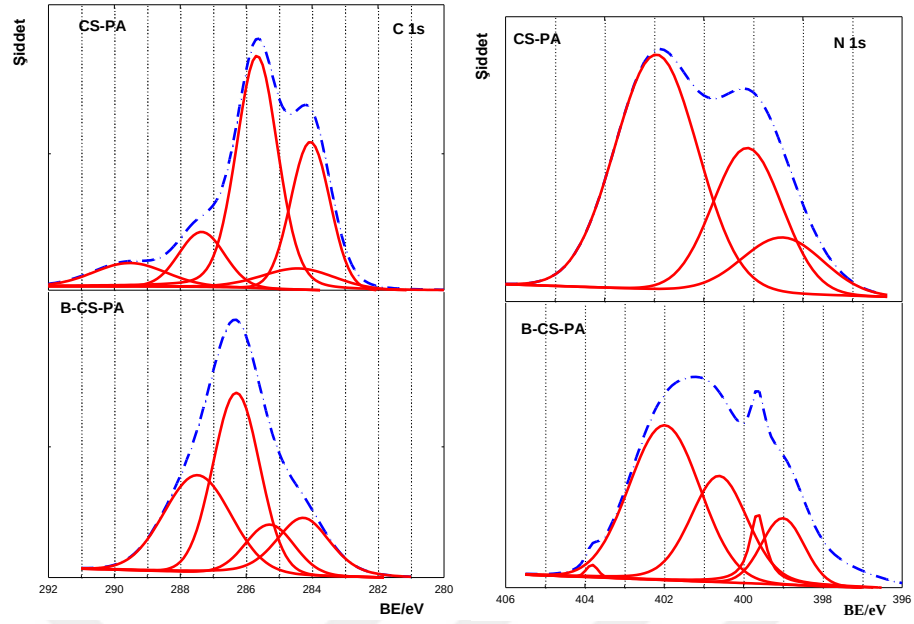
c) O 1s orbital pikleri

1. CS-PA, PAAm ve PAAm-CS-PA yapılarında görülen O 1s orbital pikleri 531-532 eV aralığındadır. Bu aralıktaki pikler N-C=O, C=O/P=O ve HPO_4 gruplarıyla ilgilidir.
2. CS-PA ve PAAm bileşenlerinde bulunan O 1s orbital piklerinin PAAm-CS-PA'da da görülmesi PAAm-CS-PA oluşumunu desteklemektedir.

d) P 2p orbital pikleri

PAAm yapısı 'P' içermediğinden PAAm-CS-PA'da görülen P 2p orbital pikleri CS-PA yapısından gelen 'P' içeren gruplarla ilgilidir.

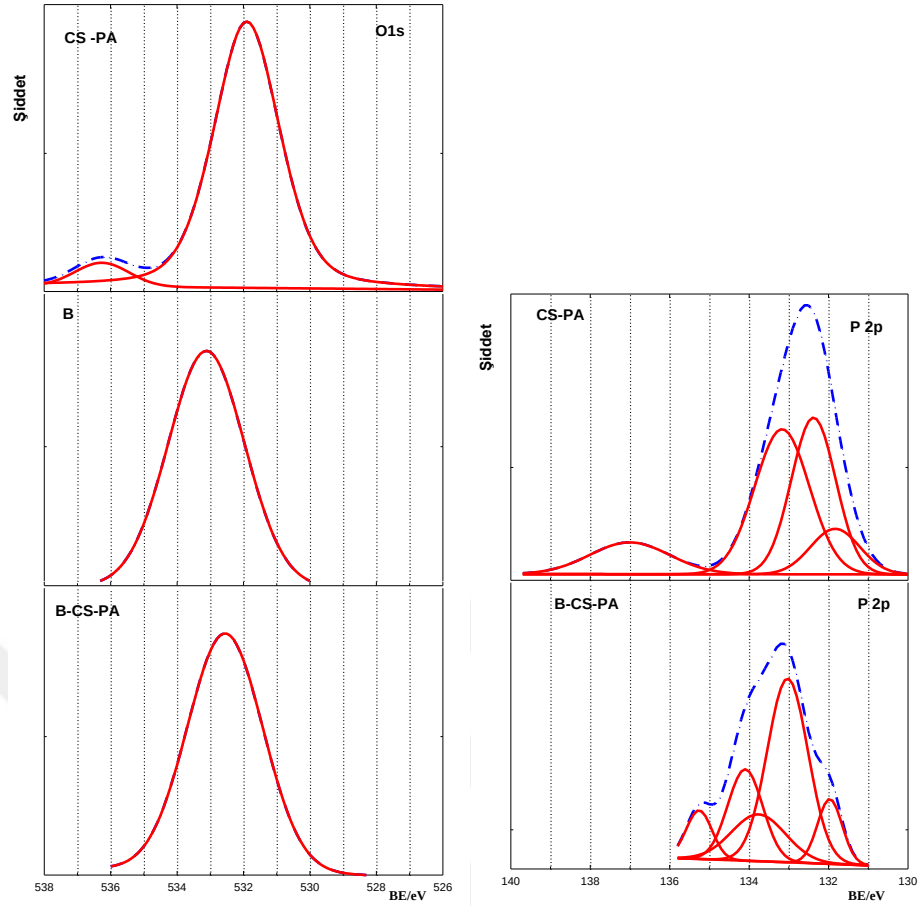
B-CS-PA ve bileşenlerinin C 1s, N 1s, O 1s, P 2p, Na 1s, Al 2p ve Si 2p orbital ve görülen piklere ait bağlanma enerjileri, pik çözünürlükleri (FWHM) ve pik alanları Şekil 3.61-64 ve Çizelge 3.13-16'da sunulmuştur.



Şekil 3.61 CS-PA ve B-CS-PA yapılarının C 1s ve N 1s orbital pikleri

Çizelge 3.13 CS-PA, B ve B-CS-PA yapılarının C1s ve N 1s XPS spektral verileri

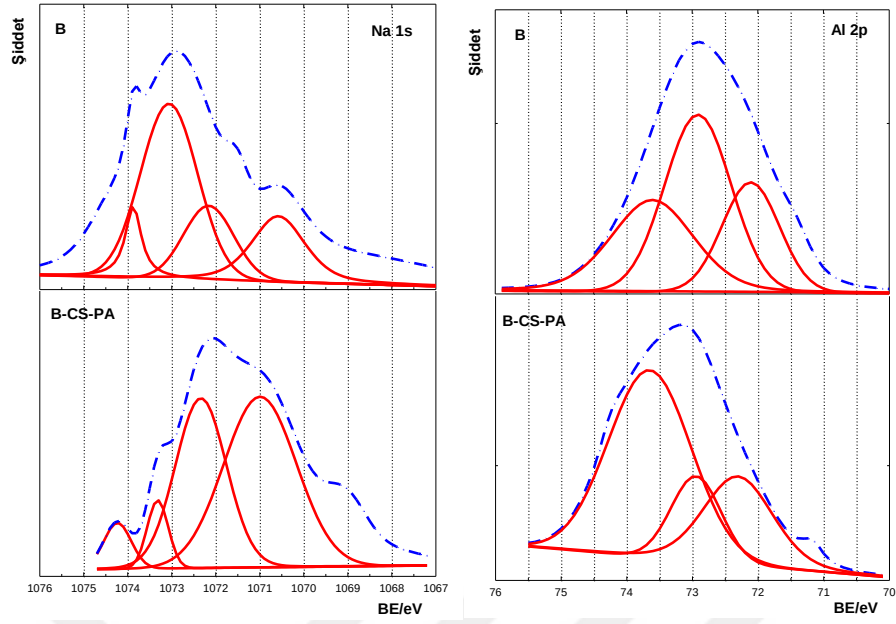
C 1s→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.	N 1s→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.
CS-PA	289.5	2.6	12638	CS-PA	401.0	2.0	38687
	287.4	1.6	18659		399.1	1.7	20019
	285.7	1.5	78670		398.4	1.9	8978
	284.4	2.6	12155	B	-	-	-
	284.1	1.4	43572		-	-	-
B	-	-	-	B-CS-PA	403.8	0.50	90
B-CS-PA	287.5	2.4	7125		402.0	2.09	6782
	286.3	1.7	9267		400.6	1.69	4073
	285.3	1.7	2645		399.6	0.50	1031
	284.3	1.9	3889		399.0	1.26	1752



Şekil 3.62 CS-PA ve B-CS-PA yapılarının O 1s ve P 2p orbital pikleri

Çizelge 3.14 CS-PA, B ve B-CS-PA yapılarının O1s ve P 2p XPS spektral verileri

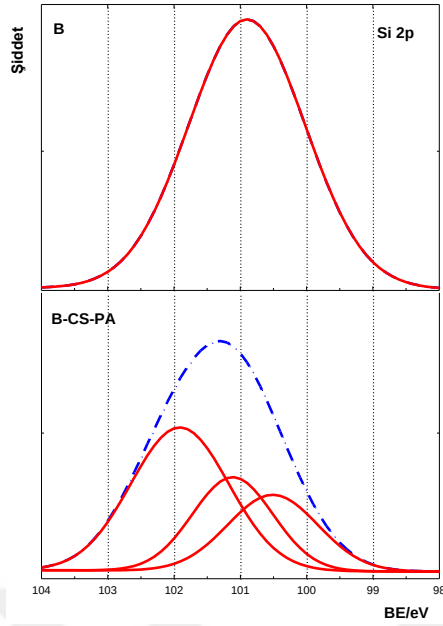
O 1s→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.	P 2p→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.
CS-PA	536.3	1.9	17891	CS-PA	137.0	2.4	1846
	531.9	2.3	282110		133.2	1.6	5772
					132.4	1.3	5050
B	533.1	2.7	347193		131.8	1.5	1626
				B	-		
B-CS-PA	532.6	2.7	168931	B-CS-PA	135.3	0.8	191
					134.1	1.0	487
					133.8	1.6	385
					133.0	1.2	1148
					132.0	0.7	244



Şekil 3.63 B ve B-CS-PA yapılarının Na 1s ve Al 2p orbital pikleri

Çizelge 3.15 CS-PA ve B-CS-PA yapılarının Na 1s ve Al 2p XPS spektral verileri

Na 1s→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.	Al 2p→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.
B	1073.9	0.50	1206	B	73.6	1.5	2791
	1073.1	1.52	6944		72.9	1.2	3957
	1072.2	1.33	2594		72.1	1.0	2110
	1070.6	1.42	2948	B-CS-PA	73.7	1.5	2258
B-CS-PA	1074.2	0.73	409		72.9	0.9	617
	1073.3	0.56	466		72.3	1.2	954
	1072.3	1.37	2868				
	1071.0	1.95	4026				



Şekil 3.64 B ve B-CS-PA yapılarının Si 2p orbital pikleri

Çizelge 3.16 B ve B-CS-PA yapılarının Si 2p XPS spektral verileri

Si 2p→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.
B	100.9	2.1	39247
B-CS-PA	101.9	1.7	7563
	101.1	1.4	4057
	100.5	1.6	3700

PAAm-CS-PA kompozit oluşumu, Şekil 3.61-64 ve Çizelge 3.13-16 içerikleri ile kaynakça verileri birlikte değerlendirilerek aşağıda sunulmuştur;

a) C 1s orbital pikleri

1. B yapısında C bulunmamaktadır.
2. C=O/O-C-O (287.4 eV), C-C/C-H/C-N/C=N (285.7 eV) ve C-C (284.4 ve 284.1 eV) gruplarıyla ilgili CS-PA C 1s orbital pikleri (284-287 eV) B-CS-PA spektrumunda da görülmektedir. Bu durum, kompozit oluşumunda B katılımının CS-PA yapısını etkilemediğini göstermektedir.

b) N 1s orbital pikleri

1. B ‘N’ içermez.
2. B-CS-PA’da da gözlenen CS-PA N 1s orbital amid ve amin pikleri (398-402 eV) CS-PA yapısına B katılımının CS-PA yapısında bir değişim etkisi oluşturmadığı şeklinde yorumlanmıştır. Nitekim protonlanmış amin (NH_3^+) ile ilişkili 401.0 eV ve 399.1 eV'deki amid (N-C=O) pik şiddetleri görel olarak korunmaktadır.

c) O 1s orbital pikleri

CS-PA spektrumunda görülen C-O-P, O-C-O ve HPO_4 (533.5 eV ve 531.5 eV) grup O 1s pikleri ve B (Al_2O_3 ve SiO_2) ile ilgili O 1s piklerinin tümü B-CS-PA yapısında 532.6 eV’de tek baskın pik olarak görülmektedir.

d) P 2p orbital pikleri

1. ‘B’ P içermez,
2. CS-PA da görülen 137 eV piki NaPO_4 ile ilişkili olmak üzere, 132-134 eV aralığındaki P $2p_{1/2}$ ve $2p_{3/2}$ orbital piklerinin B-CS-PA’da da bulunması B-CS-PA kompoziti oluşumuyla ilgili kanıttır.

e) Na 1s orbital pikleri

B ve B-CS-PA yapılarında görülen tipik 1071-1073 eV Na 1s orbital pikleri B-CS-PA kompozit oluşumunu kanıtlamaktadır.

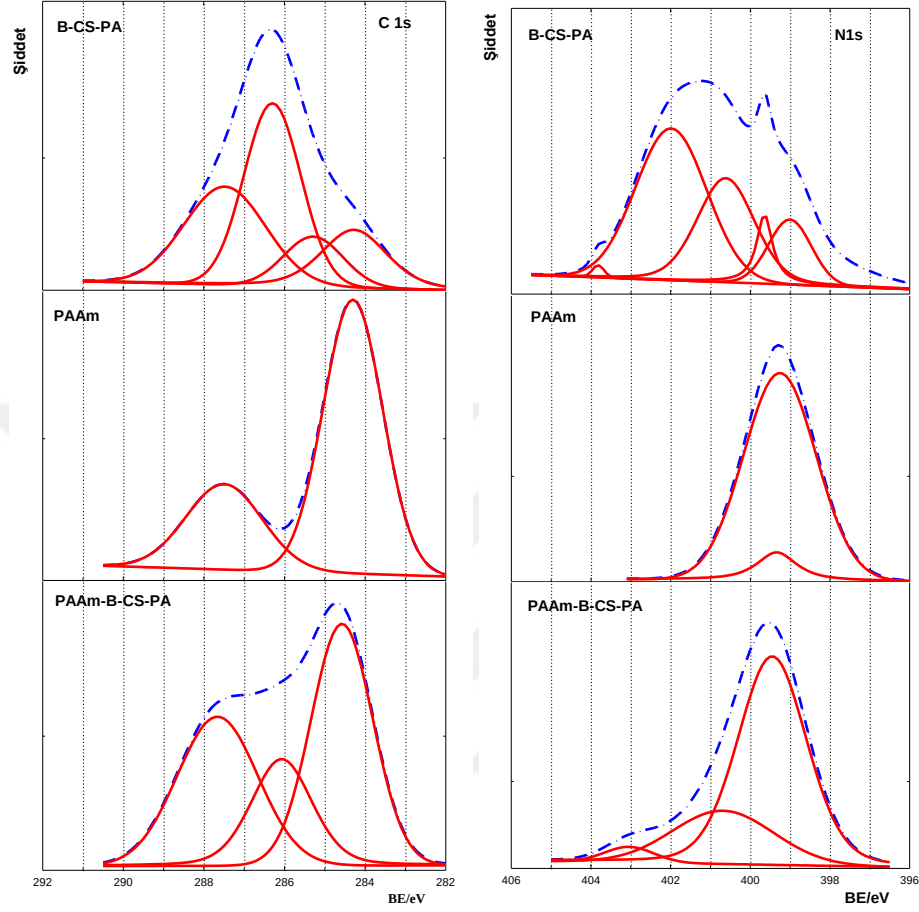
f) Al 2p orbital pikleri

B yapısında yer alan ‘Al’ (Al_2O_3) elementine ait 71-73 eV Al 2p orbital pikinin ve B-CS-PA yapısında da görülmesi B-CS-PA kompozit oluşumunu kanıtlamaktadır.

g) Si 2p orbital pikleri

B yapısında yer alan ‘Si’ (SiO_2) elementine ait 100-102 eV Si 2p orbital pikinin ve B-CS-PA yapısında da görülmesi B-CS-PA kompozit oluşumunu kanıtlamaktadır.

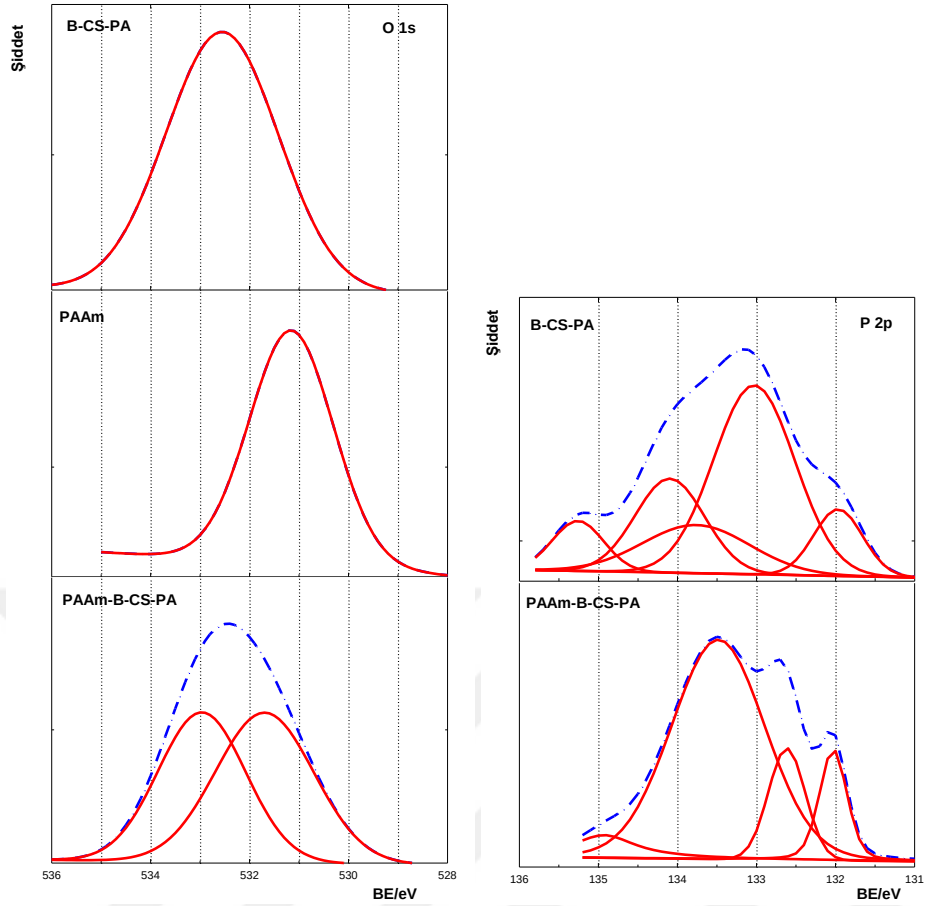
PAAm-B-CS-PA ve bileşenlerinin C 1s, N 1s, O 1s, P 2p, Na 1s, Al 2p ve Si 2p orbital ve görülen piklere ait bağlanma enerjileri, pik çözünürlükleri (FWHM) ve pik alanları Şekil 3.65-68 ve Çizelge 3.17-20’de sunulmuştur.



Şekil 3.65 B-CS-PA, PAAm ve PAAm-B-CS-PA yapılarının C1s ve N 1s orbital pikleri

Çizelge 3.17 B-CS-PA, PAAm ve PAAm- B-CS-PA yapılarının C1s ve N 1s XPS spektral verileri

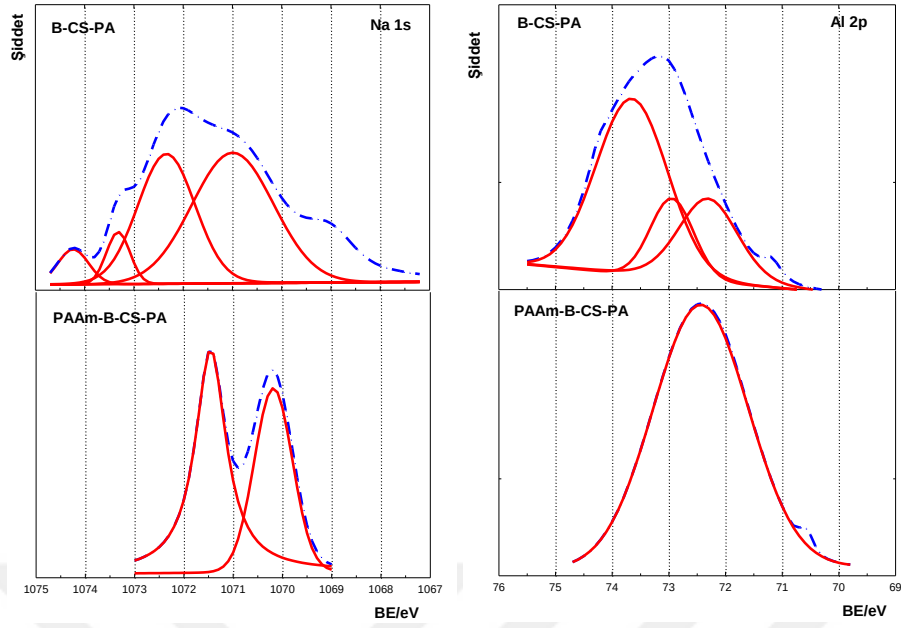
C 1s→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.	N 1s→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.
B-CS-PA	287.5	2.4	7125	B-CS-PA	403.8	0.50	90
	286.3	1.7	9267		402.0	2.09	6782
	285.3	1.7	2645		400.6	1.69	4073
	284.3	1.9	3889		399.6	0.50	1031
PAAm	287.5	2.2	55862		399.0	1.26	1752
	284.3	1.7	139117	PAAm	399.3	1.2	20184
PAAm-B-CS-PA	287.7	2.4	17944		399.3	2.1	195374
	286.1	1.8	10659	PAAm-B-CS-PA	403.0	1.45	2952
	284.6	1.8	22301		400.7	2.98	20802
					399.5	2.04	60687



Şekil 3.66 B-CS-PA, PAAm ve PAAm-B-CS-PA yapılarının O 1s ve P 2p orbital pikleri

Çizelge 3.18 B-CS-PA, PAAm ve PAAm-B-CS-PA yapılarının O 1s ve P 2p XPS spektral verileri

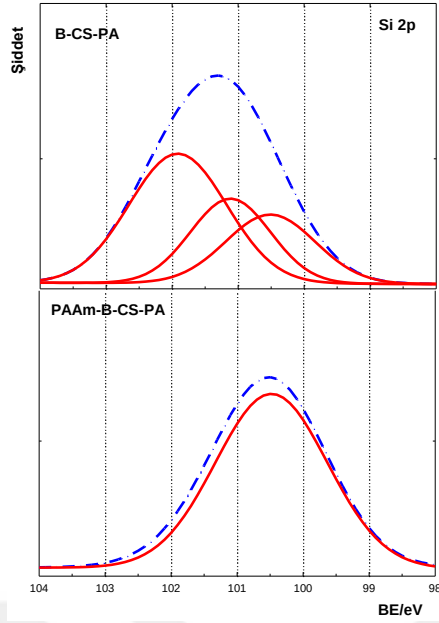
O 1s→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.	P 2p→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.
B-CS-PA	532.6	2.7	168931	B-CS-PA	135.3	0.8	191
					134.1	1.0	487
					133.8	1.6	385
PAAm	531.2	2.0	101884		133.0	1.2	1148
					132.0	0.7	244
PAAm-B-CS-PA	533.0	2.1	64150	PAAm	-	-	-
	531.7	2.3	72293				
				PAAm-B-CS-PA	134.9	1.0	114
					133.5	1.4	1125
					132.6	0.6	218
					132.0	0.5	181



Şekil 3.67 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA yapılarının Na 1s ve Al 2p orbital pikleri

Çizelge 3.19 B-CS-PA, PAAm ve PAAm-B-CS-PA yapılarının Na 1s ve Al 2p XPS spektral verileri

Na 1s→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.	Al 2p→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.
B-CS-PA	1074.2	0.73	409	B-CS-PA	73.7	1.5	2258
	1073.3	0.56	466		72.9	0.9	617
	1072.3	1.37	2868		72.3	1.2	954
	1071.0	1.95	4026	PAAm	-	-	-
PAAm	-	-	-	PAAm-B-CS-PA	72.4	2.0	2840
PAAm-B-CS-PA	1071.5	0.76	746				
	1070.2	0.91	499				



Şekil 3.68 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA yapılarının Si 2p orbital pikleri

Çizelge 3.20 B-CS-PA, PAAm ve PAAm-B-CS-PA yapılarının Si 2p XPS spektral verileri

Si 2p→	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.
B-CS-PA	101.9	1.7	7563
	101.1	1.4	4057
	100.5	1.6	3700
PAAm	-	-	-
PAAm-B-CS-PA	101.1	2.3	1265
	100.5	2.0	9809

PAAm-B-CS-PA kompozit oluşumu, Şekil 3.65-68 ve Çizelge 3.17-20 içerikleri ile kaynakça verileri birlikte değerlendirilerek aşağıda sunulmuştur;

a) C 1s orbital pikleri

1. B-CS-PA’da görülen C=O/O-C-O (287.4 eV), C-N/C=N (285.3 ve 286.3 eV) ve C-C/C-H (284.4 ve 284.1 eV) pikleri C 1s orbital piklerini tanımlamaktadır. 284-287 eV pikleri B-CS-PA spektrumunda da görülmektedir. Bu durum, kompozit oluşumunda B katılımının CS-PA yapısını etkilemediğini göstermektedir.
2. 287.4 eV (C=O/C-O) ve 284.3 eV (C-C/C-H) PAAm yapısındaki karakteristik piklerdir,
3. B-CS-PA ve PAAm’deki C 1s orbital pikleri PAAm-B-CS-PA spektrumunda da yer alarak bu kompozitin oluşumunu teyid etmektedir.

b) N 1s orbital pikleri

B-CS-PA'da da gözlenen N 1s orbital amid ve amin (399-402 eV) ve PAAm'deki amid (399.3 eV) pikleri PAAm-B-CS-PA spektrumunda da yer almaktadır. Bileşenlerin katkıları kompozit orbital spektrumunda ilgili piklerde şiddet artışı olarak gözlenmektedir.

c) O 1s orbital pikleri

B-CS-PA yapısında 532.6 eV'de tek karakteristik pik olarak görülen O 1s orbital piki farklı kimyasal grup etkileşimlerine bağlı olarak PAAm'de 531.2 eV'de yer almaktadır. PAAm-B-CS-PA'da görülen O 1s orbital pikleri bu kompozite ait 2 bileşeni temsil etmektedir.

d) P 2p orbital pikleri

PAAm 'P' içermez. 132-134 eV aralığındaki P 2p_{1/2} ve 2p_{3/2} orbital piklerinin hem B-CS-PA'da hem de PAAm-B-CS-PA da bulunması kompozit oluşumuyla ilgili kanıttır.

e) Na 1s orbital pikleri

PAAm 'Na' içermez. 1070-1072 eV Na 1s orbital pikleri hem B-CS-PA hem de PAAm-B-CS-PA kompozit yapılarında karakteristik pikleriyle tanımlanabilmektedir.

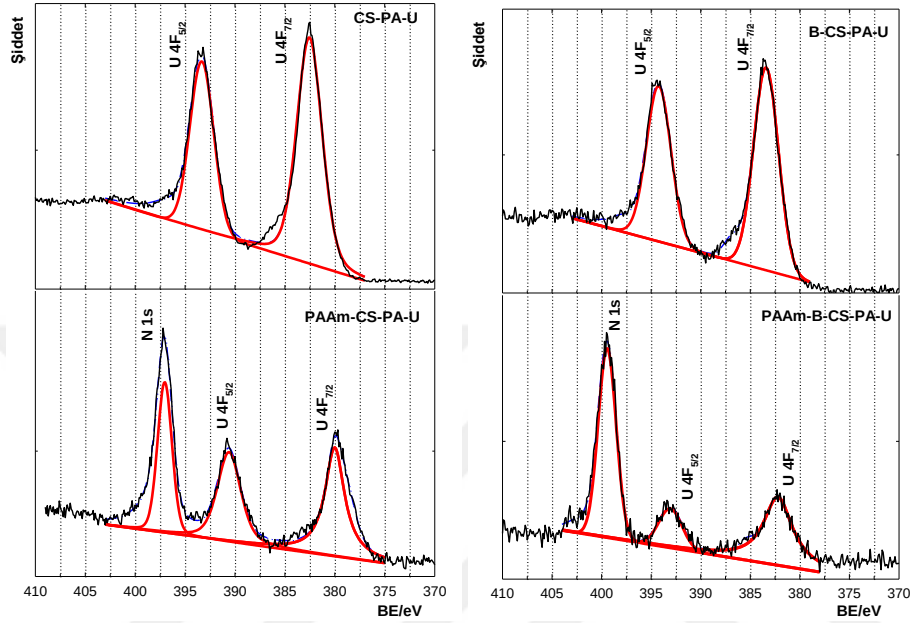
f) Al 2p orbital pikleri

PAAm 'Al' içermez. B'deki Al₂O₃ ile ilgili 72-74 eV Al 2p orbital pikleri B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA kompozitlerinin Al içerik aynılıklarını kanıtlamaktadır.

g) Si 2p orbital pikleri

PAAm 'Si' içermez. B yapısında yer alan 'Si' (SiO₂) elementine ait 100-102 eV Si 2p orbital piklerinin B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA'da görülmesi oluşan PAAm içerikli kompozitin B-CS-PA ile birlikte taşınan B içeriğini teyid etmektedir.

CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-BA ve PAAm-B-CS-BA kompozitlerinin UO_2^{2+} adsorpsiyonu sonrası N 1s ve U 4f için saptanan açıl momentum orbital pikleri, bu piklerin gösterdiği bağlanma enerjileri, pik çözünürlükleri (FWHM) ve pik alanları Şekil 3.69 ve Çizelge 3.21’de sunulmuştur.



Şekil 3.69 UO_2^{2+} adsorplamış kompozitlerin U 4f ve N 1s orbital pikleri (CS-PA-U ile PAAm- CS-PA-U ve B-CS-PA-U ile PAAm-B-CS-PA-U karşılaştırılmıştır)

Çizelge 3.21 Kompozit materyallere UO_2^{2+} adsorpsiyonu sonrası N 1s ve U 4f XPS spektral verileri

CS-PA-U	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.	B-CS-PA-U	BE/eV	FWHM/eV	Alan/Say.S.
U 4f→	393.3	2.8	63132	U 4f→	394.2	2.9	25193
	382.6	3.0	101418		383.4	3.0	32828
N 1s→ -				N 1s→ -			
PAAm-CS-PA-U				PAAm-B-CS-PA-U			
U 4f→	392.6	2.8	12763	U 4f→	393.1	2.8	2758
	382.0	2.4	16238		382.2	3.6	9105
N 1s→	399.0	1.7	11768	N 1s→	399.4	2.1	10290

Şekil 3.69 ve Çizelge 3.21 verileri, yararlanılan kaynakçalarla birlikte değerlendirilerek aşağıdaki yorum ve sonuçlara ulaşılmıştır:

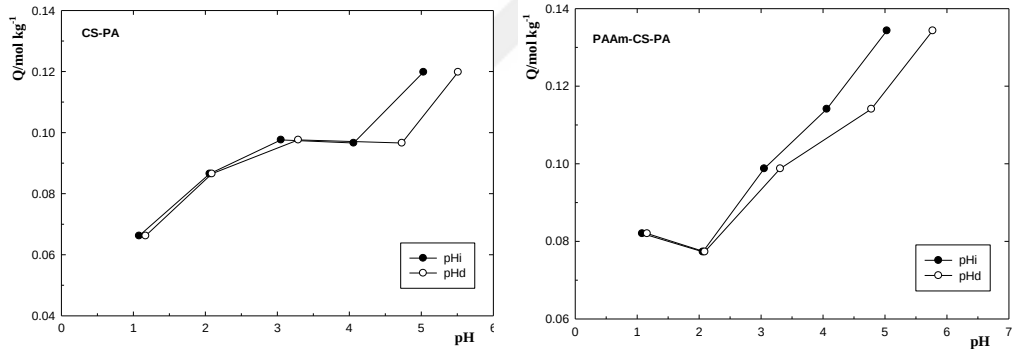
1. UO_2^{2+} adsorplamış yapıların tümünde U 4f açısal momentum orbital pikleri kaynakçalarda U(VI) için verilen değerlere uyumlu olarak U 4f_{7/2} için 282-283 eV ve U 4f_{5/2} için 393-394 eV olarak gözlenmiştir.
2. UO_2^{2+} adsorplamış yapıların hiç birinde protonlanmış amin ($-\text{NH}_2^+$) grupları ile ilgili ≈ 401 eV N 1s orbital piki gözlenmemiştir.
3. Amid gruplarındaki ($-\text{N}-\text{C}=\text{O}$) N ile ilgili ≈ 399 eV piki PAAm içeren UO_2^{2+} adsorplamış kompozitlerde oldukça belirgin bir şiddete sahip pik olarak tanımlanabilmektedir.
4. Yukarıdaki saptamalar, kompozitlerin bileşiminde yer alan CS-PA poli-elektrolit kompleks yapısının UO_2^{2+} adsorpsiyonuna katkı sağlayan bileşenlerden biri olduğunu kanıtlamaktadır. CS-PA'nın UO_2^{2+} adsorpsiyonu yapısındaki protonlanmış amin ($-\text{NH}_3^+$) ile kompleks oluşturma şeklinde gerçekleşmektedir. Bu değerlendirmenin en önemli sonucu ise UO_2^{2+} adsorpsiyonu sürecinde kompozit yapılarındaki PAAm bünyesinde yer alan amid uçlarının ($-\text{N}-\text{C}=\text{O}$) herhangi bir katkısının olmayışıdır. Nitekim, PAAm yapısına UO_2^{2+} adsorpsiyonu ön araştırmamızın sonuçları bu özelliği teyit etmiştir; saf PAAm UO_2^{2+} adsorplamamıştır.

3.3 CS-PA Polielektrolit Kompleksinin ve PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA Kompozitlerinin UO_2^{2+} için Adsorban Özelliklerinin Araştırılması

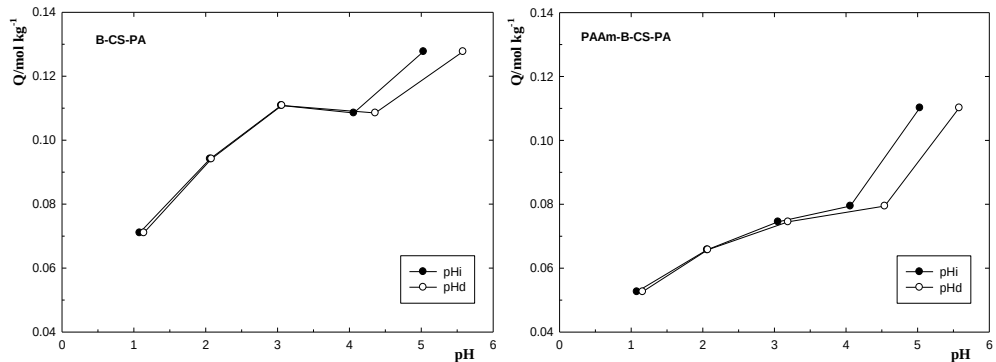
Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen kompozit materyallerin UO_2^{2+} için adsorban özellikleri pH, derişim, zaman ve sıcaklığa bağı olarak karakterize edilmiş ve elde edilen bulgular aşağıda tartışılmıştır.

3.3.1 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değışimi

UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değışimi araştırması için 500 ppm sabit derişimde UO_2^{2+} içeren farklı başlangıç pH değıerlerine sahip çözeltilerden adsorplanan miktarlar ölçülmüştür. Adsorplanan miktarların başlangıç ve adsorpsiyon sonrası denge pH değıerleri ile değışimi Şekil 3.70-71 ve Çizelge 3.22’de sunulmuştur. Uranil iyonlarının sulu çözeltilerde $pH > 5.5$ ’de çökme göstermesi (Michard ve ark., 1996; Sutton ve Burastero, 2004; Sadeghi ve Sheikhzadeh, 2009 ve Gök, 2010) nedeniyle pH ile değışim araştırması için maksimum pH, $pH=5$ ile sınırlı tutulmuştur.



Şekil 3.70 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değışimi
{ $[UO_2^{2+}]$ =500 ppm, Doz=0.1 g/10 mL }

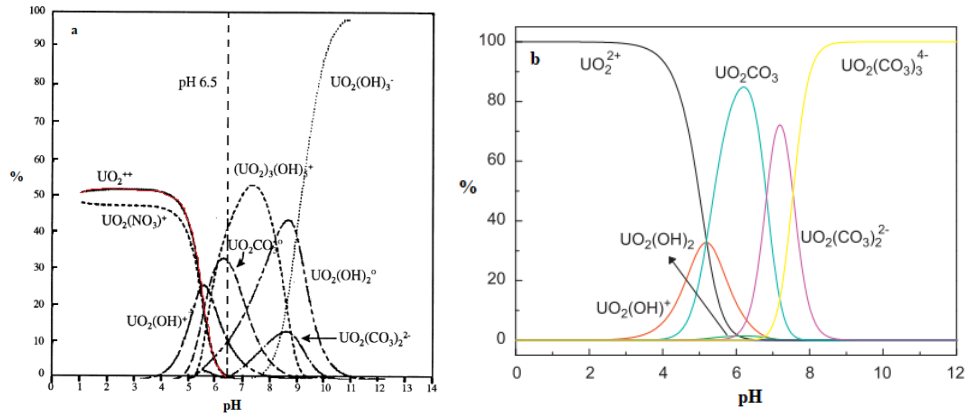


Şekil 3.71 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değışimi
{ $[UO_2^{2+}]$ =500 ppm, Doz=0.1 g/10 mL }

Çizelge 3.22 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişimi

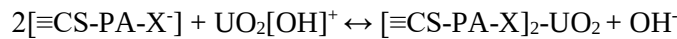
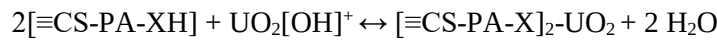
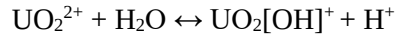
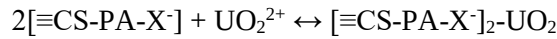
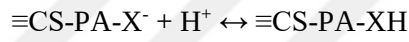
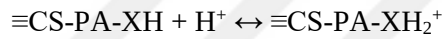
Materyal	pH_i	pH_d	ΔpH (pH_d-pH_i)	Q/molkg⁻¹
CS-PA	1.08	1.17	0.09	0.07
	2.06	2.09	0.03	0.09
	3.05	3.29	0.24	0.10
	4.06	4.73	0.67	0.10
	5.03	5.51	0.48	0.12
PAAm-CS-PA	1.08	1.16	0.08	0.08
	2.06	2.09	0.03	0.08
	3.05	3.31	0.26	0.10
	4.06	4.78	0.72	0.11
	5.03	5.77	0.74	0.13
B-CS-PA	1.08	1.14	0.06	0.07
	2.06	2.08	0.02	0.09
	3.05	3.06	0.01	0.11
	4.06	4.36	0.30	0.11
	5.03	5.58	0.55	0.13
PAAm-B-CS-PA	1.08	1.16	0.08	0.05
	2.06	2.07	0.01	0.07
	3.05	3.19	0.14	0.07
	4.06	4.54	0.48	0.08
	5.03	5.58	0.55	0.11

Şekil 3.70-71 ve Çizelge 3.22’den adsorplanan UO_2^{2+} miktarının artan pH ile arttığı ve $\text{pH}_d > \text{pH}_i$ olduğu görülmektedir. $\text{pH}_i=1-5$ aralığında artan pH ile adsorplanan miktar değişimi $0.07-0.13 \text{ mol kg}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. $\text{pH}_d > \text{pH}_i$ özelliği kompozitlerin SYN değerleri ile açıklanabilir; bu eşik değer altında adsorban yüzeyi baskın yük olarak pozitif yüklü olmasına karşın tüm yüzeyde etkin değildir ve halen pozitif yüklü türler için çekici merkezler bulunur. Bunun sonucu olarak H^+ ve UO_2^{2+} iyonları arasında yüzeye adsorpsiyon yarışı sürer ve sonuçta çözelti ortamından eksilen H^+ iyonları çözelti pH değerinde yükselmeye neden olur. UO_2^{2+} , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2$ ve UO_2OH^+ asidik bölgeden nötrale yakın pH’lara kadar, çözeltilerde bulunan başlıca hidroliz ürünü komplekslerdir (Şekil 3.72a-3.72b), (Piron ve Domard, 1997; Krestou ve ark., 2004; Khani ve ark., 2006). Bu araştırmanın yapıldığı pH koşullarında da ‘ UO_2^{2+} ’ iyonları etkin tür olup adsorpsiyon bu türün adsorban yüzeyindeki aktif merkezleriyle kompleks oluşturması şeklinde gerçekleşir.



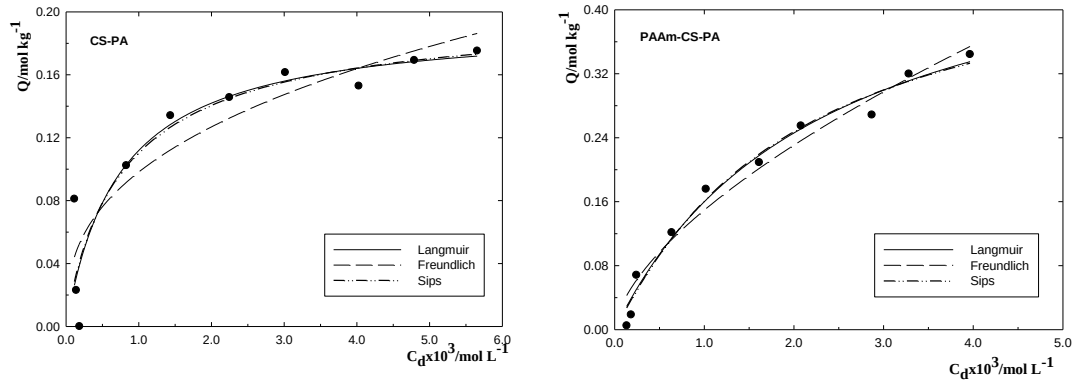
Şekil 3.72 pH'nin fonksiyonu olarak UO_2^{2+} iyon türlerinin pH'ye bağlı % dağılımları { (a) $[\text{UO}_2^{2+}] = 2 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ve $[\text{NaNO}_3] = 0.17$, Piron ve Domard, (1997)'den yararlanılarak düzenlenmiştir; (b) CO_2 varlığında UO_2^{2+} 'nın bağlı tür dağılımı, Niu ve ark., (2009)'dan yararlanılarak düzenlenmiştir }

Yukarıda açıklanan adsorpsiyon dengeleri değerlendirilerek, PAAm-CS-PA için '≡CS-PA' ve aktif adsorban merkezler için '-X' simgeleriyle gösterildiği aşağıdaki mekanizmalar önerilmiştir.

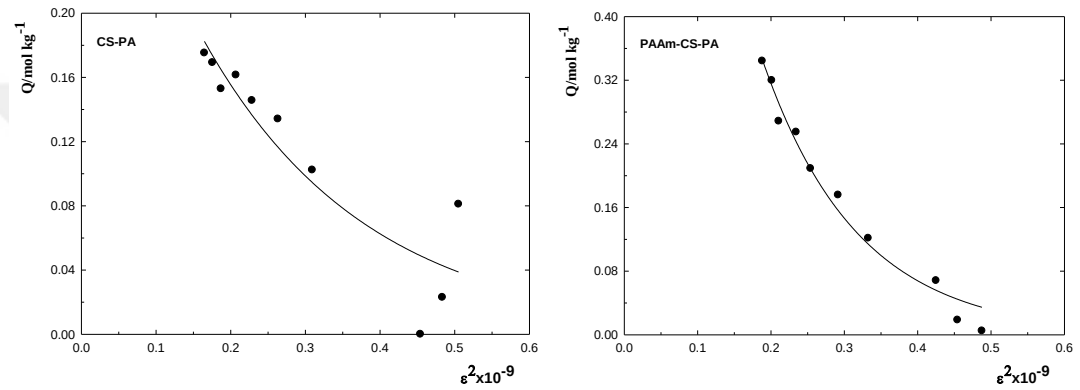


3.3.2 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun derişimle değişimi

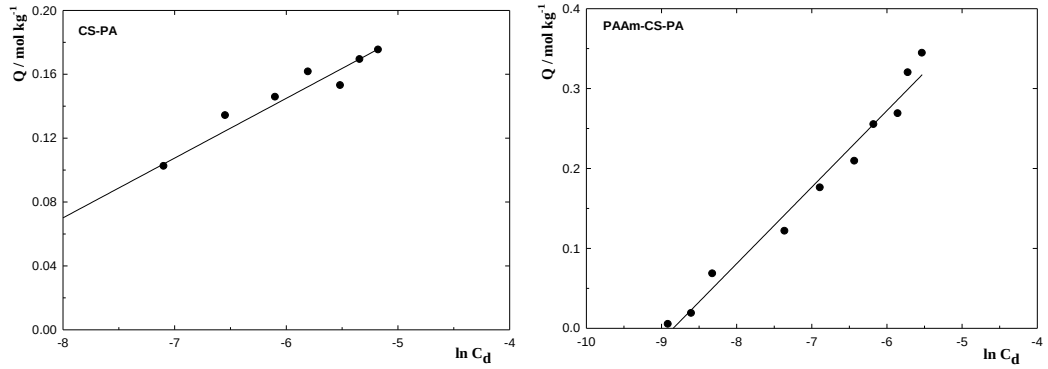
Araştırmaya konusu kompozitlerin UO_2^{2+} adsorpsiyonu için adsorban özellikleri derişim değişimine bağlı olarak incelenmiş ve $Q - \text{Cd}$, $Q - \varepsilon^2$ ve $Q - \ln \text{Cd}$ grafikleriyle oluşturulan deneysel izotermelerin Langmuir, Freunlich ve Sips ($Q - \text{Cd}$), D-R ($Q - \varepsilon^2$) ve Temkin ($Q - \ln \text{Cd}$) modellerine uyumundan yararlanarak parametreler türetilmiştir. İzoterm ve bunların ilgi modellere uyumundan türetilen parametreler Şekil 3.73-78 ve Çizelge 3.23'te sunulmuştur.



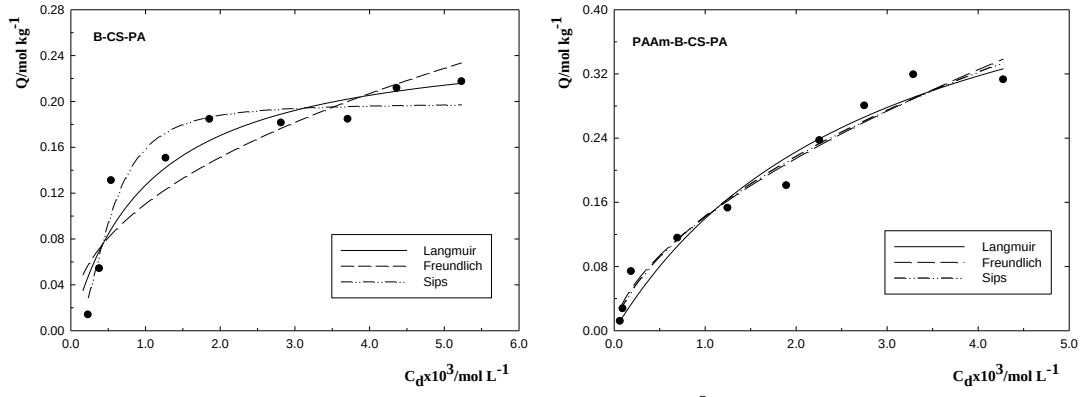
Şekil 3.73 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin Langmuir, Freundlich ve Sips modellerine uyumu
 $\{[UO_2^{2+}]_0=50-2000 \text{ ppm, Doz} =0.1 \text{ g/10 mL}\}$



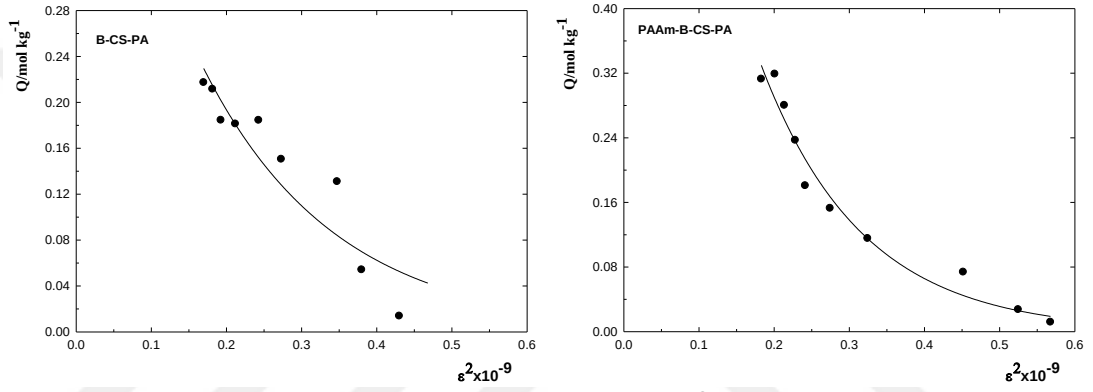
Şekil 3.74 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin D-R modeline uyumu
 $\{[UO_2^{2+}]_0=50-2000 \text{ ppm, Doz} =0.1 \text{ g/10 mL}\}$



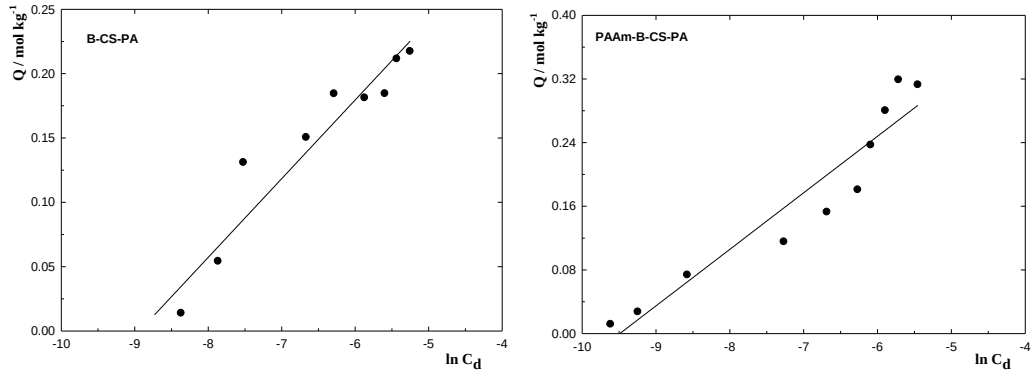
Şekil 3.75 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin Temkin modeline uyumu
 $\{[UO_2^{2+}]_0=50-2000 \text{ ppm, Doz} =0.1 \text{ g/10 mL}\}$



Şekil 3.76 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin Langmuir, Freundlich ve Sips modellerine uyumu
 $\{[\text{UO}_2^{2+}]_0=50-2000 \text{ ppm, Doz } =0.1 \text{ g/10 mL}\}$



Şekil 3.77 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin D-R modeline uyumu
 $\{[\text{UO}_2^{2+}]_0=50-2000 \text{ ppm, Doz } =0.1 \text{ g/10 mL}\}$



Şekil 3.78 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin Temkin modeline uyumu
 $\{[\text{UO}_2^{2+}]_0=50-2000 \text{ ppm, Doz } =0.1 \text{ g/10 mL}\}$

Çizelge 3.23 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA kompozitlerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Sips ve Temkin modellerine uyumundan türetilen parametreler

	<u>CS-PA</u>	<u>PAAm-CS-PA</u>	<u>B-CS-PA</u>	<u>PAAm-B-CS-PA</u>
<u>Langmuir</u>				
$X_L/\text{mol kg}^{-1}$	0.19	0.53 (0.80)*	0.26	0.55 (0.83)*
$K_L/\text{L mol}^{-1}$	1357	430	963	340
R^2	0.861	0.982	0.915	0.963
<u>Freundlich</u>				
X_F	1.26	11.32	2.51	8.90
β	0.37	0.63	0.45	0.60
R^2	0.827	0.969	0.842	0.969
<u>D-R</u>				
X_{DR}	0.39	1.47	0.60	1.28
$-K_{DR} \times 10^9$	4.55	7.69	5.65	7.43
R^2	0.845	0.979	0.871	0.969
<u>SIPS</u>				
X_S	0.20	0.49	0.20	1.59
β_S	0.92	1.06	2.17	0.68
R^2	0.862	0.982	0.934	0.970
<u>Temkin</u>				
$A_T/\text{L mol}^{-1} \times 10^{-3}$	19.53	6.92	7.54	13.15
R^2	0.844	0.978	0.936	0.908

*Adsorban (CS-PA veya B-CS-PA) birim kütlesine normalize edilmiş adsorpsiyon kapasiteleri (Kompozitler kütlece %66.7 CS-PA veya B-CS-PA içermektedir)

Çizelge 3.23'ten görüldüğü gibi deneysel olarak elde edilen izotermelerin tümü her üç modele istatistiksel olarak uyumludur ($p < 0.05$).

UO_2^{2+} adsorpsiyon izotermi için elde edilen 'Q-C_d' Langmuir grafiklerinin Giles adsorpsiyon izoterminden L-tipe uyumlu olduğu görülmüştür; kompozitler UO_2^{2+} iyonu için yüksek adsorpsiyon ilgisine sahiptir. Artan derisimle birlikte adsorplanan miktarlar artmakta ve bir platoya ulaşmaktadır. Bu plato adsorbanın 'tek tabaka kapasitesinin, X_L ' doyduğunu tanımlar. Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (X_L) değerlerinin PAAm-CS-PA [$0.53 \text{ mol kg}^{-1} \approx 0.80 \text{ mol (kg CS-PA)}^{-1}$] $\approx$ PAAm-B-CS-PA [$0.55 \text{ mol kg}^{-1} \approx 0.83 \text{ mol (kg B-CS-PA)}^{-1}$] $>$ B-CS-PA [0.26 mol kg^{-1}] $>$ CS-PA [0.19 mol kg^{-1}] sıralamasında olduğu bulunmuştur. X_L sonuçları; CS-PA'ya B katılımı sonucu görülen kapasite artışının B'nin bir adsorban olarak davrandığını ve/veya sinerjik etki gösterdiğini, PAAm katılımıyla görülen artışın ise kompozitin inert özellikteki PAAm içindeki dispersiyonu sonucu oluşan adsorpsiyon yüzey artışının katalizör etki yaptığını açıklamaktadır. Freundlich ve D-R modellerinden türetilen ve X_L ile ilişkilendirilebilecek X_F ve X_{D-R} değerleri de X_L sıralaması ile uyum göstermektedir.

Bu araştırmada da Freundlich modele göre kompozitlerin β değerleri beklenildiği gibi $0 < \beta < 1$ aralığında bulunmuştur. PAAm içermeyen CS-PA ve B-CS-PA yapılarının PAAm'lı yapılara göre daha küçük β değerlerine sahip olması bu kompozitlerin göreceli olarak daha heterojen adsorban yüzeylerine sahip olduklarını göstermiştir.

B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA için SIPS modelinden elde edilen β_s değerlerinin 1'den büyük oranda sapma göstermesi (sırasıyla 2.17 ve 0.68) bu adsorbanlar için UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Freundlich-Langmuir modellerinin bileşimi özellik gösterdiğini açıklamaktadır. Buna göre UO_2^{2+} adsorpsiyonu düşük başlangıç derşimlerinde Freundlich modeline uyarken yüksek derşimlerde Langmuir modele uyum göstermektedir (Aslan ve ark., 2022).

D-R ve Temkin modellerinden hesaplanan adsorpsiyon enerjileri ile ilgili sonuçlar konu ilgisi nedeniyle adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi (Termodinamik) bölümünde tartişılmıştır.

50 veya 500 ppm UO_2^{2+} içeren model çözeltiler için Langmuir parametreleri kullanılarak hesaplanan boyutsuzluk (R_L) ve bu çözeltilerdeki iyonların %50 veya %90 oranda katı faza aktarılması (adsorpsiyonu) için gerekli adsorban kütleler  izelge 3.24'te sunulmuştur.

Çizelge 3.24 Adsorbanlar için hesaplanan boyutsuzluk ve %50 veya %90 oranda adsorpsiyon için gerekli adsorban kütle değerleri ($C_0=50$ ve 500 ppm UO_2^{2+})

Adsorban	R_L		$(W/V) / gL^{-1}$			
	50 ppm	500 ppm	50 ppm		500 ppm	
			%50	%90	%50	%90
CS-PA	0.80	0.28	4.4	35.8	8.7	43.7
PAAm-CS-PA	0.93	0.56	4.6	39.8	6.1	42.6
B-CS-PA	0.85	0.36	4.3	36.6	7.6	42.3
PAAm-B-CS-PA	0.94	0.61	5.5	48.4	7.0	51.2

R_L değerlerinin, $0 < R_L < 1$ aralığında olması adsorbanın ilgilenilen iyon için verimliliğini (daha küçük olan daha verimli; $K_{L1} > K_{L2} \Rightarrow R_{L1} < R_{L2}$) tanımlamaktadır. Çizelge 3.24'te sunulan ' R_L ' değerleri beklendiği gibi CS-PA ve B-CS-PA'nın PAAm-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA'dan adsorban olarak daha uygun/verimli olduğunu göstermektedir.

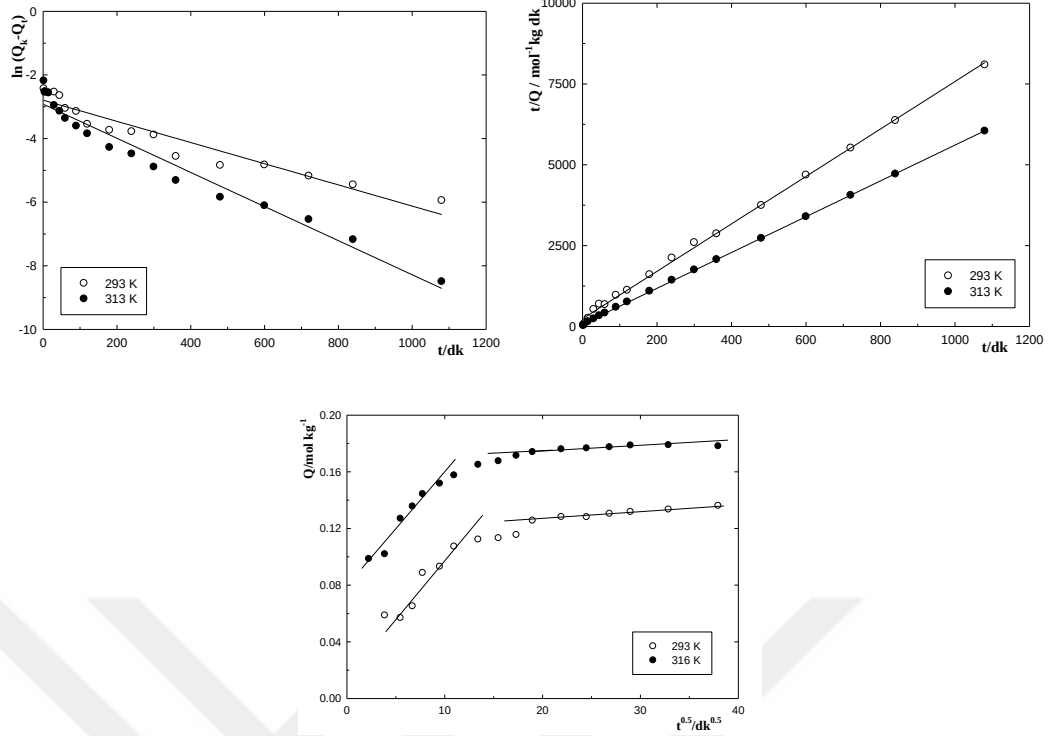
Araştırmamız konusu kompozit materyallerin UO_2^{2+} iyonu için bulunan Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri (X_L) kaynakçalarda yer alan benzer bileşenli kompozitlerin adsorpsiyon değerleriyle kıyaslanmış ve bulunan sonuçların diğer adsorbanlar arasında dikkate alınabilecek büyüklükte olduğu görülmüştür (Çizelge 3.25).

Çizelge 3.25 Literatürde yer alan bazı kompozitlere UO_2^{2+} adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi kıyaslaması

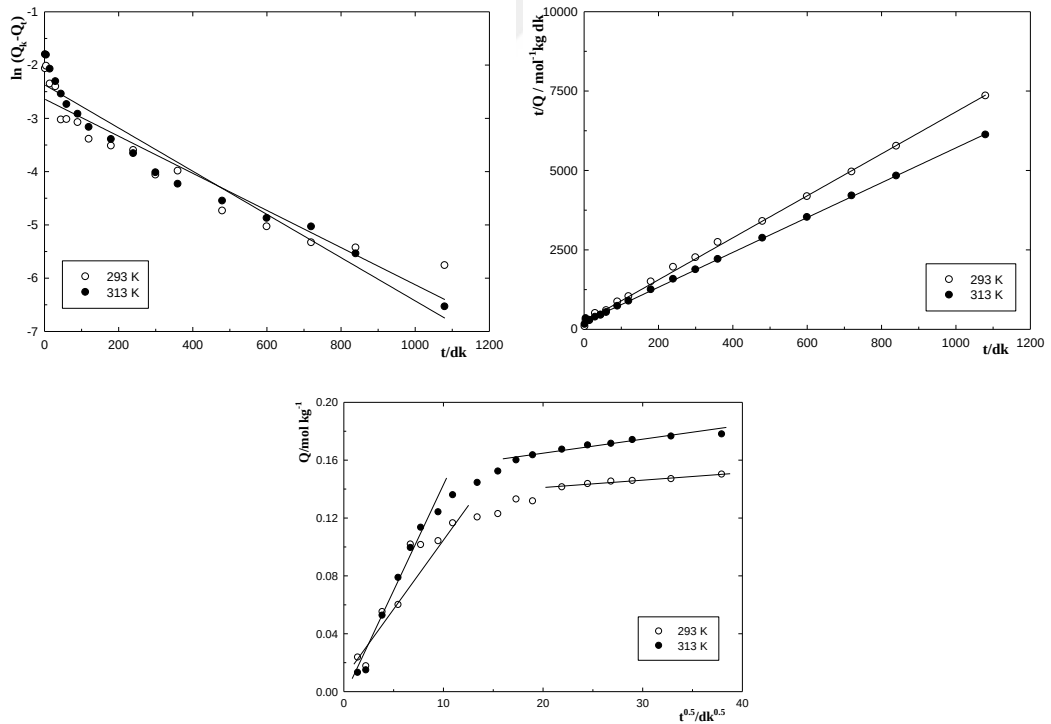
<u>Adsorban</u>	<u>$X_L/\text{mol kg}^{-1}$</u>	<u>Kaynakça</u>
CS/poli(akrilamit)	0.27	(Akkaya ve Ulusoy, 2008)
Çapraz bağlı CS	0.26	(Wang ve ark., 2009)
Çapraz bağlı CS	1.22	(Sabarudin ve ark., 2007)
CS/perlit kompozit	0.55	(Hasan ve ark., 2007)
CS/etilendiamin kompleks	0.30	(Wang ve ark., 2011)
CS/PVA hidrojel	0.57	(Liu ve ark., 2010)
CS, CS/clinoptilolite	1.79, 2.08	(Humelnicu ve ark., 2011)
Modifiye nano gözenekli karbon	0.53	(Kim ve ark., 2010)
PAAm-bentonit	0.19	(Şimşek ve Ulusoy, 2004)
Amin/amid/benzamid aşılı silikajel	0.15, 0.07, 0.05	(Venkatesan ve ark., 2004)
Hidroksiapatit	1.14	(Baybaş ve Ulusoy, 2012)
PAAm-Hidroksiapatit	2.87	(Baybaş ve Ulusoy, 2012)
Aminoasit modifiye zeolite Y	0.55, 0.18, 0.41	(Li ve ark., 2020)
CS/PA/B/PAAm kompozit	0.19, 0.26, 0.80, 0.83	(Bu çalışma)

3.3.3 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun kinetiği

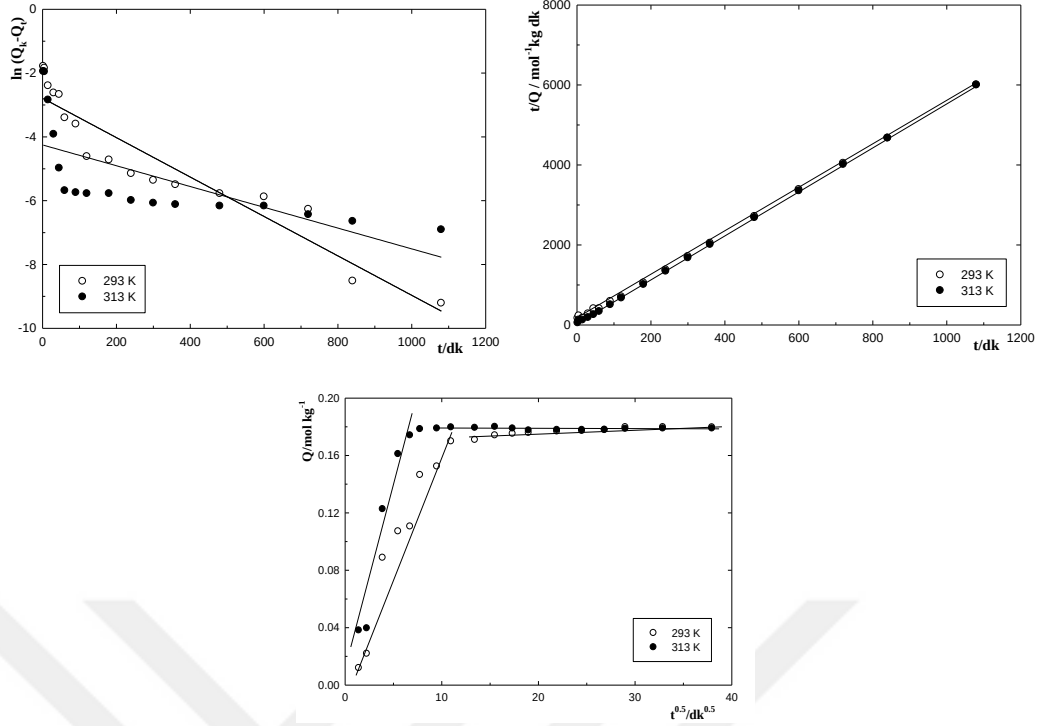
Kompozitlerin UO_2^{2+} adsorpsiyonunun zamanla değişimi iki farklı sıcaklık için (293 – 316 K) incelenerek ‘Q-t’ ilişkisi sözde bir-/ikinci, Langmuir kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyum açısından değerlendirilmiş ve ilgili parametreler türetilmiştir (Şekil 3.79-82 ve Çizelge 3.26-27). Ayrıca iki farklı sıcaklık için bulunan hız sabitlerinden yararlanarak Arrhenius aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.



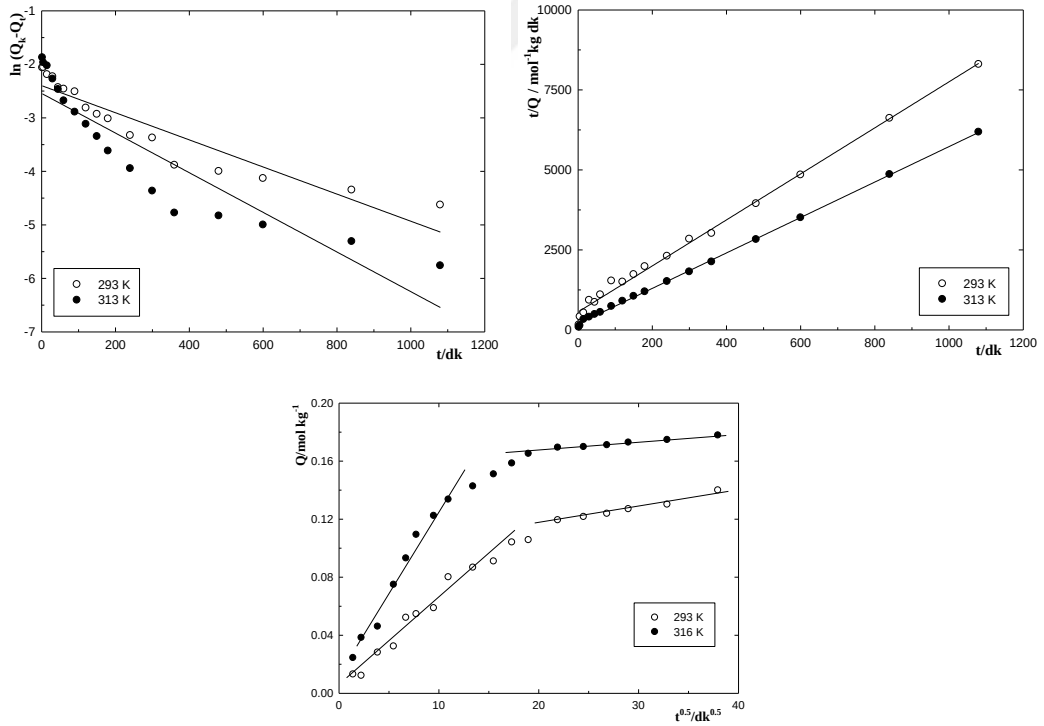
Şekil 3.79 CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sözde birinci/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyumu
 $\{[\text{UO}_2^{2+}]_0=500 \text{ ppm, Doz}=0.2 \text{ g/20 mL}\}$



Şekil 3.80 PAAm-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sözde birinci/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyumu
 $\{[\text{UO}_2^{2+}]_0=500 \text{ ppm, Doz}=0.2 \text{ g/20 mL}\}$



Şekil 3.81 B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sözde birinci/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyumu
 $\{[\text{UO}_2^{2+}]_0=500 \text{ ppm}, \text{Doz}=0.2 \text{ g/20 mL}\}$



Şekil 3.82 PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sözde birinci/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyumu
 $\{[\text{UO}_2^{2+}]_0=500 \text{ ppm}, \text{Doz}=0.2 \text{ g/20 mL}\}$

Çizelge 3.26 Kompozitler üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sözde bir-/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modelleri uyumundan türetilen parametreler

	<u>CS-PA</u>		<u>PAAm-CS-PA</u>		<u>B-CS-PA</u>		<u>PAAm-B-CS-PA</u>	
	293 K	316 K	293 K	316 K	293 K	316 K	293 K	316 K
<u>Sözde birinci derece</u>								
$k_1 \times 10^3 / dk^{-1}$	3.3	5.4	3.5	4.1	3.3	6.2	2.5	3.7
$Q_k / mol\ kg^{-1}$	0.06	0.05	0.07	0.09	0.01	0.06	0.09	0.08
$Q_d / mol\ kg^{-1}$	0.14	0.18	0.15	0.18	0.18	0.18	0.14	0.18
R^2	0.927	0.963	0.908	0.943	0.897	0.462	0.878	0.837
$\% \Delta q$	6.43	5.14	6.94	7.45	8.12	9.53	6.27	6.81
$H_1 \times 10^3 / mol\ kg^{-1} dk^{-1}$	0.20	0.29	0.25	0.38	0.05	0.38	0.23	0.29
$t_{1/2} / dk$	210	128	198	169	210	111	277	187
$*E_a / kJmol^{-1}$	(16.5)		(5.3)		(21.1)		(13.1)	
<u>Sözde ikinci derece</u>								
$k_2 / mol^{-1} kg\ dk^{-1}$	0.23	0.42	0.18	0.13	0.27	1.10	0.09	0.16
$Q_k / mol\ kg^{-1}$	0.14	0.18	0.15	0.18	0.18	0.18	0.14	0.18
$Q_d / mol\ kg^{-1}$	0.14	0.18	0.15	0.18	0.18	0.18	0.14	0.18
R^2	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.995	0.999
$\% \Delta q$	3.74	2.43	4.20	2.78	4.90	4.06	5.25	4.72
$H_2 \times 10^3 / mol\ kg^{-1} dk^{-1}$	4.22	13.82	4.25	4.42	9.10	36.0	1.78	5.29
$t_{1/2} / dk$	32	13	35	41	20	5	77	34
$*E_a / kJmol^{-1}$	(20.8)		**(-11.3)		(47.2)		(18.9)	
<u>Weber-Morris</u>								
<u>Yüzeve taşınım/adsorpsiyon</u>								
$k_y \times 10^3 / mol\ kg^{-1} dk^{-0.5}$	5.71	8.88	9.21	13.88	16.95	28.81	5.93	11.97
R^2	0.908	0.916	0.874	0.964	0.929	0.946	0.971	0.982
<u>Parçacık içine difüzyon</u>								
$k_i \times 10^3 / mol\ kg^{-1} dk^{-0.5}$	0.50	0.50	0.50	0.70	0.30	0.08	1.30	0.50
R^2	0.980	0.743	0.967	0.953	0.891	0.745	0.973	0.985

*Arrhenius denklemi kullanılarak hesaplanan etkinleşme enerjisi, ** $E_a < 0$ ile ilgili değerlendirme için Bölüm 3.4.3'e bkz.

Çizelge 3.27 Kompozitlere UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Langmuir kinetik modele uyum parametreleri
 $\{[UO_2^{2+}]_0 = 1.852 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, D = 0.01 \text{ kg L}^{-1}, \text{Langmuir parametreleri Çizelge 3.23'ten alınmıştır}\}$

<u>Materyal</u>	<u>*$C_d \times 10^4$</u>	<u>$\Theta_{e,d}$</u>	<u>$\Theta_{e,k}$</u>	<u>(k_1/k_2)</u>	<u>$\Theta_{e,k} - k_1/k_2$</u>	<u>Langmuir model</u>
CS-PA	4.888	0.716	0.532	1.297	0<	1. derece
PAAm-CS-PA	3.481	0.283	0.223	1.342	0<	1. derece
B-CS-PA	0.518	0.692	0.421	1.269	0<	1. derece
PAAm-B-CS-PA	4.512	0.254	0.201	1.468	0<	1. derece

$\% \Delta q$ değerinin küçük ve R^2 değerinin bire yakınlığı deneysel verilerin incelenen modellere uyumu ile ilgili bir ölçüttür (Moussout ve ark., 2018). Her bir sıcaklık için deneysel olarak bulunan adsorplanan miktar değerleri (Q_d) ile kinetik modellerden hesaplanan (Q_k) değerlerinin yaklaşık aynı değeri vermesi modellere uyumun başka bir göstergesidir. Buna göre, UO_2^{2+} adsorpsiyon kinetiği hem $\% \Delta q$ hem de R^2 değerlerinin sağladığı kanıtlarla tüm kompozitler için sözde ikinci derece modele daha iyi uyum göstermektedir.

Birinci ve ikinci derece kinetik modellere göre beklenildiği gibi tüm kinetik hız sabitleri artan sıcaklıkla artmaktadır. 'k' ile doğrudan ilişkili adsorpsiyon başlangıç hız değerleri de (H) artan sıcaklıkla artmaktadır. Bu değişim PAAm-CS-PA için anlamlı bulunmamıştır.

CS-PA ve B-CS-PA değerleri kıyaslandığında CS-PA yapısına B katılımının her iki modelde de 'k' sabitini artıran bir etki gösterdiği bulunmuştur. Daha yüksek uyumun kanıtlandığı ikinci derece modele uyum sonuçları her iki kompozite de PAAm eklenmesinin 'k' sabitini anlamlı bir şekilde azalttığı görülmüştür; bu durum PAAm, UO_2^{2+} iyonlarının adsorbana tutunması sürecine katalizör etkisi gösterdiğini kanıtlar niteliktedir. Bunun beklenen bir sonucu olarak aktivasyon enerjisi de azalmaktadır. 'k' değerlerindeki değişimlere paralel olarak $t_{1/2}$ değerleri de artan sıcaklıkla azalmaktadır.

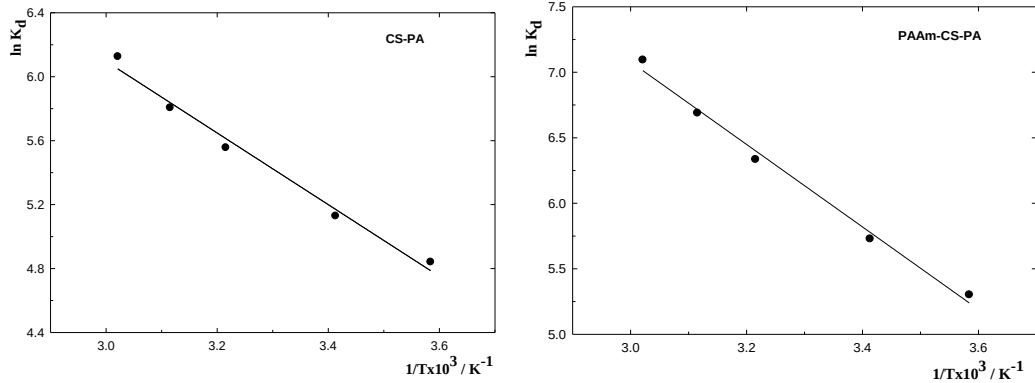
Weber-Morris difüzyon modeli ile ilgili sonuçlar elde edilen kinetik grafiğinin iki bileşene ayrılarak incelenebileceğini göstermektedir. Birinci bileşen (dik eğime sahip) adsorpsiyonun başlangıcında hızlı bir şekilde gerçekleşen yüzeye taşınımı, ikinci bileşen ise yüzeyden adsorban gözenekleri ve aktif merkezlere doğru aktarımı da içeren süreci tanımlamaktadır. Üçüncü aşamada ise aktif merkezlere adroplanma gerçekleşmektedir (Wang ve Guo, 2020). Weber-Morris difüzyon modeli grafiklerinin iki doğrusal bileşenli olması ve bunlardan ikinci bileşenin sahip olduğu oldukça düşük eğim adsorpsiyon sürecinin en yavaş yürüyen süreç olarak ($k_y \gg k_i$) iyon değişimi/kompleks oluşumu ile gerçekleştiğine kanıt olarak değerlendirilebilir.

Langmuir parametresi (K_L) ve başlangıç derişimi (C_0) olmak üzere Langmuir kinetik modeline göre hesaplanan oranının (k_1/k_2) Çizelge 3.27'ye göre $k_1/k_2 \geq \theta_e$ olması adsorpsiyonun birinci dereceden modele daha uygun olduğunu göstermektedir (Liu ve Shen, 2008).

3.3.4 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun termodinamiği

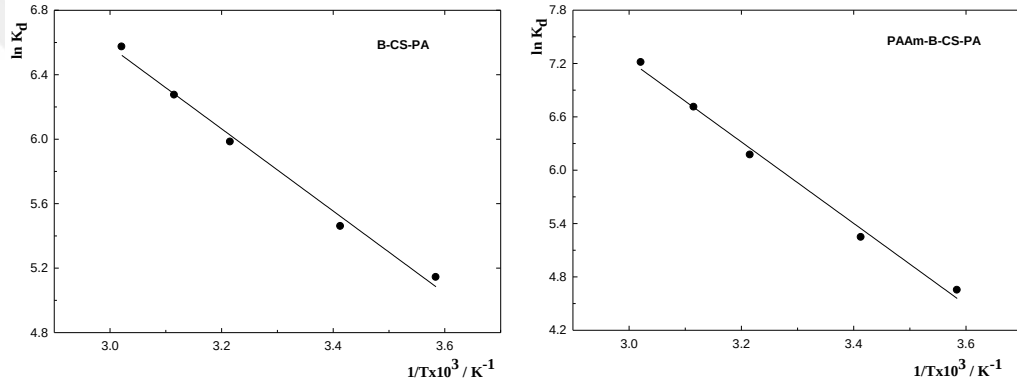
Kompozitlere UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi araştırmasından elde edilen verilerle oluşturulan ' $\ln K_d - 1/T$ ' grafikleri ve bunların van't Hoff denkleminde uyumundan hesaplanan ΔH , ΔS ve ΔG değerleri ile uyum katsayıları Şekil 3.83-84 ve Çizelge 3.28'de sunulmuştur. Adsorpsiyonun derişime bağlı değişimi (izoterm) araştırmasından elde edilen ' K_L ' ve Temkin izoterm sabitinden (A_T) hesaplanan adsorpsiyon serbest entalpi (ΔG) değerleri, D-R modelinden türetilen E_{DR} değerleri

ve kinetik parametrelerden elde edilen termodinamik büyüklükler (E_a ve ΔH_a) tartışmaya uygunluğu açısından aynı çizelgede verilmiştir.



Şekil 3.83 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun van't Hoff ilişkisine uyumu

{ $[UO_2^{2+}]_0=500$ ppm, Doz=0.1 g/10 mL}



Şekil 3.84 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun van't Hoff ilişkisine uyumu

{ $[UO_2^{2+}]_0=500$ ppm, Doz=0.1 g/10 mL}

Çizelge 3.28 Kompozitler üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonu ile ilgili termodinamik parametreler

	<u>CS-PA</u>	<u>PAAm-CS-PA</u>	<u>B-CS-PA</u>	<u>PAAm-B-CS-PA</u>
van't Hoff denklemi				
$\Delta H/kJmol^{-1}$	18.6	26.2	21.2	38.1
$\Delta S/Jmol^{-1}K^{-1}$	106.6	137.4	118.3	174.4
$\Delta G/kJmol^{-1}$	-13.1	-14.8	-14.1	-13.9
R^2	0.986	0.991	0.991	0.993
Langmuir izotermi 'K_L'				
$(\Delta G=-RT \ln K_L)/kJmol^{-1}$	-17.9	-15.0	-17.0	-14.4
Temkin izotermi 'A_T'				
$\Delta G/kJmol^{-1}$	-24.5	-21.9	-22.1	-23.5
D-R İzotermi				
$E_{D-R}/kJmol^{-1}$	10.5	8.1	9.4	8.2
R^2	0.845	0.979	0.871	0.969
Arrhenius bağıntısı				
$E_a/kJmol^{-1}$	¹ (16.5)	5.3	21.1	13.1
	² (20.8)	(-11.3)	(47.2)	(18.9)
$\Delta H_a/kJmol^{-1}$	¹ (14.0)	2.8	18.6	10.6
	² (18.4)	(-13.8)	(44.7)	(16.4)

^{1,2} Sözde birinci ve ikinci derece kinetik uyumundan hesaplanan ' E_a ' ve bunlar için bulunan ' ΔH_a ' değerleri

Adsorpsiyon termodinamiğinin van't Hoff kuramıyla değerlendirilmesi sonuçları adsorpsiyon sürecindeki termodinamik büyüklüklerin değişiminin araştırma konusu kompozitlerin hepsi için endotermik ($\Delta H > 0$), entropi artışı ($\Delta S > 0$) ve entropi kontrollü ($T\Delta S > \Delta H$) olarak kendiliğinden ($\Delta G < 0$) gerçekleştiğini göstermiştir. Sonuçlar CS-PA ve PAAm-CS-PA için karşılaştırıldığında, adsorpsiyon sürecinin PAAm-CS-PA için daha yüksek ısı gerektirdiğini ve buna paralel olarak entropinin de aynı kompozit için daha büyük değişim gösterdiğini kanıtlamaktadır. Bulunan serbest entalpi değişimi değerleri kısmen PAAm-CS-PA lehine olmak üzere her iki kompozit içinde yaklaşık aynı değere sahiptir. Bu kapsamda, B-CS-PA ile PAAm-B-CS-PA için bulunan sonuçlar da entalpi ve entropi değişimleri açısından PAAm-CS-PA için daha büyük olmak üzere aynı özellikleri gösterirken serbest entalpi değişimi her iki kompozit için de yaklaşık aynı değerdedir. Sonuç olarak PAAm içeren yapılar için bulunan adsorpsiyon entalpisi ve entropisindeki değişim kendi saf hallerindeki değişimden daha büyüktür; kompozitlerin PAAm içerisinde dağılmış olarak (dispersiyon) kullanımı kompozit adsorpsiyon kapasitesini ve buna paralel olarak da adsorpsiyon ısını arttırmaktadır.

Bölüm 3.3.2'de tartışılan Langmuir izoterm modelinden bulunan dağılım katsayısı (K_L) ile hesaplanan serbest enerji değişim değerleri beklenildiği gibi K_L büyüklüğü ile paralel olarak artan istemlilik sıralaması göstermektedir; CS-PA > PAAm-CS-PA ve B-CS-PA > PAAm-B-CS-PA.

Tüm kompozitler için Temkin modeli temel alınarak hesaplanan ΔG değerleri ($-21.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) - ($-24.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) arasında herhangi bir sistematik değişim ilişkisi bulunmamıştır. Bulunan değerler farklı kompozit ve kimyasal türler için kaynakçalarda verilen bazı değerlerden [Palmiye meyvesi çekirdek kabuğuna Rhodamine B adsorpsiyonu için 11.2 kJ mol^{-1} (Inyinbor ve ark., 2016) aktif karbon üzerine 2,4 D pestisit adsorpsiyonu için 14.4 kJ mol^{-1} (Hameed ve ark., 2009) ve Mezo-gözenekli alümino üzerine As (III ve V) adsorpsiyonu için $24-26 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Kim ve ark., 2004)] As (III ve V) için bulunan değerlerle daha uyumlu olarak bulunmuştur.

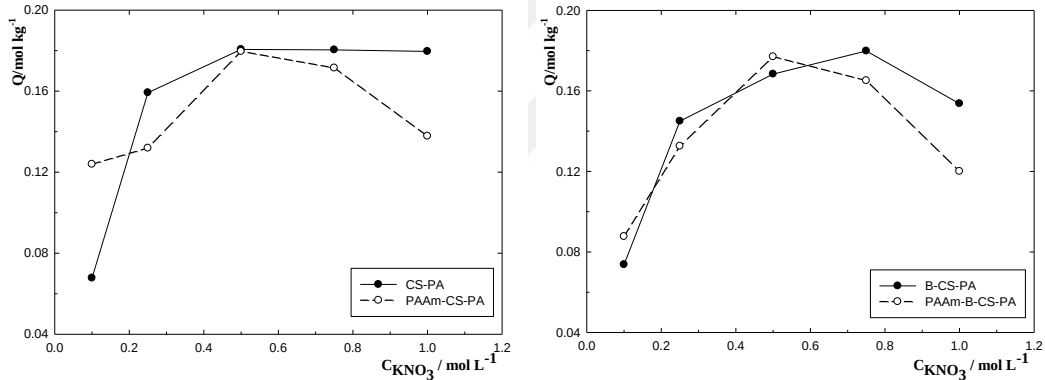
D-R modelinden türetilen adsorpsiyon enerji değerlerinin (E_{D-R}) $E < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ eşik değerinde olması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu ve elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak iyon değişimi ve/veya adsorban yüzeyindeki aktif

merkezlerle kompleks oluşumu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir (Cestari ve ark., 2006; Itodo ve Itodo, 2010).

PAAm içeren kompozitler için hesaplanan aktivasyon enerjilerinin (E_a) özellikle CS-PA için olmak üzere saf kompozitlere göre daha küçük değerlere sahip olması adsorpsiyon sürecine PAAm'in kataliz etkisini göstermektedir. E_a 'ya bağlı olarak hesaplanan adsorpsiyon ısısının değerleri de materyaller temelinde benzer özellikler göstermektedir.

3.3.5 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi

Kompozitlerin UO_2^{2+} adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi, 0.1-1.0 mol L⁻¹ derişim aralığında KNO₃ içeren, 500 ppm UO_2^{2+} çözeltisinden UO_2^{2+} adsorpsiyonu ölçülerek araştırılmıştır. Beş farklı KNO₃ çözeltisi için adsorplanan UO_2^{2+} miktarları ve % adsorpsiyon değerleri Şekil 3.85 ve Çizelge 3.29'da sunulmaktadır.



Şekil 3.85 Kompozitler üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi
 $\{[KNO_3]_0=0.1-1.0 \text{ mol L}^{-1}, \{[UO_2^{2+}]_0=500 \text{ ppm, Doz}=0.1 \text{ g/10 mL}\}$

Çizelge 3.29 Kompozitler üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi

	<u>CS-PA</u>	<u>PAAm-CS-PA</u>	<u>B-CS-PA</u>	<u>PAAm-B-CS-PA</u>
	<u>% Ads.</u>	<u>% Ads.</u>	<u>% Ads.</u>	<u>% Ads.</u>
<u>$[KNO_3]/\text{mol L}^{-1}$</u>				
0.10	36.6 (0.06)*	66.9 (0.12)	39.8 (0.07)	47.3 (0.09)
0.25	86.0 (0.16)	71.2 (0.13)	78.3 (0.14)	71.6 (0.13)
0.50	97.5 (0.18)	97.0 (0.18)	91.0 (0.17)	95.6 (0.18)
0.75	97.4 (0.18)	92.6 (0.17)	97.1 (0.18)	89.2 (0.17)
1.00	97.0 (0.18)	74.4 (0.14)	83.0 (0.15)	64.8 (0.12)

*Q (mol kg⁻¹)

Şekil 3.85 ve Çizelge 3.29'dan görüldüğü üzere CS-PA ve B-CS-PA için adsorpsiyon miktarı 0.75 mol L⁻¹ KNO₃ derişimine kadar artan iyonik şiddetle artış eğilimindeyken,

1 mol L⁻¹ KNO₃ derişiminde PAAm içeren kompozitlerde daha belirgin olmak üzere anlamlı bir şekilde azalmaktadır.

0.75 mol L⁻¹ KNO₃ derişimine kadarki artış daha önceki kaynakçalarda belirtildiğı gibi artan iyonik şiddetin adsorban zeta potansiyelini artırıcı etkisinin bir sonucu olarak değerlendirilebilir; artan zeta potansiyel ölçümü adsorban yüzeyinin iyonik şiddet artışı ile pozitif yüklü uranil türleri için daha çekici merkezler oluşturduğunu göstermektedir (Wang ve ark., 2019). Nitekim pH=4-6 aralığında çözeltideki uranil türleri baskın bir şekilde pozitif yüklü iyonlardır ve bu pH’de maksimum adsorpsiyon görülmektedir (bakınız Bölüm 3.3.1).

Görece yüksek iyonik şiddet ortamında görülen adsorpsiyon azalması iki nedene bağlı olarak açıklanabilir; 1) Ortamdaki K⁺ iyonları UO₂²⁺ için artan yarışmacı iyon etkisi ile uranil adsorpsiyonunu azaltıcı etki göstermektedir, 2) Çözeltinin iyonik şiddeti UO₂²⁺’nin aktivite katsayısını düşürmekte ve bunun sonucu UO₂²⁺’nin kompozit yüzeylere transferini sınırlandırmaktadır (Zhao ve ark., 2008).

3.3.6 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA’nın UO₂²⁺ adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilirliği (Rejenerasyon)

Kompozitlerin 1000 ppm UO₂²⁺ adsorpsiyonu için 6 döngüde, her döngüde 50 mL 0.1 mol L⁻¹ HCl kullanılarak rejenerasyonuyla tekrar kullanılabilirliği araştırılmış ve sonuçlar her döngü için adsorpsiyon ve rejenerasyon verimi olarak aşağıdaki çizelgelerde sunulmuştur.

Çizelge 3.30 Kompozitlere adsorplanmış UO₂²⁺ iyonlarının 1 mL dk⁻¹ eluent akış hızıyla ardıl 10 mL’lik kullanımlarla tamamen geri kazanılmasında toplam 50 mL 0.1 mol L⁻¹ HCl’nin yeterliliğı örneğı

Materyal	Desorpsiyon %				
	10 mL HCl	20 mL HCl	30 mL HCl	40 mL HCl	50 mL HCl
CS-PA	52.5	65.4	75.6	95.3	98.4
PAAm-CS-PA	60.2	72.7	81.9	90.0	99.0
B-CS-PA	63.2	67.8	74.6	88.2	100.0
PAAm-B-CS-PA	61.3	65.9	75.4	91.4	100.0

Çizelge 3.30’da görüldüğü gibi kompozite adsorplanmış UO₂²⁺ miktarının tamamen geri kazanımı için toplam 50 mL 0.1 mol L⁻¹ HCl kullanımı yeterli bulunmuş ve bu

süreç her bir döngü için aynı olmak üzere 5 kez yinelenmiş, elde edilen 6 ardıl kullanım için adsorpsiyon verimleri Çizelge 3.31’de verilmiştir.

Çizelge 3.31 Kompozitlere 1000 ppm UO_2^{2+} çözeltisinden 50 mL 0.1 mol L⁻¹ HCl ile rejenere edilerek 6 ardıl kullanımdan elde edilen % adsorpsiyon değerleri

Kullanım No	Adsorpsiyon %			
	CS-PA	PAAm-CS-PA	B-CS-PA	PAAm-B-CS-PA
1	41.1 (100)*	59.1 (100)	55.1 (100)	52.5 (100)
2	38.9 (94.7)	56.2 (95.0)	51.7 (93.9)	50.1 (95.3)
3	37.9 (92.3)	55.1 (93.3)	47.6 (86.4)	46.8 (89.1)
4	31.2 (76.0)	48.0 (81.3)	44.1 (80.2)	43.8 (83.5)
5	26.5 (64.6)	42.6 (72.1)	43.5 (78.9)	42.8 (81.5)
6	26.1 (63.5)	41.8 (70.8)	42.9 (77.9)	42.3 (80.7)

* İlk kullanım adsorpsiyon veriminin %100 kabul edildiği duruma göre %bağıl miktarlar

6 ardıl kullanımdan elde edilen % adsorpsiyon değerlerine göre tüm kompozitlerin adsorpladığı UO_2^{2+} miktarı artan kullanım sayısı ile birlikte anlamlı bir şekilde azalmaktadır. İlk kullanımdaki adsorpsiyonun %100 kabul edildiği duruma göre hesaplanan bağıl miktarların 6. kullanım sonrasındaki en düşük ve en yüksek % adsorpsiyon değerleri; CS-PA için % 63.5, B-CS-PA için %77.9, PAAm-CS-PA için %70.8 ve PAAm-B-CS-PA % 80.7 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar ardıl kullanımlarla adsorplanan UO_2^{2+} iyonlarının % 98.4-100 oranında geri kazanımları ile birlikte değerlendirildiğinde (Çizelge 3.30); CS-PA yapısına katılan B ve PAAm’nin adsorban özelliklere tekrar kullanılabilirlik ve çözelti ortamına dayanıklılık açısından olumlu katkı sağladığı görülmektedir.

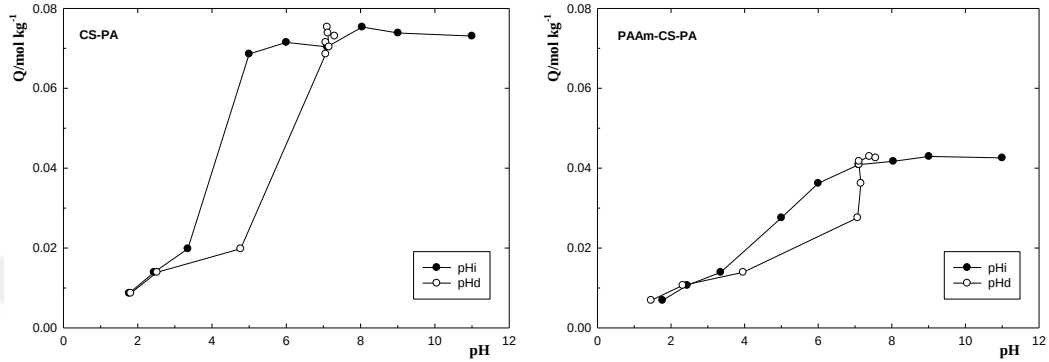
Ardıl kullanımlarla % adsorpsiyon değerlerindeki verim azalması, desorpsiyon işlemleri sürecinde 0.1 mol L⁻¹ HCl çözeltiyle etkileşen adsorbanlardaki aktif merkezlerin (amin ve fosfat uçlar) hidrolize uğrayarak adsorban özelliğini azaltması/kaybetmesi şeklinde değerlendirilebilir.

3.4 CS-PA Polielektrolit Kompleksinin ve PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA Kompozitlerinin MM^+ için Adsorban Özelliklerinin Araştırılması

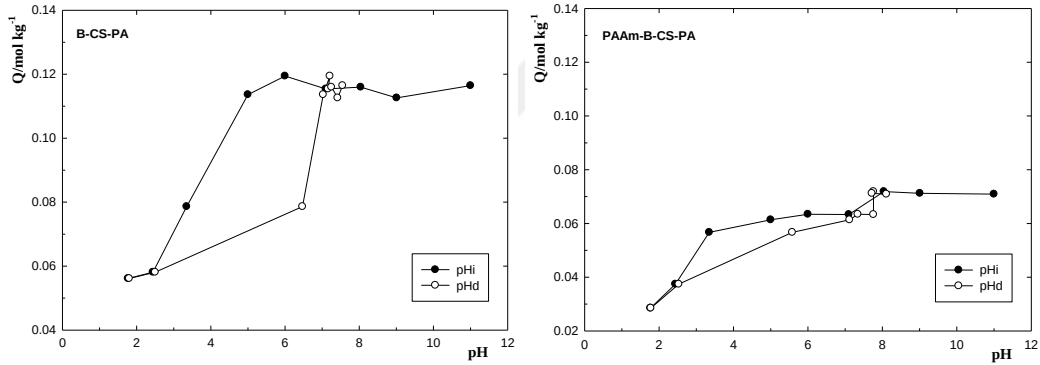
Kompozit materyallerin MM^+ için adsorban özellikleri pH, derişim, zaman ve sıcaklığa bağılı olarak karakterize edilmiş ve elde edilen bulgular aşağıda tartışılmıştır.

3.4.1 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun pH ile değişimi

MM^+ adsorpsiyonunun pH ile değişimi araştırması için 500 ppm sabit derişimde MM^+ içeren farklı başlangıç pH değerlerine sahip ($pH_i=1.77-11.0$) özeltilerden adsorplanan miktarlar ölülmüştür. Adsorplanan miktarların başlangıç ve adsorpsiyon sonrası denge pH değerleri ile değişimi şekil 3.86-87 ve izelge 3.32’de sunulmuştur.



şekil 3.86 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun pH ile değişimi
{ $pH_i=1.77-11.0$, [MM^+]=500 ppm, Doz=0.1 g/10 mL }



şekil 3.87 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun pH ile değişimi
{ $pH_i=1.77-11.0$, [MM^+]=500 ppm, Doz=0.1 g/10 mL }

Çizelge 3.32 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun pH ile değişimi

Materyal	pHi	pHd	ΔpH (pHd-pHi)	$Q/mol\ kg^{-1}$
CS-PA	1.77	1.81	0.04	0.01
	2.44	2.52	0.08	0.01
	3.35	4.77	1.42	0.02
	5.00	7.06	2.06	0.07
	6.00	7.06	1.06	0.07
	7.10	7.15	0.05	0.07
	8.04	7.10	-0.94	0.07
	9.01	7.12	-1.89	0.07
	11.00	7.30	-3.7	0.07
PAAm-CS-PA	1.77	1.46	-0.31	0.01
	2.44	2.32	-0.12	0.01
	3.35	3.96	0.61	0.01
	5.00	7.07	2.07	0.03
	6.00	7.16	1.16	0.03
	7.10	7.11	0.01	0.04
	8.04	7.11	-0.93	0.04
	9.01	7.39	-1.62	0.04
	11.0	7.56	-3.44	0.04 (0.06)*
B-CS-PA	1.77	1.80	0.03	0.05
	2.44	2.50	0.06	0.05
	3.35	6.47	3.12	0.07
	5.00	7.03	2.03	0.11
	6.00	7.21	1.21	0.12
	7.10	7.16	0.06	0.12
	8.04	7.25	-0.79	0.12
	9.01	7.42	-1.59	0.12
	11.0	7.55	-3.45	0.12
PAAm-B-CS-PA	1.77	1.78	0.01	0.03
	2.44	2.53	0.09	0.04
	3.35	5.58	2.23	0.05
	5.00	7.12	2.12	0.06
	6.00	7.34	1.34	0.06
	7.10	7.76	0.66	0.06
	8.04	7.76	-0.28	0.07
	9.01	7.72	-1.29	0.07
	11.0	8.11	-2.89	0.07 (0.11)

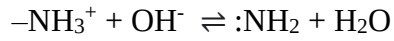
*Saf CS-PA veya B-CS-PA içeriğine göre hesaplanan miktar ($m_{CS-PA}/m_{PAAm-CS-PA}=2/3$)

Bir iyonik boya çözeltisinin pH'si bir adsorbanın yüzey yükünü ve aktif bölgelerinde fonksiyonel grupların ayrışmasını, iyonlaşma derecesi ve boya moleküllerinin yapısal özelliklerini etkileyebilir (Qada ve ark., 2006; L. Wang et al., 2010). Nitekim bu araştırmada da MM^+ adsorpsiyonunun pH ile anlamlı bir şekilde değiştiği gözlemlendi.

Adsorplanan miktarlar kompozitler arasında farklılık göstermezken (Çizelge 3.32 altı dipnota bakınız), herbir adsorbanın adsorpladığı MM^+ miktarının yaklaşık $pH_i=7$ 'ye kadar artan pH ile arttığı ve sonrasında sabit kaldığı görülmektedir. Denge pH'si

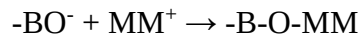
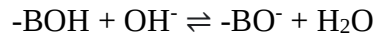
değişimi ise $pH_i < 7$ durumlarda denge pH değeri $pH_d \approx 7$ 'ye kadar artarken ($pH_d > pH_i$) bu değer sonrasında sabit kalmaktadır ($pH_i > pH_d$). MM^+ ile ilgili bu durum önceki araştırmacılar tarafında da rapor edilmiştir (Bhattacharya ve Sharma, 2005; Cengiz ve Cavas, 2008; Wang ve ark., 2008). SYN'den düşük çözelti pH değerlerinde baskın olan yüzey yükü pozitifdir; asidik koşullarda MM^+ ile protonlanmış adsorban yüzeyleri arasında elektrostatik itmeler nedeniyle asidik pH koşullarında MM^+ adsorpsiyon miktarı düşük olmasına karşın yüksek olasılıkla adsorban ve adsorbent arasındaki π - π etkileşimleri nedeniyle asidik pH'da (pH 3-5) bir miktar adsorpsiyon meydana gelir (Zhang ve ark., 2019). Bu çalışmada da küçük pH değerlerinde hidrojen iyonu MM^+ katyonu ile yarışmacı iyondur ve adsorbanın MM^+ için aktif merkezleri asidik pH koşullarında protonlanma nedeni ile aktifliğini kaybeder.

SYN'den büyük çözelti pH değerlerinde ($pH_i > 7$) baskın olan yüzey yükü negatiftir ve bunun sonucu olarak MM^+ adsorplanma olasılığı elektrostatik çekimler nedeniyle artar. Ayrıca, bazik pH'ta adsorbanın (B) yüzeyindeki Na^+ iyonlarının ayrışmasından dolayı iyon değişimi de ($Na^+ \leftrightarrow MM^+$) adsorpsiyona ek katkıda bulunabilir (Islam ve ark., 2017). Bu araştırmanın daha yüksek pH değerlerindeki adsorpsiyon artışı ise özellikle $-NH_3^+$ uçlarından proton kaybı nedeni oluşan bazik elektron çiftlerinin ($-H_2N:$) artan serbestlik kazanmasının sonucu olarak değerlendirilmiştir. Adsorban yüzeyindeki

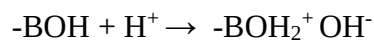


dengeyi ortam pH değerini düşürmektedir.

Yüksek pH'da B yüzeylerine MM^+ adsorpsiyonunu artıran yüzey aktivasyonu ile ilgili kimyasal değişimler aşağıdaki gibi verilebilir (Auta ve Hameed, 2014);

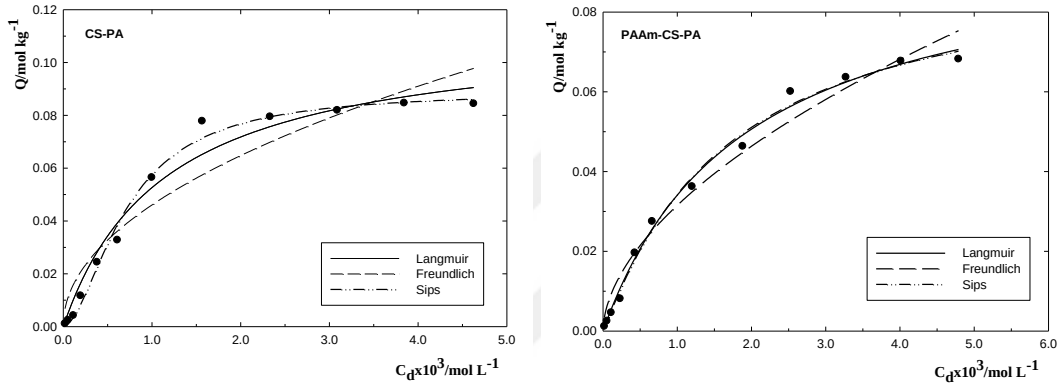


Çözeltinin asidik olması durumunda aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi B yüzeyi pozitif yüklüdür ve bu durumda adsorpsiyonu azaltan, MM^+ iyonları ve pozitif yüklü ($B-OH_2^+$) kenar grupları arasında elektrostatik itmeler baskındır:

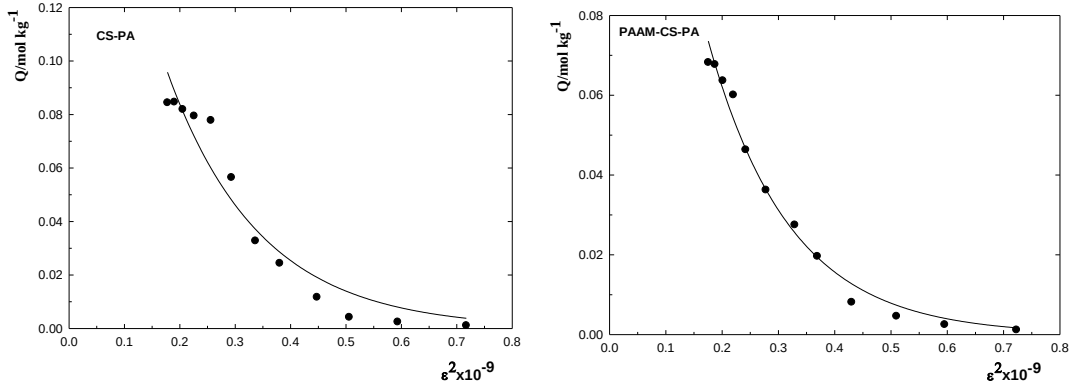


3.4.2 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun derişimle değişimi

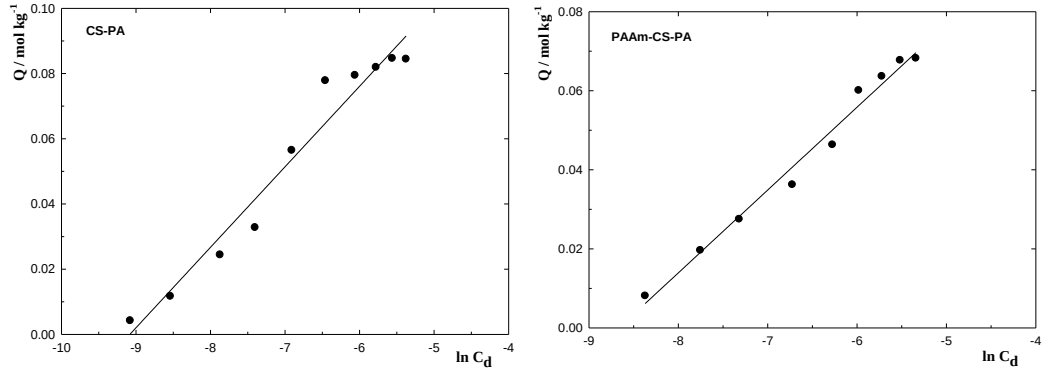
Araştırma konusu kompozitlerin MM^+ adsorpsiyonu için adsorban özellikleri derişim değişimine bağlı olarak incelenmiş ve $Q - C_d$, $Q - \epsilon^2$ ve $Q - \ln C_d$ grafikleriyle oluşturulan deneysel izotermelerin Langmuir, Freunlich ve Sips ($Q - C_d$), D-R ($Q - \epsilon^2$) ve Temkin ($Q - \ln C_d$) modellerine uyumundan yararlanarak parametreler türetilmiştir. İzotermeler ve bunların ilgi modellere uyumundan türetilen parametreler şekil 3.88-93 ve izelge 3.33'de sunulmuştur.



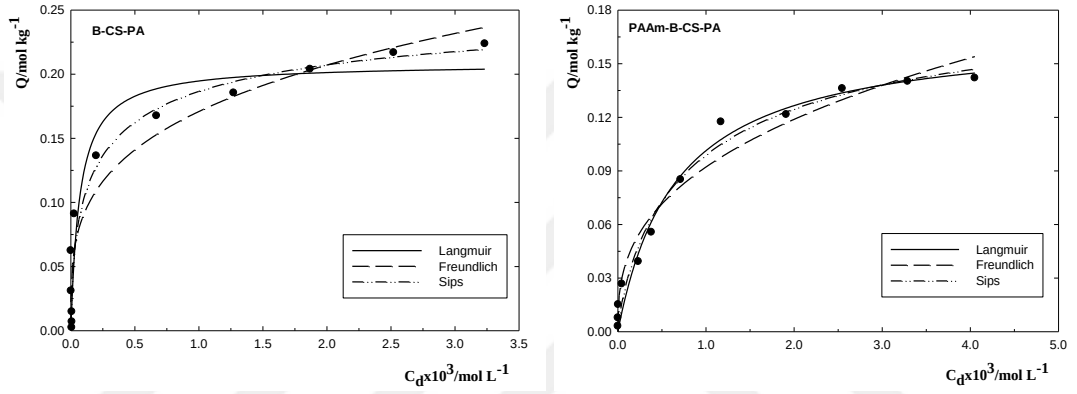
şekil 3.88 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin Langmuir, Freundlich ve Sips modellerine uyumu
 $\{[MM^+]_0=10-1750 \text{ ppm, Doz} =0.1 \text{ g/10 mL}\}$



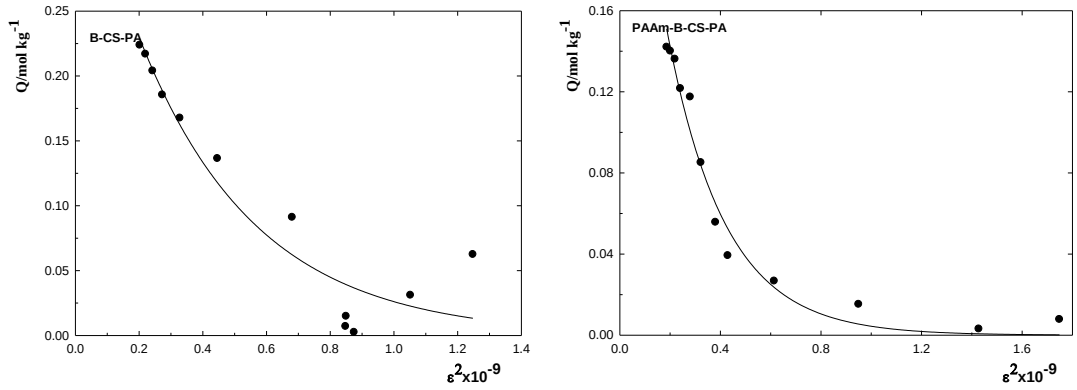
şekil 3.89 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin D-R modeline uyumu
 $\{[MM^+]_0=10-1750 \text{ ppm, Doz} =0.1 \text{ g/10 mL}\}$



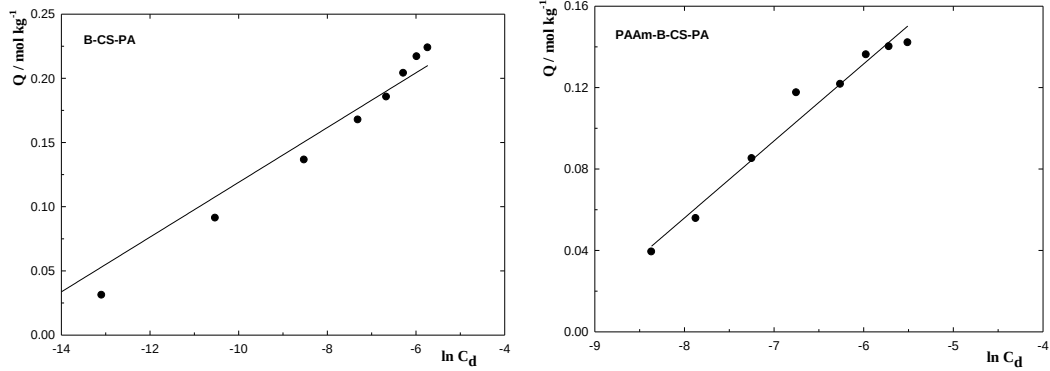
Şekil 3.90 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin Temkin modeline uyumu
 $\{[MM^+]_0=10-1750 \text{ ppm, Doz } =0.1 \text{ g/10 mL}\}$



Şekil 3.91 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin Langmuir, Freundlich ve Sips modellerine uyumu
 $\{[MM^+]_0=10-1750 \text{ ppm, Doz } =0.1 \text{ g/10 mL}\}$



Şekil 3.92 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin D-R modeline uyumu
 $\{[MM^+]_0=10-1750 \text{ ppm, Doz } =0.1 \text{ g/10 mL}\}$



Şekil 3.93 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonu için deneysel izotermelerin Temkin modeline uyumu
 $\{[MM^+]_0=10-1750 \text{ ppm, Doz} =0.1 \text{ g/10 mL}\}$

Çizelge 3.33 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA kompozitlerine MM^+ adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Sips ve Temkin modellerine uyumundan türetilen parametreler

	<u>CS-PA</u>	<u>PAAm-CS-PA</u>	<u>B-CS-PA</u>	<u>PAAm-B-CS-P</u>
Langmuir				
$X_L/\text{mol kg}^{-1}$	0.11	0.10 (0.15)*	0.21	0.17 (0.26)*
$K_L/\text{L mol}^{-1}$	872.51	529.45	14342	1508
R^2	0.975	0.994	0.911	0.979
Freundlich				
X_F	1.37	1.47	1.16	1.16
β	0.49	0.56	0.28	0.37
R^2	0.916	0.975	0.910	0.971
D-R				
X_{DR}	0.28	0.25	0.40	0.34
$-K_{DR} \times 10^9$	5.96	6.89	2.72	4.35
R^2	0.942	0.987	0.921	0.975
Sips				
X_S	0.09	0.09	0.27	0.19
β_s	1.76	1.06	0.57	0.79
R^2	0.993	0.994	0.927	0.980
Temkin				
$A_T/\text{L mol}^{-1} \times 10^{-3}$	8.75	5.70	5.96	13.21
R^2	0.960	0.985	0.934	0.971

*Adsorban (CS-PA veya B-CS-PA) birim kütlesine normalize edilmiş adsorpsiyon kapasiteleri
(Kompozitler kütlece %66.7 CS-PA veya B-CS-PA içermektedir)

Çizelge 3.33'te sunulan regresyon katsayılarıyla (R^2) hesaplanan t-testi sonuçları deneysel olarak elde edilen izotermelerin ilgilenilen tüm modellere istatistiksel olarak uyumlu olduğunu göstermiştir ($p < 0.05$).

Deneysel adsorpsiyon izotermlerine Langmuir model uyum grafikleri adsorpsiyonun Giles izotermlerinden L-tipe uyumlu olduğunu göstermiştir; kompozitler MM^+ için yüksek adsorpsiyon ilgisine sahiptir. Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (X_L) değerlerinin B-CS-PA (0.21 mol kg^{-1}) > PAAm-B-CS-PA [$0.17 \text{ mol kg}^{-1} \equiv 0.26 \text{ mol (kg B-CS-PA)}^{-1}$] > CS-PA (0.11 mol kg^{-1}) > PAAm-CS-PA [$0.10 \text{ mol kg}^{-1} \equiv 0.15 \text{ mol (kg$

CS-PA)⁻¹] sıralamasında olduğu bulunmuştur. X_L sonuçları; CS-PA'ya B katılımının adsorpsiyona ek katkı verdiği (B'nin adsorban olduğunu) ve/veya adsorpsiyona sinerjik etki sağladığı şeklinde yorumlanmıştır. PAAm katılımıyla görülen bağıl azalma bu kompozitlerin kütlece %66.7 CS-PA veya B-CS-PA içermesi nedenlidir.

Freundlich modele göre kompozitlerin β değerleri $0 < \beta < 1$ aralığında bulunmuştur. PAAm içermeyen CS-PA ve B-CS-PA yapılarının PAAm'lı yapılara göre daha küçük β değerlerine sahip olması bu kompozitlerin göreceli olarak daha heterojen adsorban yüzeylerine sahip olduklarını göstermiştir.

D-R modellerinden türetilen X_{D-R} değerleri B-CS-PA (0.40) > PAAm-B-CS-PA (0.34) > CS-PA (0.28) > PAAm-CS-PA (0.25) sıralamasında bulunmuş ve bu sıralamanın Langmuir modelden bulunan değerlerle benzerlik gösterdiği saptanmıştır.

SIPS modelinden β_s değerlerinin en büyük sapma CS-PA ve B-CS-PA'da olmak üzere 1'den farklı oranlarda sapma gösterdiği bulunmuştur. Buna göre MM^+ adsorpsiyonu düşük başlangıç derişimlerinde Freundlich modeline uyarken yüksek derişimlerde Langmuir modele uyum göstermektedir (Aslan ve ark., 2022).

D-R ve Temkin modellerinden hesaplanan adsorpsiyon enerjileri ile ilgili sonuçlar konu ilgisi nedeniyle adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi (Termodinamik) bölümünde tartışılmıştır.

50 veya 500 ppm MM^+ içeren model çözeltiler için Langmuir parametreleri kullanılarak hesaplanan boyutsuzluk (R_L) ve bu çözeltilerdeki iyonların %50 veya %90 oranda katı faza aktarılması (adsorpsiyonu) için gerekli adsorban kütleler Çizelge 3.34'te sunulmuştur.

Çizelge 3.34 Adsorbanlar için hesaplanan boyutsuzluk ve %50 veya %90 oranda adsorpsiyon için gerekli adsorban kütle değerleri

($C_0=50$ ve 500 ppm MM^+)

Adsorban	R_L		$(W/V) / gL^{-1}$			
	50 ppm	500 ppm	50 ppm	500 ppm	50 ppm	500 ppm
			%50	%90	%50	%90
CS-PA	0.88	0.42	11.1	95.1	17.5	106.6
PAAm-CS-PA	0.92	0.55	19.7	171.5	26.7	184.1
B-CS-PA	0.31	0.04	0.7	3.6	4.1	9.7
PAAm-B-CS-PA	0.81	0.30	4.4	35.9	8.5	43.4

R_L değerlerinin, $0 < R_L < 1$ aralığında olması adsorbanın ilgilenilen iyon için verimliliğini (daha küçük olan daha verimli; $K_{L1} > K_{L2} \Rightarrow R_{L1} < R_{L2}$) tanımlamaktadır. Çizelgede sunulan ' R_L ' değerleri B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA'nın CS-PA ve PAAm-CS-PA'dan adsorban olarak daha uygun/verimli olduğunu göstermektedir.

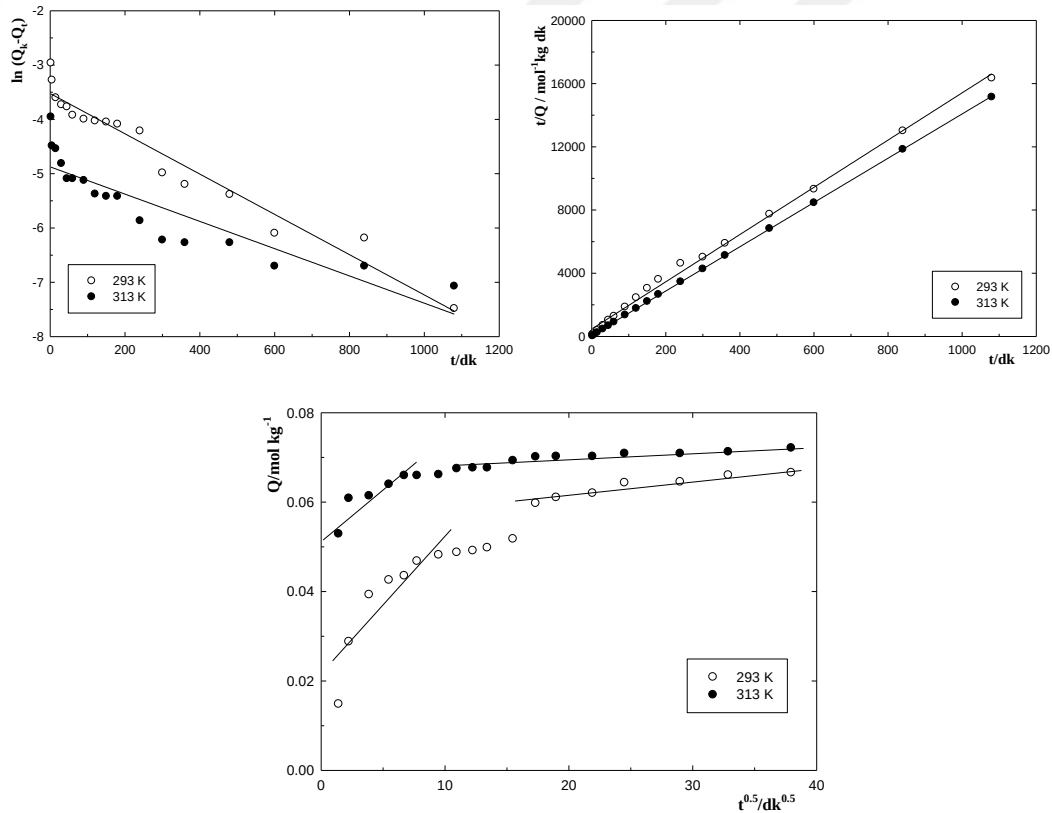
Araştırmamız konusu kompozit materyallerin MM^+ iyonu için bulunan Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri (X_L) kaynakçalarda yer alan benzer bileşenli kompozitlerin adsorpsiyon değerleriyle kıyaslanmış ve bulunan sonuçların diğer adsorbanlar arasında dikkate alınabilecek büyüklükte olduğu görülmüştür (Çizelge 3.35).

Çizelge 3.35 Literatürde yer alan bazı kompozitlere MM^+ adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi kıyaslaması

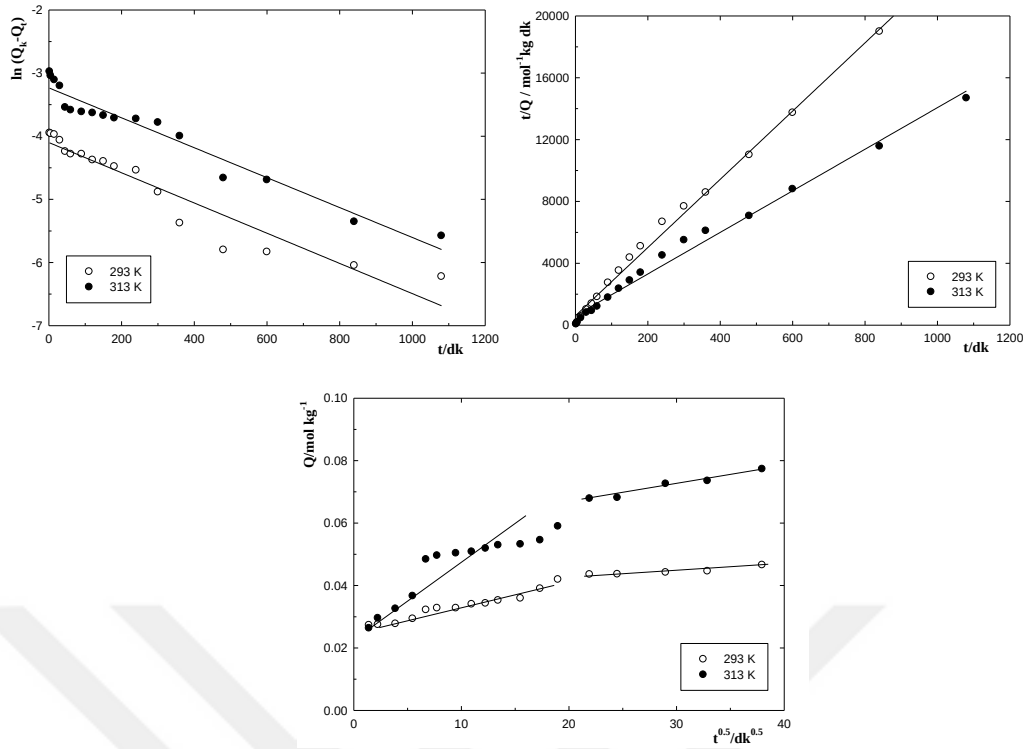
<u>Adsorban</u>	<u>X_L/molkg⁻¹</u>	<u>Kaynakça</u>
Kil	0.01	(Gil ve ark., 2011)
Kaolinit	0.02, 0.06	(Ghosh ve Bhattacharyya, 2002)
PANI Nanotüp	0.03	(Ayad ve El-Nasr, 2010)
Silika Vermikülit	0.04	(Zhao ve ark., 2008)
PANI/Grafenoksit	0.04, 0.06	(El-Sharkaway ve ark., 2020)
Zeolit	0.05	(Jin ve ark., 2008)
Doğal Zeolit	0.06	(Han ve ark., 2009)
PANI Makro-nanopartikül	0.06	(Maruthapandi ve ark., 2018)
PAAm/DxS Hidrojel	0.06	(Perju ve ark., 2012)
CS/Resin	0.08	(Xue ve ark., 2011)
Nanokristal zeolite	0.09, 0.14	(Sohrabnezhad ve Pourahmad, 2010)
Lignin/CS	0.11	(Albadarin ve ark., 2017)
Na/Kil Mineral	0.12, 0.26	(Hajjaji ve ark., 2006)
PANI Nanofiber	0.13	(Duhan ve Kaur, 2019)
PAAm-Z, PAAm-Mt	0.14, 0.08	(Baybaş ve Ulusoy, 2016)
Asit modifiye Kil	0.18, 0.69	(Auta ve Hameed, 2013)
Zeolit-NaA	0.20	(Sapawe ve ark., 2013)
MMT/Demir oksit	0.21	(Cottet ve ark., 2014)
PANI-PA Hidrojel	0.22	(Yan ve ark., 2015)
CS/PANI Hibrit	0.25	(Minisy ve ark., 2019)
Atık aktif kil	0.28	(Weng ve Pan, 2007)
Aktif karbon/Selüloz	0.32	(Somsesta ve ark., 2020)
Fe ₃ O ₄ /MMT nanokompozit	0.33	(Chang ve ark., 2016)
CS-MMT/PANI	0.34	(Minisy ve ark., 2021)
PVA-sodyum aljinat-CS-MMT hidrojel	0.42	(Wang ve ark., 2018)
Karbon/MMT	0.43	(Tong ve ark., 2018)
Kitosan Flake	0.44	(Marrakchi ve ark., 2017)
HA-Am-PAAm-B	0.75	(Anirudhan ve ark., 2008)
CS/PA/B/PAAm içeren kompozitler	0.11, 0.21	(Bu çalışma)

3.4.3 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun kinetiği

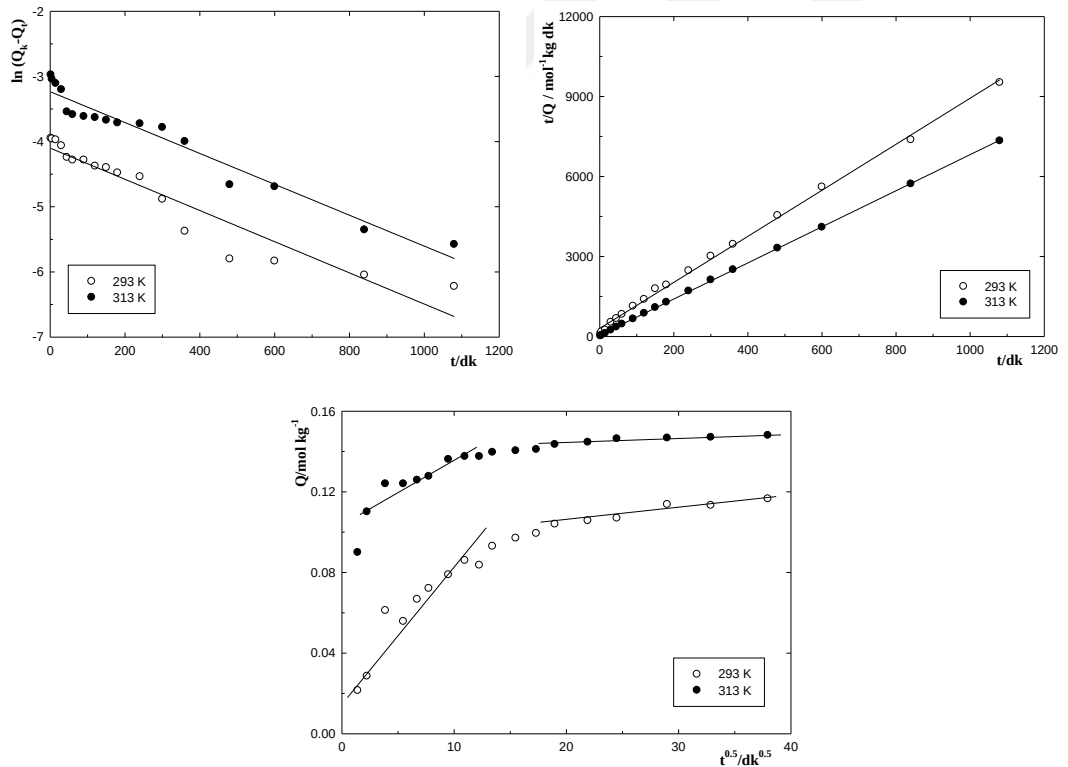
Elde edilen verilerden türetilen parametrelerin kompozitler arası farklılığının istatistiksel olarak daha net görülmesinde daha uygun olacağını düşünerek MM^+ adsorpsiyonunun kinetik açıdan değerlendirilmesinde doğrusallaştırılmış sözde 1 ve 2. derece kinetik denklemleri kullanılmıştır. MM^+ adsorpsiyonunun zamanla değişimi iki farklı sıcaklık için (293–313 K) incelenerek sözde bir/ikinci, Langmuir kinetik modelleri ve Weber Morris difüzyon modeline uyum açısından değerlendirilmiş ve ilgili parametreler türetilmiştir (Şekil 3.94-97 ve Çizelge3.36-37). Ayrıca iki farklı sıcaklık için bulunan hız sabitlerinden yararlanarak Arrhenius aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.



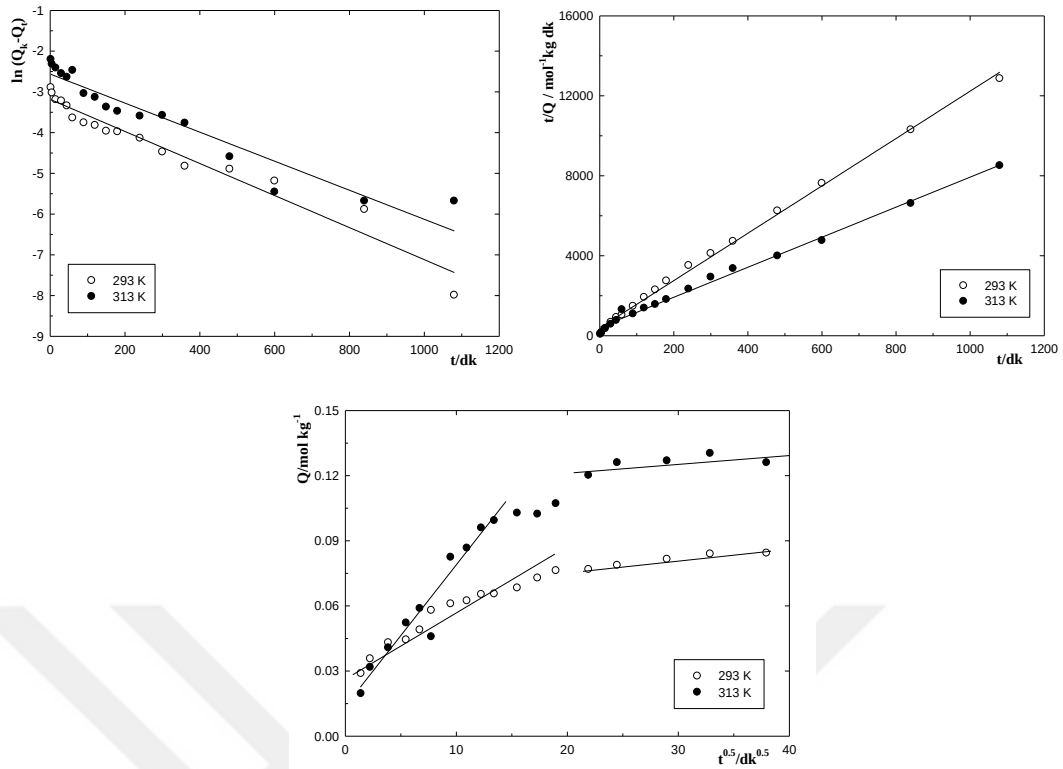
Şekil 3.94 CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun sözde birinci/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyumu
{ $[MM^+]_0=500$ ppm, Doz=0.2 g/20 mL }



Şekil 3.95 PAAm-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun sözde birinci/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyumu
 $\{[MM^+]_0=500 \text{ ppm, Doz}=0.2 \text{ g/20 mL}\}$



Şekil 3.96 B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun sözde birinci/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyumu
 $\{[MM^+]_0=500 \text{ ppm, Doz}=0.2 \text{ g/20 mL}\}$



Şekil 3.97 PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun sözde birinci/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modellerine uyumu
 $\{[MM^+]_0=500 \text{ ppm, Doz}=0.2 \text{ g/20 mL}\}$

Çizelge 3.36 Kompozitler üzerine MM^+ adsorpsiyonunun sözde bir-/ikinci derece kinetik ve Weber Morris difüzyon modelleri uyumundan türetilen parametreler

	<u>CS-PA</u>		<u>PAAm-CS-PA</u>		<u>B-CS-PA</u>		<u>PAAm-B-CS-PA</u>	
	<u>293 K</u>	<u>316 K</u>	<u>293 K</u>	<u>316 K</u>	<u>293 K</u>	<u>316 K</u>	<u>293 K</u>	<u>316 K</u>
<u>Sözde birinci derece</u>								
$k_1 \times 10^3/\text{dk}^{-1}$	3.70	2.50	2.39	2.37	3.14	3.49	3.94	3.57
$Q_k/\text{mol kg}^{-1}$	0.03	0.01	0.02	0.04	0.06	0.02	0.04	0.08
$Q_d/\text{mol kg}^{-1}$	0.06	0.07	0.05	0.08	0.12	0.15	0.08	0.13
R^2	0.952	0.799	0.91	0.949	0.915	0.884	0.953	0.917
$\% \Delta q$	6.78	4.49	6.54	8.40	5.29	5.58	4.64	6.91
$H_1 \times 10^3/\text{mol kg}^{-1} \text{dk}^{-1}$	0.11	0.02	0.04	0.09	0.17	0.08	0.16	0.28
$t_{1/2}/\text{dk}$	187	277	289	292	220	198	176	194
<u>Sözde ikinci derece</u>								
$k_2/\text{mol}^{-1} \text{kg dk}^{-1}$	0.48	2.78	0.81	0.29	0.25	0.89	0.36	0.14
$Q_k/\text{mol kg}^{-1}$	0.06	0.07	0.05	0.07	0.12	0.15	0.08	0.13
$Q_d/\text{mol kg}^{-1}$	0.06	0.07	0.05	0.08	0.12	0.15	0.08	0.13
R^2	0.997	0.999	0.997	0.989	0.998	0.999	0.997	0.993
$\% \Delta q$	3.85	2.58	3.88	3.47	4.14	2.60	4.35	4.84
$H_2 \times 10^3/\text{mol kg}^{-1} \text{dk}^{-1}$	2.1	14.2	1.7	1.6	3.3	19.4	2.6	2.4
$t_{1/2}/\text{dk}$	31	5	27	46	35	7	32	55
$*E_a/\text{kJmol}^{-1}$	(67.2)		(-38.7)		(49.9)		(-37.8)	
<u>Weber-Morris</u>								
<u>Yüzeve adsorpsiyon</u>								
$k_y \times 10^3/\text{mol kg}^{-1} \text{dk}^{-0.5}$	2.30	1.74	0.76	1.70	5.41	4.05	2.50	6.54
R^2	0.725	0.796	0.951	0.829	0.888	0.792	0.938	0.939
<u>Parçacık içine difüzyon</u>								
$k_i \times 10^3/\text{mol kg}^{-1} \text{dk}^{-0.5}$	0.30	0.20	0.18	0.61	0.70	0.22	0.49	0.86
R^2	0.915	0.836	0.872	0.968	0.930	0.885	0.930	0.545

*Arhenius denklemi kullanılarak hesaplanan etkinleşme enerjisi

Çizelge 3.37 Kompozitlere MM^+ adsorpsiyonunun Langmuir kinetik modele uyum parametreleri
 $\{[MM^+]_0=1.563 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, D=0.01 \text{ kg L}^{-1}, \text{Langmuir parametreleri Çizelge 3.33'ten alınmıştır}\}$

Materyal	$*C_d \times 10^4$	$\Theta_{e,d}$	$\Theta_{e,k}$	(k_1/k_2)	$\Theta_{e,k} - k_1/k_2$	Langmuir model
CS-PA	8.750	0.623	0.475	2.511	0<	1. derece
PAAm-CS-PA	7.870	0.772	0.384	3.683	0<	1. derece
B-CS-PA	3.970	0.554	0.674	0.428	0>	1. ve 2. derece hibrit
PAAm-B-CS-PA	2.590	0.765	0.511	1.286	0<	1. derece

$\% \Delta q$ değerinin küçük ve R^2 değerinin bire yakınlığı deneysel verilerin incelenen modellere uyumu ile ilgili bir ölçüttür (Moussout ve ark., 2018). Deneysel olarak bulunan adsorplanan miktar değerleri (Q_d) ile kinetik modellerden hesaplanan (Q_k) değerlerinin birbiriyle aynılığı modellere uyumun destekleyici başka bir göstergesidir. Buna göre MM^+ adsorpsiyon kinetiği, hem $\% \Delta q$ hem de R^2 değerleri sağladığı kanıtlarla araştırdığımız tüm kompozitler için sözde ikinci derece model ile anlamlı bir şekilde uyumludur. Q_d ile Q_k değerlerinin yaklaşık aynı değeri vermesi bu modele uyumun destekleyici göstergesidir.

İkinci derece kinetik modele ait bulgulara göre CS-PA ve B-CS-PA için kinetik hız sabitleri ve başlangıç hızları artan sıcaklıkla artarken PAAm içeren kompozitler için tersi yöndedir. Bu durum, PAAm içeren kompozitlerimiz için alışlagelenin dışında ‘ E_a ’ Arhenius Etkinleşme Enerjisinin negatif bulunmasıyla sonuçlanır. Bu aykırı durumla ilgili olası nedenler:

1. Adsorpsiyon sürecinin Arhenius varsayımındaki etkinleşmiş kompleks modeline uymaması ki bu durumunda E_a hesaplanamaz.
2. MM^+ çözeltilerinde dimerleşme $(MM^+)_2$ ve/veya trimerleşme $(MM^+)_3$ oluşumlarının ekzotermik olması (Ghasemi ve Miladi, 2008; Saha ve Chowdhury, 2011; Jia ve ark., 2018), MM^+ ’nin düşük sıcaklıkta daha çok ve hızlı adsorpsiyonuna neden olmaktadır.
3. PAAm’in kompozitlerin yapısındaki rolü kataliz etkisidir: CS-PA veya B-CS-PA’nın PAAm içindeki dispersiyonu nedenli adsorpsiyon yüzeylerini artırmaktadır, MM^+ ’nin difüzyon yoluyla aktif merkezlere daha hızlı ulaşmasında rol oynamaktadır ve adsorpsiyon ekzotermiktir.

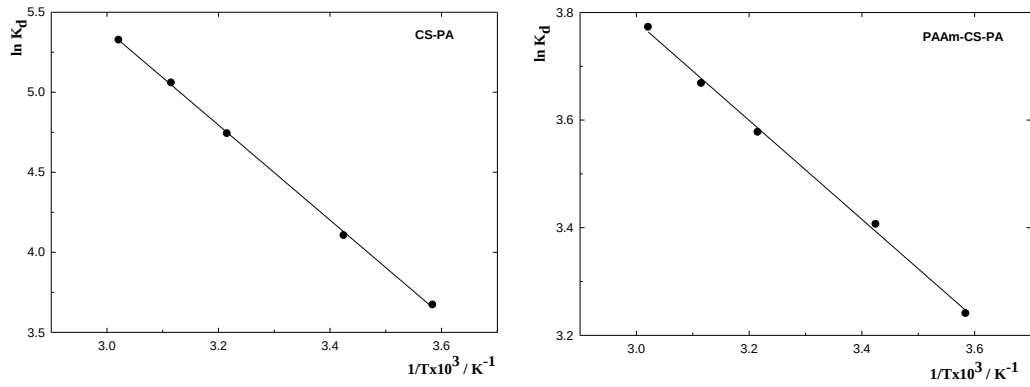
CS-PA/B-CS-PA ve PAAm-CS-PA/PAAm-B-CS-PA için sözde ikinci derece modelden türetilen ‘k’ değerleri kendi içinde kıyaslandığında kompozit yapısına B katılımı ‘k’ sabitinin sayısal değerini küçültmekte yani adsorpsiyon aktivasyon enerjisini artırmaktadır.

Weber-Morris difüzyon modeli grafiklerinin iki doğrusal bileşenli olması ve bunlardan ikinci bileşenin sahip olduğu oldukça düşük eğim adsorpsiyon sürecinin yavaş yürüyen süreç olarak MM^+ için de ($k_y \gg k_i$) iyon değişimi/kompleks oluşumu ile gerçekleştiğine kanıt olarak değerlendirilebilir (Bakınız Bölüm 3.3.3).

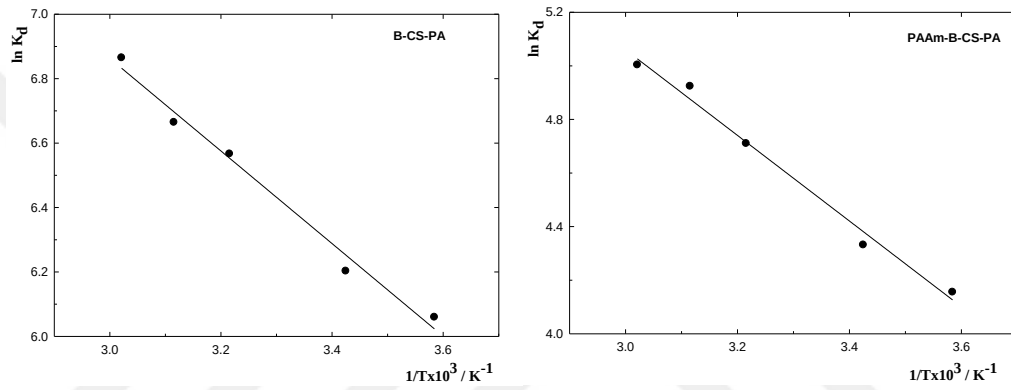
Langmuir kinetik modeline göre hesaplanan (k_1/k_2) ve θ_{ek} değerlerinin CS-PA, PAAm-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA için $k_1/k_2 \geq \theta_{ek}$ olması adsorpsiyonun bu kompozitler için birinci derecede kinetik, B-CS-PA için ise $k_1/k_2 < \theta_{ek}$ olması adsorpsiyonun B-CS-PA için bir- ve ikinci derece kinetiğin bileşimidir (Liu ve Shen, 2008).

3.4.4 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun termodinamiği

Kompozitlere MM^+ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi araştırmasından elde edilen verilerle oluşturulan ‘ $\ln K_d - 1/T$ ’ grafikleri ve bunların van’t Hoff denkleminde uyumundan hesaplanan ΔH , ΔS ve ΔG değerleri ile uyum katsayıları (R^2) Şekil 3.98-99 ve Çizelge 3.38’de sunulmuştur. Adsorpsiyonun derişime bağlı değişimi (izoterm) araştırmasından elde edilen ‘ K_L ’ ve Temkin izoterm sabitinden (A_T) hesaplanan adsorpsiyon serbest entalpi (ΔG) değerleri, D-R modelinden türetilen E_{DR} değerleri ve kinetik parametrelerden elde edilen termodinamik büyüklükler (E_a ve ΔH_a) tartışmaya uygunluğu açısından aynı çizelgede verilmiştir.



Şekil 3.98 CS-PA ve PAAm-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun van't Hoff ilişkisine uyumu
 $\{[MM^+]_0=500 \text{ ppm, Doz}=0.1 \text{ g/10 mL}\}$



Şekil 3.99 B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonunun van't Hoff ilişkisine uyumu
 $\{[MM^+]_0=500 \text{ ppm, Doz}=0.1 \text{ g/10 mL}\}$

Çizelge 3.38 Kompozitler üzerine MM^+ adsorpsiyonu ile ilgili termodinamik parametreler

	<u>CS-PA</u>	<u>PAAm-CS-PA</u>	<u>B-CS-PA</u>	<u>PAAm-B-CS-PA</u>
<u>van't Hoff denklemi</u>				
$\Delta H/kJmol^{-1}$	24.7	7.6	11.9	13.3
$\Delta S/Jmol^{-1}K^{-1}$	118.7	54.4	92.9	81.9
$\Delta G/kJmol^{-1}$	-10.7	-8.6	-15.7	-11.1
R^2	0.999	0.998	0.986	0.989
<u>Langmuir izotermi 'K_L'</u>				
$(\Delta G = -RT \ln K_L)/kJmol^{-1}$	-16.8	-15.5	-23.7	-18.1
<u>Temkin izotermi 'A_T'</u>				
$\Delta G/kJmol^{-1}$	-22.5	-21.4	-21.5	-23.5
<u>D-R İzotermi</u>				
$E_{D-R}/kJmol^{-1}$	9.2	8.5	13.6	10.7
R^2	0.942	0.987	0.921	0.975
<u>Arrhenius bağıntısı</u>				
$E_a/kJmol^{-1}$	¹ (-14.9)	-0.3	4.0	-3.7
	² (67.2)	(-38.7)	(48.9)	(-37.8)
$\Delta H_a/kJmol^{-1}$	¹ (-17.4)	-2.8	1.6	-6.2
	² (64.7)	(-41.2)	(46.5)	(-40.2)

^{1,2} Sözde birinci ve ikinci derece kinetik uyumundan hesaplanan ' E_a ' ve bunlar için bulunan ' ΔH_a ' değerleri

Adsorpsiyon termodinamiğinin van't Hoff kuramıyla değerlendirilmesi sonuçları kompozitlerin hepsi için endotermik ($\Delta H > 0$), entropi artışı ($\Delta S > 0$) ve entropi kontrollü ($T\Delta S > \Delta H$) olarak kendiliğinden ($\Delta G < 0$) gerçekleştiğini göstermiştir. CS-PA ve PAAm-CS-PA için bulunan sonuçlar karşılaştırıldığında, adsorpsiyon sürecinin PAAm 'in CS-PA yapısına katılması adsorpsiyonun daha düşük entalpi ve entropi değimiyle daha istemli gerçekleştiğini göstermektedir. Benzer durum CS-PA yapısına B katılımında da gözlenirken B-CS-PA yapısına PAAm katılımı termodinamik büyüklüklerde anlamlı bir değişime neden olmamıştır.

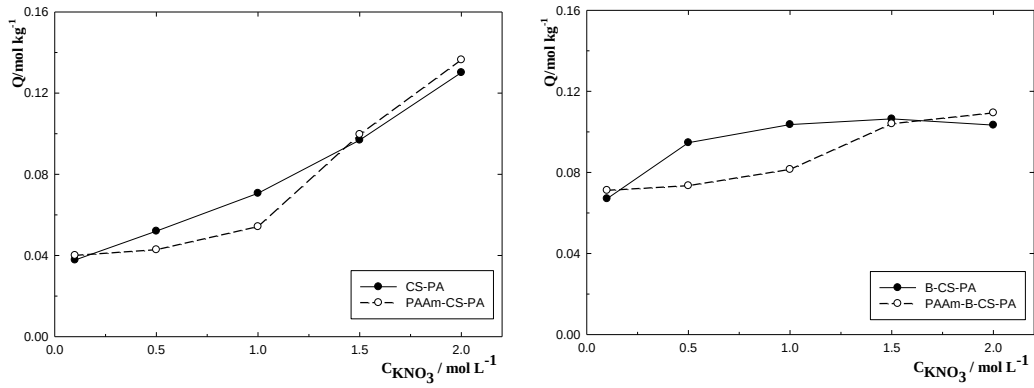
Bölüm 3.4.2'de tartışılan Langmuir izoterm modelinden bulunan dağılım katsayısı (K_L) ile hesaplanan serbest enerji değişim değerleri ($\Delta G = -RTK_L$) ilgili kurama uygun olarak K_L büyüklüğü ile paralel olarak artan istemlilik sıralaması göstermektedir; CS-PA > PAAm-CS-PA ve B-CS-PA > PAAm-B-CS-PA.

Tüm kompozitler için Temkin modeli temel alınarak hesaplanan ΔG değerleri ($-21.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) – ($-23.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) arasında herhangi bir sistematik değişim ilişkisi bulunmamıştır. Bulunan değerler, MM^+ adsorpsiyonu için CS ve/veya B (MMT) içeren kompozitlerden Temkin modeliyle elde edilen değerlere [CS-MMT/PANI için $-22.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Minisy ve ark., 2021), CS/PANI için $-20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Minisy ve ark., 2019) ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMT}$ için $-20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Chang ve ark., 2016)] yakın büyüklüklerde bulunmuştur.

MM^+ adsorpsiyonu için D-R modelinden türetilen adsorpsiyon enerji değerlerinin (E_{D-R}) $E < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ eşik değerinde olması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu ve elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak iyon değişimi ve/veya adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerle kompleks oluşumu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir (El-Kousy ve ark., 2020).

3.4.5 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA üzerine MM^+ adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi

Kompozitlerin MM^+ adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi, $0.1\text{-}2.0 \text{ mol L}^{-1}$ KNO_3 içeren 500 ppm MM^+ çözeltilerinden MM^+ adsorpsiyonu ölçülerek araştırılmıştır. Beş farklı KNO_3 çözeltisi için adsorplanan MM^+ miktarları ve % adsorpsiyon değerleri Şekil 3.100 ve Çizelge 3.39'da sunulmaktadır.



Şekil 3.100 Kompozitler üzerine MM^+ adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi
 $\{[KNO_3]_0=0.1-2.0 \text{ mol L}^{-1}, [MM^+]_0=500 \text{ ppm}, \text{Doz}=0.1 \text{ g/10 mL}\}$

Çizelge 3.39 Kompozitler üzerine MM^+ adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi

	<u>CS-PA</u>	<u>PAAm-CS-PA</u>	<u>B-CS-PA</u>	<u>PAAm-B-CS-PA</u>
	<u>% Ads.</u>	<u>% Ads.</u>	<u>% Ads.</u>	<u>% Ads.</u>
<u>$[KNO_3]/\text{mol L}^{-1}$</u>				
0.1	24.2 (0.04)	25.6 (0.04)	42.9 (0.07)	45.5 (0.07)
0.5	33.3 (0.05)	27.4 (0.04)	60.6 (0.09)	47.0 (0.07)
1.0	45.2 (0.07)	34.7 (0.05)	66.3 (0.10)	52.1 (0.08)
1.5	62.0 (0.10)	63.7 (0.10)	68.1 (0.11)	66.6 (0.10)
2.0	83.3 (0.13)	87.3 (0.14)	66.1 (0.10)	70.0 (0.11)

*Q (mol kg⁻¹)

Şekil 3.100 ve Çizelge 3.39’den görüldüğü gibi adsorpsiyon miktarları artan iyonik şiddetle orantılı olarak CS-PA ve PAAm-CS-PA’da daha etkin olmak üzere (0.04-0.14 mol kg⁻¹) tüm kompozitlerde (B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA için 0.07-0.11 mol kg⁻¹) artış göstermiştir.

Adsorbat-adsorbat ve adsorbat-adsorban elektrostatik etkileşimleri adsorpsiyonun niceliği ile ilgili belirleyici unsurlardandır (Marczewska, 1993; Newcombe ve Drikas, 1997; Wang ve ark., 2018); adsorban yüzeyi ile adsorbat iyonları arasındaki elektrostatik kuvvetler çekici olduğunda iyonik kuvvetteki artış adsorpsiyon kapasitesini azaltırken tersi durumda iyonik şiddetteki artış adsorpsiyonu artıracaktır (yarışmacı iyon etkisi). Bu durum araştırmamız için değerlendirildiğinde:

Kompozit yüzeyinde yer alan değişebilir katyonlar MM^+ ile değişim eğilimindedir; ortamdaki K^+ iyonlarının iyonik şiddet artışına bağlı olarak artışı ‘adsorbat-adsorbat elektrostatik itişmeleri ve MM^+ için göreceli seçicilik’ sonucu kompozit yüzeylerindeki katyonlarla yer değiştiren MM^+ miktarını artırmaktadır.

Alberghina ve arkadaşları (2000), adsorpsiyon ortamına eklenen KNO_3 'ün çözeltideki boya iyonlarının dimerizasyonunda artışa neden olduğunu ve bu durumun dimerleşmiş molekül iyonların adsorpsiyonu nedenli olarak adsorpsiyon artışı sağladığı savını öne sürmüşlerdir. Öte yandan, van der Waals, iyon-dipol ve dipol-dipol kuvvetleri boya adsorpsiyonu üzerinde etkili olan diğer faktörlerdir; boya çözeltilerine tuz ilavesi bu kuvvetleri arttırır ve bunun sonucu olarak boya moleküllerinin agregasyonu indüklenir (Mishaël ve ark., 1999; Alberghina ve ark., 2000). Bu araştırmada da MM^+ molekülleri bu itici güç etkisiyle adsorban yüzeyinde toplanmaya zorlanmakta ve adsorpsiyon derecesi artmaktadır.

3.5 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA'nın $\text{UO}_2^{2+}/\text{MM}^+$ Seçiciliği

Adsorbanların MM^+ ve UO_2^{2+} iyonları için eş molar ($\approx 3.2 \times 10^{-3} \text{ M}$) derişim koşullardaki seçiciliği: Araştırma, iyonlardan birini veya her ikisini de içeren çözeltilerden adsorpsiyon ve yüzeyi iyonlardan biri ile modifiye edilmiş yüzeylere ardıl adsorpsiyon olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 'de sunulmuştur.

Çizelge 3.40 CS-PA, PAAm-CS-PA, B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA kompozitlerinin MM^+ ve UO_2^{2+} için adsorpsiyon seçiciliği

	<u>CS-PA</u>	<u>PAAm-CS-PA</u>	<u>B-CS-PA</u>	<u>PAAm-B-CS-PA</u>
<u>Çözeltide tek iyon varlığında % adsorpsiyon</u>				
MM^+	36.9 (0.11)*	18.5 (0.06)	69.8 (0.22)	22.7 (0.07)
UO_2^{2+}	57.3 (0.18)	49.1 (0.16)	63.1 (0.20)	57.2 (0.18)
<u>Çözeltide her iki iyonun varlığında % adsorpsiyon</u>				
MM^+	37.2 (0.12)	14.9 (0.05)	59.7 (0.19)	23.2 (0.07)
UO_2^{2+}	75.2 (0.24)	68.4 (0.22)	77.8 (0.25)	71.2 (0.23)
<u>MM^+ veya UO_2^{2+} ile modifiye edilmiş yüzeye % adsorpsiyon</u>				
$^1\text{MM}^+ \Rightarrow \text{UO}_2^{2+}$	1.2 (0.004)	4.1 (0.01)	13.6 (0.04)	4.9 (0.02)
$^2\text{UO}_2^{2+} \Rightarrow \text{MM}^+$	51.4 (0.17)	87.4 (0.28)	48.2 (0.16)	79.3 (0.26)

*Q (mol kg^{-1}); ^{1} Yüzeyleri $3.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ UO}_2^{2+}$ ile etkileştirilerek modifiye edilmiş kompozitlere $3.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ MM^+ çözeltisinden adsorpsiyon; ^{2} Yüzeyleri $3.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ MM}^+$ ile etkileştirilerek modifiye edilmiş kompozitlere $3.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ UO_2^{2+} çözeltisinden adsorpsiyon

Çizelge 3.40 incelendiğinde; derişime bağlı adsorpsiyon araştırma sonuçlarıyla uyumlu olarak kompozitlerin tek iyon içeren çözeltilerden UO_2^{2+} için daha yüksek oranda adsorpsiyon yaptığı görülmüştür (Bakınız Bölüm 3.3.2 ve 3.4.2).

UO_2^{2+} iyonu için görülen bu ilgi, içerisinde her iki iyonu da içeren çözeltilerden adsorpsiyon sonuçlarında da görülmektedir. PAAm içeren kompozitlerin MM^+ için görece olarak daha seçici özellik gösterdiği bulunmuştur.

Yüzeyleri ilgilenilen iyonlardan biri ile modifiye edilmiş kompozitlere diğer iyonun adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar; MM^+ ile modifikasyonunun UO_2^{2+} adsorpsiyonunu PAAm içeren kompozitler için anlamlı bir şekilde arttırdığını göstermiştir. UO_2^{2+} ile modifiye tüm kompozitlerin MM^+ adsorpsiyonu için çekiciliği azalmaktadır.



4. SONUÇLAR

Önceki bölümlerde sunulan bulgular ve tartışmalardan elde edilen sonuçlar bu bölümde özetlenmiştir.

4.1 Yapısal Karakterizasyon

- SYN değerleri tüm kompozitler için nötral pH değere yakın (6.5-8.2), CS-PA ve B-CS-PA için bulunan SYN değerlerinin PAAm içeren kompozitlere göre daha asidik değerlerde olduğu görülmüştür.
- CS-PA KDK değerinin ($2.8 \text{ mol NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$) saf CS'nin kuramsal katkısından ($1.7 \text{ mol NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$) daha büyük olduğu görülmüştür. Bu durum CS-PA yapısındaki değişebilir katyonların kendi bileşenlerinden farklı bir tepkime ürünü olduğunu kanıtlamıştır. B-CS-PA KDK değerinin ($2.6 \text{ mol NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$) kompozit yapısındaki B ve CS-PA'nın eşit katkısı varsayımıyla hesaplanan değere ($2.3 \text{ mol NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$) yakın olması B-CS-PA yapısının faz farklı bir kompozit olduğunu göstermiştir. PAAm ağına tutuklanmış kompozitlerin KDK değerleri serbest kompozitlerin KDK değerlerinden yüksek bulunmuştur. Bu durum kompozitlerin PAAm ağı içerisindeki dispersiyonunun iyon değişim tepkimesi için etkin yüzey artışı sağladığını göstermiştir.
- Saf CS ve B'nin şişme ile ilgili ölçülen ve kuramsal olarak beklenen değerler arasındaki fark CS-PA ve B-CS-PA kompozitlerinin bileşenlerinden farklı şişme özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. CS-PA ve B-CS-PA yapılarının PAAm içerisine tutuklanmasıyla oluşan yapıların hidrofilik özelliğinin arttığı bulunmuştur. Schott ikinci derece şişme ile ilgili regresyon katsayılarının $R^2 > 0.99$ olarak bulunması kompozit materyallerin şişme kinetiğinin Schott ikinci derece modele uyumunu göstermiştir. Tüm kompozitler için Fickian üsteli ' $n \leq 0.5$ ' olarak bulunmuş ve şişme difüzyonunun Fick tipi olduğu görülmüştür.
- BET-Porozite analizleri sonuçları, kompozitler ve bileşenlerinin IUPAC gözeneklilik sınıflandırmasına göre mikro/mezo- gözenekli çapta ($R < 2 \text{ nm}$ / $R = 2-50 \text{ nm}$) yapılar olduğu bulunmuştur. CS-PA kompozit yüzey alanı bileşenleri CS ve PA'ya göre daha küçük bulunmuş ve CS-PA yapısının CS ile PA arasındaki fizikokimyasal etkileşimler sonucu olarak bileşenlerinden

farklı olarak daha az gözenekli ve daha homojen yüzeyli bir yapıda olduğu görülmüştür. CS-PA ve PAAm yapılarının organik bileşikler olması nedeniyle oluşan kompozitin gözeneklilik özellikleri bileşenlerinin doku uyumluluğunu yansıttığını göstermiştir. B'nin büyük sayısal değerlere sahip yüzey özelliklerinin B-CS-PA kompozitinin yüzey niceliklerini artıran bir katkı sağladığını göstermiştir. Kompozit yapılara ait gözeneklerin boyutlarına göre kapladıkları hacimlerin büyük yoğunlukla $R \approx 1-3$ nm çaplı gözeneklerle kaplı olduğunu göstermiştir.

- ATR-FTIR analizleri sonuçları; PAAm spektrumunda görülen piklerin PAAm-CS-PA yapısında da keskin artışlar olarak görülmesi CS-PA'nın PAAm içerisine tutuklanmasını kanıtlar nitelikte bulunmuştur. Bentonitteki karakteristik piklerin B-CS-PA'da, PAAm, CS-PA ve B piklerinin ise PAAm-B-CS-PA'da görülmesi kompozit bileşenlerinin ilgili yapılara katkılarının kanıtı olarak bulunmuştur.
- SEM görüntüleri ve EDX analizleri CS-PA kompozit yapısının CS ve PA katılımıyla oluşan bir kompozit olduğunu kanıtlamıştır. B-CS-PA yapısında görülen B (Al ve Si) ve CS-PA kökenli elementler (C, N ve P) bu yapının B ve CS-PA'nın kompoziti olduğunu göstermiştir. PAAm'li kompozit bileşimde B ve PA kökenli (Al, Si ve P) elementlerin bulunması, PAAm-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA kompozitlerinin bileşimiyle ilgili kanıtlar olarak değerlendirilmiştir. Kompozitlerin UO_2^{2+} adsorpsiyonu sonrası alınan EDX spektumlarında uranyum bulunması bu yapılara adsorpsiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir.
- TG-DTG analizleri CS-PA yapısının CS ve PA bileşenlerinden daha kararlı olduğunu kanıtlamıştır. PAAm-CS-PA için bulunan yarı ömür sıcaklığının bileşenlerinden daha yüksek değerde bulunması ve toplam kütle kaybının bileşenlerininkinden daha düşük oranda gözlenmesi PAAm-CS-PA'nın bileşenlerine göre daha ısıl kararlı olduğunu göstermiştir. Yapılan analizler B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA'da görülen kütle kayıplarının bileşenlerinin ısıl bozunma özellikleri ile ilişkili kayıplar olduğunu göstermiştir. DTA analiz sonuçları ısıl bozunmaların termodinamiği ile ilgili TG-DTG ile uyumlu kanıtlar sunmuştur.
- XRD analiz sonuçları CS ve PA'nın kendi özelliklerinden farklı yeni bir yapı oluşturduğunu kanıtlamıştır. CS-PA'nın PAAm içerisine tutuklanmasıyla

oluşan PAAm-CS-PA amorf özelliktedir. Yapısında 'B' içeren kompozitlere ait spektrumlar CS-PA ve PAAm-CS-PA spektrumları kıyaslanmış; B'nin kendisine özgü XRD spektrumlarının kompozitlerinde de ortaya çıkışı B'nin katkısını kanıtlamıştır. 'd₀₀₁' yansımaları saf bentonit için $2\theta=7.68^0$ ve PAAm-B-CS-PA için $2\theta=6.48^0$ olarak ölçülmüştür. Bu durum B yapısına CS-PA ve B-CS-PA yapısına PAAm katılmasının tabakalar arası uzaklığı açtığını göstermiştir. Elde edilen bu sonuçlar B-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA yapılarının nano-kompozit olduğunu kanıtlamıştır.

- XPS genel tarama analizleri CS-PA kompozit oluşumunu N ve P elementleri varlığı ile kanıtlamıştır. CS-PA ve B elementlerinin B-CS-PA'da saptanmış olması bu kompozitin B ve CS-PA içeriyor olduğunu göstermiştir. Elementlerin C/O değerleri CS-PA için 2.39 ve B-CS-PA için 0.45 bulunmuş; bu sonuç CS-PA yapısına yüksek O içerikli B katılımı sonucu B-CS-PA da O zenginleşmesini göstermiştir. N/P oranının CS-PA ve B-CS-PA da yaklaşık aynı gözlenmesi (sırasıyla 2.82 ve 2.97), CS-PA'nın kompozit yapısına tam verimle katılmasını gösteren bir kanıt olarak değerlendirilmiştir. Yüzey elementleri N/P oranı CS-PA için 2.39 ve PAAm için 3.54 olarak ölçülmüştür. Bu durum CS-PA yapısına PAAm katılması sonucu oluşan kompozitte N zenginleşmesini kanıtlamıştır. Benzer şekilde C/O oranlarının CS-PA için 2.39, PAAm için 6.62 ve PAAm-CS-PA için 3.54 olarak bulunması da CS-PA'da PAAm nedenli C zenginleşmesini gösteren bir kanıt olarak bulunmuştur. B-CS-PA yapısında bulunan elementlerin PAAm-B-CS-PA bileşiminde de yer alması kompozit oluşumunun kanıtı olarak nitelendirilmiştir. Kompozitlerin uranyum adsorpsiyonu için 6 kez tekrar kullanılabilirliği, 'U' elementinin ilk ve altıncı kullanım sonrasındaki örneklerde XPS spektrumlarında görülmesiyle kanıtlanmıştır.
- Yüksek çözünürlüklü XPS'den alınan C 1s, N 1s, O 1s, P 2p, Na 1s, Al 2p ve Si 2p orbital spektrumları; CS ve PA'ya özel N ve P elementlerinin N 1s (≈ 400 eV) ve P 2p (132-134 eV) pikleriyle CS-PA oluşumunu/iyonik bağlanmasını (≈ 401 eV; $-N^*H_2^+$ piki) ve kompozitlere PAAm katılımını N 1s amid (≈ 399 eV; $-N^*-C=O$) piklerindeki değişimler ile kanıtlamıştır. Yapılara 'B' katılımı, Na 1s ($\approx 1070-1072$ eV), Al 2p (72-74 eV) ve Si 2p (100-102 eV) piklerinin ilgili kompozitlerin spektrumlarındaki varlığı ile gösterilmiştir. UO_2^{2+}

adsorplamış kompozitlerin N 1s ve U 4f açısai momentum orbital spektrumları, adsorpsiyonun CS kökenli $-N^*H_2^+$ üzerinden gerçekleştiğini (N 1s 401 eV) ve PAAm içeren yapılarıdaki $-N^*-C=O$ amit gruplarının adsorpsiyonda rol almadıklarını (N 1s 399 eV) kanıtlamıştır.

4.2 Kompozitlerin UO_2^{2+} için Adsorban Özellikleri

- Kompozitlere adsorplanan UO_2^{2+} miktarının artan pH ile arttığı ve $pH_d > pH_i$ olduğu görülmüştür.
- UO_2^{2+} için deneysel olarak elde edilen izotermilerin tümü Langmuir, Freundlich, SIPS, D-R ve Temkin modellerine istatistiksel olarak uyumlu ($p < 0.05$) bulunmuştur. UO_2^{2+} adsorpsiyon izotermilerinin Giles adsorpsiyon izotermlerinden L-tipe uyumlu olduğu görülmüştür. SIPS modelinden elde edilen β_s değerlerinin '1'den sapma göstermesi bu adsorbanlar için UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Freundlich-Langmuir modellerinin bileşimi özellik gösterdiğini açıklamıştır.
- Kompozitlerin UO_2^{2+} iyonu için bulunan Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri kaynakçalarda yer alan benzer bileşenli kompozitlerin adsorpsiyon değerleriyle kıyaslanmış ve adsorpsiyonun diğer adsorbanlar arasında dikkate alınabilecek büyüklükte olduğu görülmüştür.
- Kompozitlere UO_2^{2+} adsorpsiyonunun için iki farklı sıcaklık için (293 – 316 K) elde edilen kinetik parametreleri, UO_2^{2+} adsorpsiyon kinetiğinin tüm kompozitler için sözde ikinci derece modele uyum gösterdiğini kanıtlamıştır. Birinci ve ikinci derece kinetik modellere göre tüm kinetik hız sabitlerinin (k) ve 'başlangıç hız değerlerinin (H) artan sıcaklıkla arttığı görülmüştür (bu değişim PAAm-CS-PA için anlamlı bulunmamıştır). Weber-Morris difüzyon modeli grafikleri iki doğrusal bileşenli ve bunlardan ikinci bileşenin oldukça düşük eğimli olduğu görülmüştür. Bu durum; adsorpsiyonda adsorban yüzeyine hızlı kütle taşınımını ve difüzyonu süreçlerinin, yavaş yürüyen adsorban içerisine difüzyon (intra particle diffusion) süreçlerinden çok daha etkin olduğunu ancak adsorpsiyonun iyon değişimi/kompleks oluşumu ile bu süreçte gerçekleştiğinin kanıtı olarak değerlendirilmiştir. Hız sabitleri ve yüzey dolum oranlarının ölçüt alındığı Langmuir kinetik modeline göre hesaplanan parametreler, adsorpsiyonun birinci dereceden olduğunu göstermiştir.

- Kompozitlere UO_2^{2+} adsorpsiyonunun termodinamiği sonuçları, araştırmaya konusu kompozitlerin hepsi için endotermik ($\Delta H > 0$), entropi artışı ($\Delta S > 0$) ve entropi kontrollü ($T\Delta S > \Delta H$) olarak kendiliğinden ($\Delta G < 0$) gerçekleştiğini göstermiştir. Tüm kompozitler için Temkin modeli temel alınarak hesaplanan ΔG değerlerinin ($-21.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) - ($-24.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) arasında olduğu görülmüştür. D-R modelinden türetilen adsorpsiyon enerji değerlerinin (E_{D-R}) $E < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ olması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu ve elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak iyon değişimi ve/veya adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerle kompleks oluşumu üzerinden gerçekleştiğini göstermiştir.
- Kompozitlerin UO_2^{2+} adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi sonuçları CS-PA ve B-CS-PA için adsorpsiyon miktarının $0.75 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ derişimine kadar artan iyonik şiddetle arttığını, $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ derişimi ve üzerinde PAAM içeren kompozitlerde daha belirgin olmak üzere anlamlı bir şekilde azaldığını göstermiştir.
- Kompozitlerin UO_2^{2+} için tekrar kullanılabilirlik araştırması kompozitlerin adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilir olduğunu göstermiştir. Kompozitlere adsorplanmış UO_2^{2+} miktarının tamamen geri kazanımı için toplam $50 \text{ mL } 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ kullanımı yeterli bulunmuştur. 6 ardıl kullanımdan elde edilen % adsorpsiyon değerlerine göre tüm kompozitlerin adsorpladığı UO_2^{2+} miktarı artan kullanım sayısı ile birlikte azalmış ancak adsorpsiyon veriminin halen %60-80 aralığında devam ettiği görülmüştür.

4.3 Kompozitlerin MM^+ için Adsorban Özellikleri

- Kompozitlere MM^+ adsorpsiyonuna pH etkisi araştırması sonuçları, adsorplanan MM^+ miktarının yaklaşık $\text{pH}_i=7$ 'ye kadar artan pH ile arttığını ve sonrasında sabit kaldığını göstermiştir.
- MM^+ için deneysel olarak elde edilen izotermelerinin Langmuir, Freundlich, SIPS, D-R ve Temkin modellerine ($p < 0.05$) uyduğu bulunmuştur. UO_2^{2+} adsorpsiyon izotermelerinin Giles adsorpsiyon izotermelerinden L-tipe uyumlu olduğu görülmüştür. Sips modelinden bulunan β_s değerlerindeki '1' değerinden sapmalar MM^+ adsorpsiyonunun düşük başlangıç derişimlerinde

Freunlich modeline, yüksek derişimlerde ise Langmuir modeline uyum gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır.

- Kompozit materyallerin MM^+ iyonu için bulunan Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri (X_L) kaynakçalarda yer alan benzer bileşenli kompozitlerin adsorpsiyon değerleriyle kıyaslanmış bulunan sonuçlar araştırma kapsamında sentezlenmiş olan kompozitlerin diğer adsorbanlar arasında dikkate alınabilecek büyüklükte olduğunu göstermiştir.
- Kompozitlerin MM^+ adsorpsiyonu kinetiği iki farklı sıcaklık için (293 – 313 K) incelenmiş ve elde edilen parametrelerin, MM^+ adsorpsiyon kinetiğinin tüm kompozitler için sözde ikinci derece modele daha uyum gösterdiğini kanıtlamıştır. İkinci derece kinetik modele ait bulgulara göre CS-PA ve B-CS-PA için kinetik hız sabitleri ve başlangıç hızlarının artan sıcaklıkla arttığı, PAAm içeren kompozitler için ise azaldığı görülmüştür. Bu durum PAAm kompozitlerine adsorpsiyon sürecindeki boya moleküllerinin düşük sıcaklıklarda dimerleşme/trimerleşmesi ile açıklanmıştır; bu süreç ekzotermik olup kompozitlere PAAm katılımının kataliz etkisi gösterdiğine kanıt olarak değerlendirilmiştir. Weber-Morris difüzyon modeli grafiklerinin iki doğrusal bileşenli bulunması ve bunlardan ikinci bileşenin sahip olduğu oldukça düşük eğim, adsorpsiyon hızını yavaş yürüyen iyon değişimi/kompleks oluşumu basamağının belirlediğini kanıtlamıştır. Langmuir kinetik modeline göre MM^+ adsorpsiyonunun CS-PA, PAAm-CS-PA ve PAAm-B-CS-PA için birinci derece, B-CS-PA için ise her iki derecenin bileşimi etkisinde (hybrid) olduğunu göstermiştir.
- Adsorpsiyon termodinamiği sonuçları, adsorpsiyonun kompozitlerin hepsi için endotermik ($\Delta H > 0$), entropi artışı ($\Delta S > 0$) ve entropi kontrollü ($T\Delta S > \Delta H$) olarak kendiliğinden ($\Delta G < 0$) gerçekleştiğini göstermiştir. Temkin modeli temel alınarak hesaplanan ΔG değerleri ($-21.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) – ($-23.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) aralığında bulunmuştur. MM^+ adsorpsiyonu için D-R modelinden türetilen adsorpsiyon enerji değerlerinin (E_{D-R}) $E < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ olması adsorpsiyonun elektrostatik etkileşimlere bağlı fiziksel adsorpsiyon olduğunu kanıtlamıştır.
- Kompozitlerin MM^+ adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi sonuçları adsorpsiyon miktarlarının artan iyonik şiddetle artış gösterdiğini kanıtlamıştır.

4.4 Kompozitlerin $\text{UO}_2^{2+}/\text{MM}^+$ Seçiciliği

- Seçicilik sonuçları, derişime bağı adsorpsiyon araştırma sonuçlarıyla uyumlu olarak kompozitlerin iyonlardan yalnızca birini içeren çözeltilerden UO_2^{2+} için daha yüksek oranda adsorpsiyon yaptığını göstermiştir. UO_2^{2+} iyonu için bulunan bu ilgi, içerisinde her iki iyonu da içeren çözeltilerden adsorpsiyon sonuçlarında da görülmüştür. PAAm içeren kompozitlerin MM^+ için görel olarak daha seçici özellik gösterdiği bulunmuştur. Yüzeyleri ilgilenilen iyonlardan biri ile modifiye edilmiş kompozitlere diğer iyonun adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar; MM^+ ile modifikasyonunun UO_2^{2+} adsorpsiyonunu PAAm kompozitleri için anlamlı bir şekilde arttırdığını göstermiştir. UO_2^{2+} ile modifiye tüm kompozitlerin MM^+ adsorpsiyonu için çekiciliği azalmıştır.

4.5 Kompozitlerin Ekonomisi

- X_L Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri (Çizelge 3.23 ve 3.33'den), UO_2^{2+} adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilirlik (Çizelge 3.31'den) ve ekonomik maliyet açısından belirleyici özelliğin kompozitteki CS-PA içeriğinin (Bölüm 2.3-2.7) ölçüt alındığı karşılaştırma aşağıdadır.

Çizelge 4.1 Kompozit ekonomikliğı ile ilgili karşılaştırma

Adsorban	CS-PA içeriğı	$X_L/\text{mol (kg kompozit)}^{-1}$		Tekrar kullanılabilirlik (1./6. Kullanım, % ads.)
		MM^+	UO_2^{2+}	
CS-PA	1.00 g/1g	0.11	0.19	41/27
PAAm-CS-PA	0.67 g/1g	0.10 (0.15) *	0.53 (0.80)*	59/42
B-CS-PA	0.50 g/1 g	0.21 (0.42)	0.26 (0.52)	55/43
PAAm-B-CS-PA	0.33 g/1 g	0.17 (0.51)	0.55 (1.65)	53/42

*mol (kg CS-PA)⁻¹

Çizelge değerleri, en ekonomik nitelikli kompozitin PAAm-B-CS-PA olduğunu göstermektedir.

KAYNAKÇA

https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Products/Scientific/Particle_Characterization/Webinars/Slides/BET_Theory_Explained.pdf

https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx

Abdou, M., Gupta, S. K., Zuniga, J. P., & Mao, Y. (2018). On structure and phase transformation of uranium doped La₂Hf₂O₇ nanoparticles as an efficient nuclear waste host. *Materials Chemistry Frontiers*, 2(12), 2201–2211. <https://doi.org/10.1039/c8qm00266e>

Agarwal, R., & Sharma, M. K. (2018). Selective Electrochemical Separation and Recovery of Uranium from Mixture of Uranium(VI) and Lanthanide(III) Ions in Aqueous Medium. *Inorganic Chemistry*, 57(17), 10984–10992. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01603>

Ahmad, M., Wang, J., Yang, Z., Zhang, Q., & Zhang, B. (2020). Ultrasonic-assisted preparation of amidoxime functionalized silica framework via oil-water emulsion method for selective uranium adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 389, 124441. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.124441>

Akkaya, R., & Ulusoy, U. (2008). Adsorptive features of chitosan entrapped in polyacrylamide hydrogel for Pb²⁺, UO₂²⁺, and Th⁴⁺. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2–3), 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.084>

Albadarin, A. B., Collins, M. N., Naushad, M., Shirazian, S., Walker, G., & Mangwandi, C. (2017). Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 307, 264–272. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.08.089>

Alberghina, G., Bianchini, R., Fichera, M., & Fisichella, S. (2000). Dimerization of Cibacron Blue F3GA and other dyes: influence of salts and temperature. *Dyes and Pigments*, 46(3), 129–137. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(00\)00045-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(00)00045-0)

Alekseeva, O. V., Rodionova, A. N., Bagrovskaya, N. A., Agafonov, A. V., & Noskov, A. V. (2019). Effect of the bentonite filler on structure and properties of composites based on hydroxyethyl cellulose. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(3), 398–404. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2015.07.011>

Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 28(1), 1–63. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7)

Amaral, I. F., Granja, P. L., & Barbosa, M. A. (2005). Chemical modification of chitosan by phosphorylation: An XPS, FT-IR and SEM study. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 16(12), 1575–1593. <https://doi.org/10.1163/156856205774576736>

- Amphlett, J. T. M., Choi, S., Parry, S. A., Moon, E. M., Sharrad, C. A., & Ogden, M. D.** (2020). Insights on uranium uptake mechanisms by ion exchange resins with chelating functionalities: Chelation vs. anion exchange. *Chemical Engineering Journal*, 392, 123712. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.123712>
- Amphlett, J. T. M., Ogden, M. D., Foster, R. I., Syna, N., Soldenhoff, K., & Sharrad, C. A.** (2018). Polyamine functionalised ion exchange resins: Synthesis, characterisation and uranyl uptake. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1361–1370. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.11.040>
- Anand, M., Sathyapriya, P., Maruthupandy, M., & Hameedha Beevi, A.** (2018). Synthesis of chitosan nanoparticles by TPP and their potential mosquito larvicidal application. *Frontiers in Laboratory Medicine*, 2(2), 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.flm.2018.07.003>
- 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: Physicochemical and Engineering Aspects*, 326(3), 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.05.022>
- Aslan, F., Baybaş, D., & Ulusoy, U.** (2022). Lignin grafted hydroxyapatite entrapped in polyacrylamide: Characterization and adsorptive features for Th⁴⁺ and bovine serum albumin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 204(November 2021), 333–344. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.200>
- Atkins, P., & Paula, J. De.** (2006). *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press, p, New York.
- Auta, M., & Hameed, B. H.** (2013). Acid modified local clay beads as effective low-cost adsorbent for dynamic adsorption of methylene blue. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(4), 1153–1161. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2012.12.012>
- Auta, M., & Hameed, B. H.** (2014). Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 237, 352–361. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.09.066>
- Ayad, M. M., & El-Nasr, A. A.** (2010). Adsorption of cationic dye (methylene blue) from water using polyaniline nanotubes base. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(34), 14377–14383. <https://doi.org/10.1021/jp103780w>
- Aydin, F. A., & Soylak, M.** (2007). Solid phase extraction and preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) on Duolite XAD761 prior to their inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Talanta*, 72(1), 187–192. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.10.013>
- Bai, Jie, Li, Y., Du, J., Wang, S., Zheng, J., Yang, Q., & Chen, X.** (2007). One-pot synthesis of polyacrylamide-gold nanocomposite. *Materials Chemistry and Physics*, 106(2–3), 412–415. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.06.021>

- Bai, Jing, Chu, J., Yin, X., Wang, J., Tian, W., Huang, Q., Jia, Z., Wu, X., Guo, H., & Qin, Z.** (2020). Synthesis of amidoximated polyacrylonitrile nanoparticle/graphene composite hydrogel for selective uranium sorption from saline lake brine. *Chemical Engineering Journal*, 391, 123553. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123553>
- Balau, L., Lisa, G., Popa, M. I., Tura, V., & Melnig, V.** (2004). Physico-chemical properties of Chitosan films. *Central European Journal of Chemistry*, 2(4), 638–647. <https://doi.org/10.2478/BF02482727>
- Barrientos, L. G., & Murthy, P. P. N.** (1996). *Conformational studies of myo-inositol phosphates*. 296, 39–54.
- Baybaş, D., & Ulusoy, U.** (2011). The use of polyacrylamide-aluminosilicate composites for thorium adsorption. *Applied Clay Science*, 51(1–2), 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.11.020>
- Baybaş, D., & Ulusoy, U.** (2012). Polyacrylamide-hydroxyapatite composite: Preparation, characterization and adsorptive features for uranium and thorium. *Journal of Solid State Chemistry*, 194, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.07.039>
- Baybaş, D., & Ulusoy, U.** (2016). Adsorptive features of polyacrylamide-aluminosilicate composites for methylene blue. *Turkish Journal of Chemistry*, 40(1), 147–162. <https://doi.org/10.3906/kim-1504-32>
- Bensalem, S., Hamdi, B., Del Confetto, S., Iguer-Ouada, M., Chamayou, A., Balard, H., & Calvet, R.** (2017). Characterization of chitosan/montmorillonite bionanocomposites by inverse gas chromatography. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 516, 336–344. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2016.12.051>
- Bergaya, F., & Lagaly, G.** (2006). Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. *Developments in Clay Science*, 1(C), 1–18. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01001-9](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01001-9)
- Bhatnagar, A., & Sillanpää, M.** (2009). Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater — A short review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1–2), 26–38. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2009.09.003>
- Bhattacharya, K. G., & Sharma, A.** (2005). Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes and Pigments*, 65(1), 51–59. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2004.06.016>
- Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. Sen.** (2009). Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) ions from water onto Kaolinite: Influence of acid activation. *Adsorption Science and Technology*, 27(1), 47–68. <https://doi.org/10.1260/026361709788921614>
- Bianchera, A., Salomi, E., Pezzanera, M., Ruwet, E., Bettini, R., & Elviri, L.** (2014). Chitosan hydrogels for chondroitin sulphate controlled release: An analytical characterization. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2014(January 2015). <https://doi.org/10.1155/2014/808703>

- Biswas, S., Fatema, J., Debnath, T., & Rashid, T. U.** (2021). Chitosan–Clay Composites for Wastewater Treatment: A State-of-the-Art Review. *ACS ES&T Water*, 1(5), 1055–1085. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00207>
- Boddu, V. M., Abburi, K., Talbott, J. L., Smith, E. D., & Haasch, R.** (2008). Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water Research*, 42(3), 633–642. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.014>
- Bopp, C. J., Lundstrom, C. C., Johnson, T. M., Sanford, R. A., Long, P. E., & Williams, K. H.** (2010). Uranium ²³⁸U/²³⁵U isotope ratios as indicators of reduction: Results from an in situ biostimulation experiment at Rifle, Colorado, U.S.A. *Environmental Science and Technology*, 44(15), 5927–5933. <https://doi.org/10.1021/es100643v>
- Bourakadi, K. El, Merghoub, N., Fardioui, M., Mekhzoum, M. E. M., Kadmiri, I. M., Essassi, E. M., Qaiss, A. el K., & Bouhfid, R.** (2019). Chitosan/polyvinyl alcohol/thiabendazole-montmorillonite bio-nanocomposite films: Mechanical, morphological and antimicrobial properties. *Composites Part B: Engineering*, 172, 103–110. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2019.05.042>
- Branca, C., D'Angelo, G., Crupi, C., Khouzami, K., Rifici, S., Ruello, G., & Wanderlingh, U.** (2016). Role of the OH and NH vibrational groups in polysaccharide-nanocomposite interactions: A FTIR-ATR study on chitosan and chitosan/clay films. *Polymer*, 99, 614–622. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.086>
- Bryant, P. A.** (2014). Chemical toxicity and radiological health detriment associated with the inhalation of various enrichments of uranium. *Journal of Radiological Protection*, 34(1), N1–N6. <https://doi.org/10.1088/0952-4746/34/1/N1>
- Calarge, L. M., Meunier, A., & Formoso, M. L. L.** (2003). A bentonite bed in the Aceguá (RS, Brazil) and Melo (Uruguay) areas: A highly crystallized montmorillonite. *Journal of South American Earth Sciences*, 16(2), 187–198. [https://doi.org/10.1016/S0895-9811\(03\)00029-4](https://doi.org/10.1016/S0895-9811(03)00029-4)
- Casettari, L., Vllasaliu, D., Lam, J. K. W., Soliman, M., & Illum, L.** (2012). Biomedical applications of amino acid-modified chitosans: A review. *Biomaterials*, 33(30), 7565–7583. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2012.06.104>
- Cengiz, S., & Cavas, L.** (2008). Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Bioresource Technology*, 99(7), 2357–2363. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.011>
- Cestari, A. R., Vieira, E. F. S., & Mattos, C. R. S.** (2006). Thermodynamics of the Cu(II) adsorption on thin vanillin-modified chitosan membranes. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38(9), 1092–1099. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2005.11.011>

- Chang, J., Ma, J., Ma, Q., Zhang, D., Qiao, N., Hu, M., & Ma, H.** (2016). Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, 119, 132–140. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2015.06.038>
- Chang, M. Y., & Juang, R. S.** (2004). Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278(1), 18–25. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.05.029>
- Chapman, H. D.** (1965). Cation-Exchange Capacity. in: C. A. Black (Ed.) *Methods of Soil Analysis Chemical and Microbiological Properties*. *Agronomy*, 9, 891–901.
- Chen, X. G., Liu, C. S., Liu, C. G., Meng, X. H., Lee, C. M., & Park, H. J.** (2006). Preparation and biocompatibility of chitosan microcarriers as biomaterial. *Biochemical Engineering Journal*, 27(3), 269–274. <https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2005.08.021>
- Cheng, X.-W., Guan, J.-P., Yang, X.-H., Tang, R.-C., & Yao, F.** (2019). A bio-resourced phytic acid/chitosan polyelectrolyte complex for the flame retardant treatment of wool fabric. *Journal of Cleaner Production*, 223, 342–349. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.157>
- Cheng, Y., He, P., Dong, F., Nie, X., Ding, C., Wang, S., Zhang, Y., Liu, H., & Zhou, S.** (2019). Polyamine and amidoxime groups modified bifunctional polyacrylonitrile-based ion exchange fibers for highly efficient extraction of U(VI) from real uranium mine water. *Chemical Engineering Journal*, 367, 198–207. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.02.149>
- Cheraghian, G., Khalili Nezhad, S. S., Kamari, M., Hemmati, M., Masihi, M., & Bazgir, S.** (2014). Adsorption polymer on reservoir rock and role of the nanoparticles, clay and SiO₂. *International Nano Letters*, 4(3). <https://doi.org/10.1007/s40089-014-0114-7>
- Chiem, L. T., Huynh, L., Ralston, J., & Beattie, D. A.** (2006). An in situ ATR-FTIR study of polyacrylamide adsorption at the talc surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(1), 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.10.037>
- Chiou, M. S., Ho, P. Y., & Li, H. Y.** (2004). Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments*, 60(1), 69–84. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(03\)00140-2](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00140-2)
- Choudhury, B. D., Ibarra, B., Cesano, F., Mao, Y., Huda, M. N., Chowdhury, A. R., Olivares, C., & Jasim Uddin, M.** (2020). The photon absorber and interconnecting layers in multijunction organic solar cell. *Solar Energy*, 201, 28–44. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.035>
- Christova, N., Kabaivanova, L., Nacheva, L., Petrov, P., & Stoineva, I.** (2019). Biodegradation of crude oil hydrocarbons by a newly isolated biosurfactant producing strain. *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 33(1), 863–872. <https://doi.org/10.1080/13102818.2019.1625725>

- Cottet, L., Almeida, C. A. P., Naidek, N., Viante, M. F., Lopes, M. C., & Debacher, N. A.** (2014). Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. *Applied Clay Science*, 95, 25–31. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2014.03.023>
- Crini, G.** (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30(1), 38–70. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2004.11.002>
- Crini, G.** (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *BioresourceTechnology*, 97(9), 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2005.05.001>
- Crini, G., & Badot, P. M.** (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33(4), 399–447. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2007.11.001>
- Cui, X., Li, Q., Li, Y., Wang, F., Jin, G., & Ding, M.** (2008a). Microstructure and corrosion resistance of phytic acid conversion coatings for magnesium alloy. *AppliedSurfaceScience*, 255(5PART1), 2098–2103. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.199>
- Cui, X., Li, Q., Li, Y., Wang, F., Jin, G., & Ding, M.** (2008b). Microstructure and corrosion resistance of phytic acid conversion coatings for magnesium alloy. *AppliedSurfaceScience*, 255(5), 2098–2103. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2008.06.199>
- Dai, Z., Yin, J., Yan, S., Cao, T., Ma, J., & Chen, X.** (2007). Polyelectrolyte complexes based on chitosan and poly(L-glutamic acid). *Polymer International*, 56, 1122–1127. <https://doi.org/10.1002/pi>
- Darder, M., Colilla, M., & Ruiz-Hitzky, E.** (2005). Chitosan–clay nanocomposites: application as electrochemical sensors. *Applied Clay Science*, 28(1–4), 199–208. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2004.02.009>
- Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R. M., & Chiellini, E.** (2011). Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 36(8), 981–1014. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2011.02.001>
- De Canio, S. J., & Fremstad, A.** (2011). Economic feasibility of the path to zero net carbon emissions. *EnergyPolicy*, 39(3), 1144–1153. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2010.11.038>
- Denuziere, A., Ferrier, D., Damour, O., & Domard, A.** (1998). Chitosan–chondroitin sulfate and chitosan–hyaluronate polyelectrolyte complexes: biological properties. *Biomaterials*, 19(14), 1275–1285. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00036-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00036-2)

- Devi, N., & Dutta, J.** (2017). Preparation and characterization of chitosan-bentonite nanocomposite films for wound healing application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 1897–1904. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.080>
- Domb, A. J., Cravalho, G. E., & Langer, R.** (1988). The Synthesis of Poly(hydroxamic Acid) from Poly(acrylamide). *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 26, 2623–2630.
- Dong, Z., Zhang, Z., Zhou, R., Dong, Y., Dai, Y., Cao, X., Wang, Y., & Liu, Y.** (2020). Construction of oxidized millimeter-sized hierarchically porous carbon spheres for U(VI) adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 386, 123944. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.123944>
- Dorsch, J. A., Cook, A., Young, K. A., Anderson, J. M., Bauman, A. T., Volkmann, C. J., Murthy, P. P. N., & Raboy, V.** (2003). Seed phosphorus and inositol phosphate phenotype of barley low phytic acid genotypes. *Phytochemistry*, 62(5), 691–706. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(02\)00610-6](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(02)00610-6)
- Duhan, M., & Kaur, R.** (2019). Phytic acid doped polyaniline nanofibers: An advanced adsorbent for methylene blue dye. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12, 100248. <https://doi.org/10.1016/J.ENMM.2019.100248>
- El-Kousy, S. M., El-Shorbagy, H. G., & El-Ghaffar, M. A. A.** (2020). Chitosan/montmorillonite composites for fast removal of methylene blue from aqueous solutions. *Materials Chemistry and Physics*, 254, 123236. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.123236>
- El-Sharkaway, E. A., Kamel, R. M., El-Sherbiny, I. M., & Gharib, S. S.** (2020). Removal of methylene blue from aqueous solutions using polyaniline/graphene oxide or polyaniline/reduced graphene oxide composites. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 41(22), 2854–2862. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1585481>
- El-Sherif, H., & El-Masry, M.** (2011). Superabsorbent nanocomposite hydrogels based on intercalation of chitosan into activated bentonite. *Polymer Bulletin*, 66(6), 721–734. <https://doi.org/10.1007/s00289-010-0301-2>
- El Qada, E. N., Allen, S. J., & Walker, G. M.** (2006). Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 124(1–3), 103–110. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2006.08.015>
- Emsley, J., & Niazi, S.** (1981). The structure of myo-inositol hexaphosphate in solution: ³¹P N. M. R. investigation. *Phosphorous Sulfur and Silicon and Related Elements*, 10, 401–407.
- Eninanç, O., & Ulusoy, U.** (2013). *Poliakrilamid-Zeolit/Kitosan Kompozitinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Th, Ac-228, Pb-212, Bi-212 ve Tl-208 için Adsorban Özelliklerinin Araştırılması*. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi), 89s, Sivas.

- Eninanç, O., & Ulusoy, U.** (2020). Preparation and Characterization of Chitosan-ZeoliteComposite@polyacrylamide: Adsorptive Features for Thorium. In N. R. Blevins (Ed.), *AN INTRODUCTION TO ALUMINOSILICATES* (pp. 361–387). Nova Science Publishers.
- Eren, E.** (2008). Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 159(2–3), 235–244. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.02.035>
- Eshaq, G., & ElMetwally, A. E.** (2019). Bmim[OAc]-Cu₂O/g-C₃N₄ as a multi-function catalyst for sonophotocatalytic degradation of methylene blue. *Ultrasonics Sonochemistry*, 53, 99–109. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.037>
- Faber, P., Ronald, A., & Millar, B. W.** (2005). Methylthioninium chloride: Pharmacology and clinical applications with special emphasis on nitric oxide mediated vasodilatory shock during cardiopulmonary bypass. *Anaesthesia*, 60(6), 575–587. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2044.2005.04185.x>
- Faghihian, H., & Farsani, S. N.** (2013). Modification of Polyacrylamide-β-Zeolite Composite by Phytic Acid for the Removal of Lead from Aqueous Solutions. *Polish Journal of Chemical Technology*, 1(15), 1–6. <https://doi.org/https://doi.org/10.2478/pjct-2013-0001>
- Fairley, N., Fernandez, V., Richard-Plouet, M., Guillot-Deudon, C., Walton, J., Smith, E., Flahaut, D., Greiner, M., Biesinger, M., Tougaard, S., Morgan, D., & Baltrusaitis, J.** (2021). Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science Advances*, 5, 100112. <https://doi.org/10.1016/J.APSADV.2021.100112>
- Fang, J., Zhang, Y., Yan, S., Liu, Z., He, S., Cui, L., & Yin, J.** (2014). Poly(L-glutamic acid)/chitosan polyelectrolyte complex porous microspheres as cell microcarriers for cartilage regeneration. *Acta Biomaterialia*, 10(1), 276–288. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.09.002>
- Feng, M. L., Sarma, D., Gao, Y. J., Qi, X. H., Li, W. A., Huang, X. Y., & Kanatzidis, M. G.** (2018). Efficient Removal of [UO₂]²⁺, Cs⁺, and Sr²⁺ Ions by Radiation-Resistant Gallium Thioantimonates. *Journal of the American Chemical Society*, 140(35), 11133–11140. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07457>
- Filippov, T. N., Svintsitskiy, D. A., Chetyrin, I. A., Prosvirin, I. P., Selishchev, D. S., & Kozlov, D. V.** (2018). Photocatalytic and photochemical processes on the surface of uranyl-modified oxides: An in situ XPS study. *Applied Catalysis A: General*, 558, 81–90. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2018.03.015>
- Finch, R., & Murakami, T.** (1999). Systematics and Paragenesis of Uranium Minerals. *Rev. Miner.*, 38, 91–180.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H.** (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

- Fortenberry, D. I., & Pojman, J. A.** (2000). Solvent-Free Synthesis of Polyacrylamide by Frontal Polymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 38(7), 1129–1135. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000401\)38:7<1129::AID-POLA10>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000401)38:7<1129::AID-POLA10>3.0.CO;2-A)
- Francis Suh, J. K., & Matthew, H. W. T.** (2000). Application of chitosan-based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review. *Biomaterials*, 21(24), 2589–2598. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00126-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00126-5)
- Fukuda, H., & Kikuchi, Y.** (1978). In vitro clot formation on the polyelectrolyte complexes of sodium dextran sulfate with chitosan. *Journal of Biomedical Materials Research*, 12(531), 9.
- Gamzazade, A. I., & Nasibov, S. M.** (2002). Formation and properties of polyelectrolyte complexes of chitosan hydrochloride and sodium dextran sulfate. *Carbohydrate Polymers*, 50(4), 339–343. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00044-9](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00044-9)
- Gao, X., Zhao, C., Lu, H., Gao, F., & Ma, H.** (2014). Influence of phytic acid on the corrosion behavior of iron under acidic and neutral conditions. *Electrochimica Acta*, 150, 188–196. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2014.09.160>
- Ghasemi, M., Keshtkar, A. R., Dabbagh, R., & Jaber Safdari, S.** (2011). Biosorption of uranium(VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated *Cystoseira indica* alga: Breakthrough curves studies and modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 189(1–2), 141–149. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2011.02.011>
- Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G.** (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20(6), 295–300. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00081-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00081-3)
- Gil, A., Assis, F. C. C., Albeniz, S., & Korili, S. A.** (2011). Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal*, 168(3), 1032–1040. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.01.078>
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A.** (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765.
- Gilman, A. P., Villeneuve, D. C., Secours, V. E., Yagminas, A. P., Tracy, B. L., Quinn, J. M., Valli, V. E., Willes, R. J., & Moss, M. A.** (1998). Uranyl Nitrate: 28-Day and 91-Day Toxicity Studies in the Sprague–Dawley Rat. *Toxicological Sciences*, 41(1), 117–128. <https://doi.org/10.1006/TOXS.1997.2367>
- Golshan Shandi, S., Doulati Ardejani, F., & Sharifi, F.** (2019). Assessment of Cu (II) removal from an aqueous solution by raw *Gundelia tournefortii* as a new low-cost biosorbent: Experiments and modelling. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(8), 1945–1955. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.12.027>
- Greczynski, G., & Hultman, L.** (2020). X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing. *Progress in Materials Science*, 107(June 2018), 100591. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100591>

- Hajjaji, M., Alami, A., & Bouadili, A. El.** (2006). Removal of methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1–3), 188–192. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2005.11.048>
- Hameed, B. H., Salman, J. M., & Ahmad, A. L.** (2009). Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 121–126. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.06.069>
- Han, R., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z., & Tang, M.** (2009). Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 145(3), 496–504. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2008.05.003>
- Hao, Y., Sani, L. A., Ge, T., & Fang, Q.** (2017). Phytic acid doped polyaniline containing epoxy coatings for corrosion protection of Q235 carbon steel. *Applied Surface Science*, 419, 826–837. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.079>
- Hasan, M., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H.** (2008). Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. *Chemical Engineering Journal*, 136(2–3), 164–172. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2007.03.038>
- Hasan, S., Ghosh, T., Prelas, M., & Viswanath, D.** (2007). Adsorption of uranium on a novel bioadsorbent-chitosan-coated perlite. *Nucl. Technol.*, 159, 59–71.
- Hashemian, S., Sadeghi, B., Mozafari, F., Salehifar, H., & Salari, K.** (2013). Adsorption of disperse of yellow 42 onto bentonite and organo-modified bentonite by tetra butyl ammonium iodide (B-TBAI). *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(5), 1363–1370.
- Hatch, A. J., & York, J. D.** (2010). SnapShot: Inositol Phosphates. *Cell*, 143(6), 1030–1030.e1. <https://doi.org/10.1016/J.CELL.2010.11.045>
- He, H., Ma, L., Zhu, J., Frost, R. L., Theng, B. K. G., & Bergaya, F.** (2014). Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Applied Clay Science*, 100(C), 22–28. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2014.02.008>
- He, Y. R., Li, S. C., Li, X. L., Yang, Y., Tang, A. M., Du, L., Tan, Z. Y., Zhang, D., & Chen, H. B.** (2018). Graphene (rGO) hydrogel: A promising material for facile removal of uranium from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 338, 333–340. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.01.037>
- He, Z., Honeycutt, C. W., Zhang, T., & Bertsch, P. M.** (2006). Preparation and FT-IR Characterization of Metal Phytate Compounds. *Journal of Environmental Quality*, 35(4), 1319–1328. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0008>
- Hsieh, C. Y., Tsai, S. P., Wang, D. M., Chang, Y. N., & Hsieh, H. J.** (2005). Preparation of γ -PGA/chitosan composite tissue engineering matrices. *Biomaterials*, 26(28), 5617–5623. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.02.012>

- Humelnicu, D., Dinu, M. V., & Drăgan, E. S.** (2011). Adsorption characteristics of UO_2^{2+} and Th^{4+} ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 447–455. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.053>
- Il'ina, A. V., & Varlamov, V. P.** (2005). Chitosan-based polyelectrolyte complexes: a review. *Prikladnaia Biokhimiia i Mikrobiologiya*, 41(1), 9–16.
- Ilton, E. S., & Bagus, P. S.** (2011). XPS determination of uranium oxidation states. *Surface and Interface Analysis*, 43(13), 1549–1560. <https://doi.org/10.1002/sia.3836>
- Inglezakis, V. J., & Pouloupoulos, S. G.** (2006). *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of operations and Environmental Applications*. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands.
- Inyinbor, A. A., Adekola, F. A., & Olatunji, G. A.** (2016). Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto Raphia hookerie fruit epicarp. *Water Resources and Industry*, 15, 14–27. <https://doi.org/10.1016/J.WRI.2016.06.001>
- Islam, M. A., Sabar, S., Benhouria, A., Khanday, W. A., Asif, M., & Hameed, B. H.** (2017). Nanoporous activated carbon prepared from karanj (*Pongamia pinnata*) fruit hulls for methylene blue adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 96–104. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2017.01.016>
- Islam, M. M., Khan, M. N., Biswas, S., Rabia Choudhury, T., Haque, P., U Rashid, T., & Mizanur Rahman, M.** (2017). Preparation and characterization of bijoypur clay-crystalline cellulose composite for application as an adsorbent. *Advanced Material Science*, 2(3), 1–7. <https://doi.org/10.15761/ams.1000126>
- Itodo, A. U., & Itodo, H. U.** (2010). Sorption energies estimation using Dubinin-Radushkevich and temkin adsorption isotherms. *Life Science Journal*, 7(4), 68–76.
- Jiang, Y., Li, X., Qin, Z., & Ji, H.** (2016). Preparation of Ni/bentonite catalyst and its applications in the catalytic hydrogenation of nitrobenzene to aniline. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24(9), 1195–1200. <https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2016.04.030>
- Jin, X., Jiang, M. qin, Shan, X. quan, Pei, Z. guo, & Chen, Z.** (2008). Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328(2), 243–247. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2008.08.066>
- Jo, S., Jeong, H., Bae, S. R., & Jeon, S.** (2008). Modified platinum electrode with phytic acid and single-walled carbon nanotube: Application to the selective determination of dopamine in the presence of ascorbic and uric acids. *Microchemical Journal*, 88(1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2007.08.005>

- Johnson, L. F., & Tate, M. E.** (1969). Structure of phytic acids. *Canadian Journal of Chemistry*, 47, 63–73.
- Joshi, J. M., & Sinha, V. K.** (2007). Study of the effect of reaction variables on grafting of acrylic acid onto carboxymethyl chitosan. *Designed Monomers and Polymers*, 10(3), 207–219. <https://doi.org/10.1163/156855507780949182>
- Joudi, M., Nasserlah, H., Hafdi, H., Mouldar, J., Hatimi, B., Mhammedi, M. A. E., & Bakasse, M.** (2020). Synthesis of an efficient hydroxyapatite–chitosan–montmorillonite thin film for the adsorption of anionic and cationic dyes: adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic study. *SN Applied Sciences*, 2(6). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2848-3>
- Kabanov, V. A., & Zezin, A. B.** (1984). A new class of complex water-soluble polyelectrolytes. *Die Makromolekulare Chemie*, 6, 259–276.
- Kalyani, S., Priya, J. A., Rao, P. S., & Krishnaiah, A.** (2005). Removal of copper and nickel from aqueous solutions using chitosan coated on perlite as biosorbent. *Separation Science and Technology*, 40(7), 1483–1495. <https://doi.org/10.1081/SS-200055940>
- Kameda, T., Honda, R., Kumagai, S., Saito, Y., & Yoshioka, T.** (2019). Uptake of heavy metal cations by chitosan-modified montmorillonite: Kinetics and equilibrium studies. *Materials Chemistry and Physics*, 236(March), 121784. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121784>
- Kanayev, A. T., Valiyev, K., & Bulaev, A.** (2020). The Effect of Different Oxidants on Extraction of Uranium from Low Grade Ore. *Solid State Phenomena*, 299, 1104–1108.
- Kaneko, K., Itoh, T., & Fujimori, T.** (2012). Collective interactions of molecules with an interfacial solid. *Chemistry Letters*, 41(5), 466–475. <https://doi.org/10.1246/cl.2012.466>
- Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y.** (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 6, Issue 4, pp. 4676–4697). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>
- Kausar, A., Naeem, K., Tariq, M., Nazli, Z. I. H., Bhatti, H. N., Jubeen, F., Nazir, A., & Iqbal, M.** (2019). Preparation and characterization of chitosan/clay composite for direct Rose FRN dye removal from aqueous media: Comparison of linear and non-linear regression methods. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(1), 1161–1174. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.07.020>
- Kayaman, N., Hamurcu, E. E. G., Uyanik, N., & Baysal, B. M.** (1999). Interpenetrating hydrogel networks based on polyacrylamide and poly(itaconic acid): Synthesis and characterization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200(1), 231–238. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3935\(19990101\)200:1<231::aid-macp231>3.3.co;2-r](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3935(19990101)200:1<231::aid-macp231>3.3.co;2-r)

- Khani, M. H., Keshtkar, A. R., Meysami, B., Zarea, M. F., & Jalali, R.** (2006). Biosorption of uranium from aqueous solutions by nonliving biomass of marine algae *Cystoseira indica*. *Electronic Journal of Biotechnology*, 9(2), 100–106. <https://doi.org/10.2225/vol9-issue2-fulltext-8>
- Kim, H. J., Im, S., Kim, J. C., Hong, W. G., Shin, K., Jeong, H. Y., & Hong, Y. J.** (2017). Phytic Acid Doped Polyaniline Nanofibers for Enhanced Aqueous Copper(II) Adsorption Capability. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(8), 6654–6664. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00898>
- Kim, J. H., Lee, H. I., Yeon, J. W., Jung, Y., & Kim, J. M.** (2010). Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by nanoporous carbon and its chelating polymer composite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 286(1), 129–133. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0624-3>
- Kim, Y., Kim, C., Choi, I., Rengaraj, S., & Yi, J.** (2004). Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via a Templating Method. *Environmental Science and Technology*, 38(3), 924–931. <https://doi.org/10.1021/es0346431>
- Kumar, S., Bera, R., Das, N., & Koh, J.** (2020). Chitosan-based zeolite-Y and ZSM-5 porous biocomposites for H₂ and CO₂ storage. *Carbohydrate Polymers*, 232(October 2019), 115808. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115808>
- Lawrie, G., Keen, I., Drew, B., Chandler-Temple, A., Rintoul, L., Fredericks, P., & Grøndahl, L.** (2007). Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS. *Biomacromolecules*, 8(8), 2533–2541. <https://doi.org/10.1021/bm070014y>
- Lee, B. J., & Hendricks, D. G.** (1995). Phytic Acid Protective Effect Against Beef Round Muscle Lipid Peroxidation. *Journal of Food Science*, 60, 241–244.
- Lee, H. C., Jeong, Y. G., Min, B. G., Lyoo, W. S., & Lee, S. C.** (2009). Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foams. *Fibers and Polymers*, 10(5), 636–642. <https://doi.org/10.1007/s12221-010-0636-1>
- Lee, H., Jeong, C., Ghafoor, K., Cho, S., & Park, J.** (2011). Oral delivery of insulin using chitosan capsules cross-linked with phytic acid. *Bio-Medical Materials and Engineering*, 21(1), 25–36. <https://doi.org/10.3233/BME-2011-0654>
- Lee, S. M., & Tiwari, D.** (2012). Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science*, 59–60, 84–102. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2012.02.006>
- Lei, Z., Wang, Q., Sun, S., Zhu, W., & Wu, P.** (2017). A Bioinspired Mineral Hydrogel as a Self-Healable, Mechanically Adaptable Ionic Skin for Highly Sensitive Pressure Sensing. *Advanced Materials*, 29(22), 1–6. <https://doi.org/10.1002/adma.201700321>
- Li, C.** (2002). Poly(l-glutamic acid)–anticancer drug conjugates. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54(5), 695–713. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(02\)00045-5](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(02)00045-5)

- Li, P. C., Liao, G. M., Kumar, S. R., Shih, C. M., Yang, C. C., Wang, D. M., & Lue, S. J.** (2016). Fabrication and Characterization of Chitosan Nanoparticle-Incorporated Quaternized Poly(Vinyl Alcohol) Composite Membranes as Solid Electrolytes for Direct Methanol Alkaline Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 187(December), 616–628. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.117>
- Li, Y., Simon, A. O., Jiao, C., Zhang, M., Yan, W., Rao, H., Liu, J., & Zhang, J.** (2020). Rapid removal of Sr^{2+} , Cs^{+} and UO_2^{2+} from solution with surfactant and amino acid modified zeolite Y. *Microporous and Mesoporous Materials*, 302, 110244. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2020.110244>
- Lin, S. H., & Juang, R. S.** (2002). Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 92(3), 315–326. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00026-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00026-2)
- Liu, C., Hsu, P. C., Xie, J., Zhao, J., Wu, T., Wang, H., Liu, W., Zhang, J., Chu, S., & Cui, Y.** (2017). A half-wave rectified alternating current electrochemical method for uranium extraction from seawater. *Nature Energy*, 2(4), 1–8. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.7>
- Liu, G., Liu, Z., Li, J., Zeng, M., Li, Z., He, L., & Li, F.** (2018). Chitosan/phytic acid hydrogel as a platform for facile synthesis of heteroatom-doped porous carbon frameworks for electrocatalytic oxygen reduction. *Carbon*, 137, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.05.027>
- Liu, Q., Yang, B., Zhang, L., & Huang, R.** (2015). Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 1129–1135. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.10.008>
- Liu, W. T., Tsai, S. C., Tsai, T. L., Lee, C. P., & Lee, C. H.** (2017). Characteristic study for the uranium and cesium sorption on bentonite by using XPS and XANES. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 314(3), 2237–2241. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5584-4>
- Liu, Yu, & Shen, L.** (2008). From Langmuir kinetics to first- and second-order rate equations for adsorption. *Langmuir*, 24(20), 11625–11630. <https://doi.org/10.1021/la801839b>
- Liu, Yunhai, Cao, X., Hua, R., Wang, Y., Liu, Y., Pang, C., & Wang, Y.** (2010). Selective adsorption of uranyl ion on ion-imprinted chitosan/PVA cross-linked hydrogel. *Hydrometallurgy*, 104(2), 150–155. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2010.05.009>
- López, G. P., Castner, D. G., & Ratner, B. D.** (1991). XPS O 1s binding energies for polymers containing hydroxyl, ether, ketone and ester groups. *Surface and Interface Analysis*, 17, 267–272.
- Lu, G., Sheng, B., Wei, Y., Wang, G., Zhang, L., Ao, Q., Gong, Y., & Zhang, X.** (2008). Collagen nanofiber-covered porous biodegradable carboxymethyl chitosan microcarriers for tissue engineering cartilage. *European Polymer Journal*, 44(9), 2820–2829. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2008.06.021>

- Lu, Y., & Feng, H.** (2019). Effect of alginate additives on the microstructure and properties of phytic acid-based conversion coating on a steel surface. *International Journal of Electrochemical Science*, 14, 11429–11444. <https://doi.org/10.20964/2019.12.04>
- Ma, Q., Liang, T., Cao, L., & Wang, L.** (2018). Intelligent poly (vinyl alcohol)-chitosan nanoparticles-mulberry extracts films capable of monitoring pH variations. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 576–584. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.049>
- Maachou, H., Genet, M. J., Aliouche, D., Dupont-Gillain, C. C., & Rouxhet, P. G.** (2013). XPS analysis of chitosan-hydroxyapatite biomaterials: From elements to compounds. *Surface and Interface Analysis*, 45(7), 1088–1097. <https://doi.org/10.1002/sia.5229>
- Madejová, 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(6), 255–271. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00067-9](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00067-9)
- Madhally, S. V., & Matthew, H. W. T.** (1999). Porous chitosan scaffolds for tissue engineering. *Biomaterials*, 20(12), 1133–1142. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00011-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00011-3)
- Mao, J. S., Cui, Y. L., Wang, X. H., Sun, Y., Yin, Y. J., Zhao, H. M., & Yao, K. De.** (2004). A preliminary study on chitosan and gelatin polyelectrolyte complex cytocompatibility by cell cycle and apoptosis analysis. *Biomaterials*, 25(18), 3973–3981. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2003.10.080>
- Marczewska, A. D.** (1993). Analysis of the adsorption equilibrium for the system dilute aqueous solution of dissociating organic substance-activated carbon. *Langmuir*, 9, 2344–2350.
- Marrakchi, F., Ahmed, M. J., Khanday, W. A., Asif, M., & Hameed, B. H.** (2017). Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, 98, 233–239. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2017.01.119>
- Maruthapandi, M., Kumar, V. B., Luong, J. H. T., & Gedanken, A.** (2018). Kinetics, Isotherm, and Thermodynamic Studies of Methylene Blue Adsorption on Polyaniline and Polypyrrole Macro-Nanoparticles Synthesized by C-Dot-Initiated Polymerization. *ACS Omega*, 3(7), 7196–7203. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00478>
- Mathews, G., Nagaiah, N., Karthik Kumar, M. B., & Ambika, M. R.** (2015). Radiological and chemical toxicity due to ingestion of uranium through drinking water in the environment of Bangalore, India. *Journal of Radiological Protection*, 35(2), 447–455. <https://doi.org/10.1088/0952-4746/35/2/447>
- Michard, P., Guibal, E., Vincent, T., & Le Cloirec, P.** (1996). Sorption and desorption of uranyl ions by silica gel: pH, particle size and porosity effects. *Microporous Materials*, 5(5), 309–324. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(95\)00067-4](https://doi.org/10.1016/0927-6513(95)00067-4)

- Miclescu, A., & Wiklund, L.** (2010). Review of Methylene blue, an old drug with new indications? *Jurnalul Roman de Anestezie Terapie Intensiva*, 17(1), 35–41.
- Miller, C. J., & Miller, J. N.** (1998). *Statistics for Analytical Chemistry 2*. Ellis Horwood Limited, England.
- Milonjić, S. K.** (2009). Comments on “factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite.” In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 162, Issues 2–3, pp. 1588–1589). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.044>
- Minisy, I. M., Salahuddin, N. A., & Ayad, M. M.** (2019). Chitosan/polyaniline hybrid for the removal of cationic and anionic dyes from aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(6), 1–12. <https://doi.org/10.1002/app.47056>
- Minisy, Islam M., Salahuddin, N. A., & Ayad, M. M.** (2021). Adsorption of methylene blue onto chitosan–montmorillonite/polyaniline nanocomposite. *Applied Clay Science*, 203, 105993. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2021.105993>
- Mishra, S., Bajpai, R., Katore, R., & Bajpai, A. K.** (2006). Preparation, characterization and microhardness study of semi interpenetrating polymer networks of polyvinyl alcohol and crosslinked polyacrylamide. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17(12), 1305–1313. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0605-9>
- Modak, S. K., Mandal, A., & Chakrabarty, D.** (2013). Studies on synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)-bentonite clay composite by emulsion polymerization and simultaneous in situ clay incorporation. *Polymer Composites*, 34(1), 32–40. <https://doi.org/10.1002/pc.22374>
- Moharram, M. A., Rabie, S. M., & El-Gendy, H. M.** (2002). Infrared spectra of γ -irradiated poly(acrylic acid)-polyacrylamide complex. *Journal of Applied Polymer Science*, 85(8), 1619–1623. <https://doi.org/10.1002/app.10702>
- Moore, W. J.** (1972). *Physical Chemistry*. Prentice-Hall, Inc.
- Mosbah, A., Chouchane, H., Abdelwahed, S., Redissi, A., Hamdi, M., Kouidhi, S., Neifar, M., Slaheddine Masmoudi, A., Cherif, A., & Mnif, W.** (2019). Peptides Fixing Industrial Textile Dyes: A New Biochemical Method in Wastewater Treatment. *Journal of Chemistry*, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/5081807>
- Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., & Maghat, H.** (2018). Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. *Karbala International Journal of Modern Science*, 4(2), 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>
- Mu, T., Du, J., Li, Z., Liu, Z., Han, B., Wang, J., Sun, D., & Wang, B.** (2004). Preparation of polyacrylamide/CdS nanocomposites by a combination of reverse microemulsion and CO₂ antisolvent techniques. *Colloid and Polymer Science*, 282(10), 1179–1183. <https://doi.org/10.1007/s00396-004-1058-7>

- Mukherjee, S., & Mukherjee, M.** (2006). Nitrogen-mediated interaction in polyacrylamide–silver nanocomposites. *Journal of Physics Condensed Matter*, 18(49), 11233–11242.
- Mukhopadhyay, R., Bhaduri, D., Sarkar, B., Rusmin, R., Hou, D., Khanam, R., Sarkar, S., Kumar Biswas, J., Vithanage, M., Bhatnagar, A., & Ok, Y. S.** (2020). Clay–polymer nanocomposites: Progress and challenges for use in sustainable water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 383, 121125. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2019.121125>
- 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(1), 41–48.
- Murray, H. H.** (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17(5–6), 207–221. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00016-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00016-8)
- Nam, S. Y., & Lee, Y. M.** (1997). Pervaporation and properties of chitosan-poly(acrylic acid) complex membranes. *Journal of Membrane Science*, 135(2), 161–171. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00144-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00144-0)
- Newcombe, G., & Drikas, M.** (1997). Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon*, 35(9), 1239–1250. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00078-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00078-X)
- Ngah, W. S. W., Ariff, N. F. M., & Hanafiah, M. A. K. M.** (2010). Preparation, characterization, and environmental application of crosslinked chitosan-coated bentonite for tartrazine adsorption from aqueous solutions. *Water, Air, and Soil Pollution*, 206(1–4), 225–236. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0098-5>
- Niu, Z., Fan, Q., Wang, W., Xu, J., Chen, L., & Wu, W.** (2009). Effect of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium(VI) to attapulgite. *Applied Radiation and Isotopes*, 67(9), 1582–1590. <https://doi.org/10.1016/J.APRADISO.2009.03.113>
- Nwosu, F. O., Ajala, O. J., Owoyemi, R. M., Raheem, B. G., Onyekwere Nwosu, F., Jacob Ajala, O., Motunrayo Owoyemi, R., Ganiyat Raheem, B., Nwosu, F. O., Ajala, O. J., Owoyemi, R. M., & Raheem, B. G.** (2018). Preparation and characterization of adsorbents derived from bentonite and kaolin clays. *Applied Water Science*, 8(7), 195. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0827-2>
- Oatway, L., Vasanthan, T., & Helm, J. H.** (2001). Phytic acid. *Food Reviews International*, 17(4), 419–431. <https://doi.org/10.1081/FRI-100108531>
- Ohkawa, K., Takahashi, Y., Yamada, M., & Yamamoto, H.** (2001). Polyion complex fiber and capsule formed by self-assembly of chitosan and poly(α ,l-glutamic acid) at solution interfaces. *Macromolecular Materials and Engineering*, 286(3), 168–175. [https://doi.org/10.1002/1439-2054\(20010301\)286:3<168::AID-MAME168>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1439-2054(20010301)286:3<168::AID-MAME168>3.0.CO;2-7)
- Panwar, N. L., Kaushik, S. C., & Kothari, S.** (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1513–1524. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2010.11.037>

- Perju, M. M., Dinu, M. V., & Dragan, E. S.** (2012). Sorption of Methylene Blue onto Ionic Composite Hydrogels Based on Polyacrylamide and Dextran Sulfate: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 47(9), 1322–1333. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.672515>
- Phillippy, B. Q., Bland, J. M., & Evens, T. J.** (2003). Ion chromatography of phytate in roots and tubers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(2), 350–353. <https://doi.org/10.1021/jf025827m>
- Pires, N. R., Cunha, P. L. R., MacIel, J. S., Angelim, A. L., Melo, V. M. M., De Paula, R. C. M., & Feitosa, J. P. A.** (2013). Sulfated chitosan as tear substitute with no antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymers*, 91(1), 92–99. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2012.08.011>
- Plant, J. A., Simpson, P. R., & Smith, B.** (1999). Uranium Ore Deposits Product of the Radioactive Earth. In *Uranium: Mineralogy, Geochemistry, and the Environment* (pp. 255–319).
- Prasad, U., Prakash, J., Gupta, S. K., Zuniga, J., Mao, Y., Azeredo, B., & Kannan, A. N. M.** (2019). Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting with Er- and W-Codoped Bismuth Vanadate with WO₃ Heterojunction-Based Two-Dimensional Photoelectrode. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(21), 19029–19039. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b00150>
- Qian, Q. Z. J., An, Q., Yang, Q., & Gui, Z.** (2009). Synthesis and characterization of solution-processable polyelectrolyte complexes and their homogeneous membranes. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 1(1), 90–96. <https://doi.org/10.1021/am800037v>
- Raboy, V.** (2003). myo-Inositol-1,2,3,4,5,6-hexakisphosphate. *Phytochemistry*, 64(6), 1033–1043. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(03\)00446-1](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(03)00446-1)
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A.** (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Renninger, N., Knopp, R., Nitsche, H., Clark, D. S., & Keasling, J. D.** (2004). Uranyl precipitation by *Pseudomonas aeruginosa* via controlled polyphosphate metabolism. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(12), 7404–7412. <https://doi.org/10.1128/AEM.70.12.7404-7412.2004>
- Rickard, S. E., & Thompson, L. U.** (1997). Interactions and Biological Effects of Phytic Acid, Antinutrients and Phytochemicals in Food. *American Chemical Society*, 294–312.
- Riza, F., Ftikos, C., Tietz, F., & Fischer, W.** (2001). Preparation and characterization of. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10–11), 1769–1773. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00112-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00112-1)
- Rogina, A., Ivanković, M., & Ivanković, H.** (2013). Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite within chitosan matrix. *Materials Science and Engineering C*, 33(8), 4539–4544. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.07.008>

- Rojas, J. V., Toro-Gonzalez, M., Molina-Higgins, M. C., & Castano, C. E.** (2016). Facile radiolytic synthesis of ruthenium nanoparticles on graphene oxide and carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: B*, 205, 28–35. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2015.12.005>
- Rouxhet, P. G., & Genet, M. J.** (2011). XPS analysis of bio-organic systems. *Surface and Interface Analysis*, 43(12), 1453–1470. <https://doi.org/10.1002/sia.3831>
- Sabarudin, A., Oshima, M., Takayanagi, T., Hakim, L., Oshita, K., Gao, Y. H., & Motomizu, S.** (2007). Functionalization of chitosan with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the adsorption/collection of uranium in water samples and its determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 581(2), 214–220. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2006.08.024>
- Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., & Idris, A.** (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280(1–3), 1–13. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.07.019>
- Santoso, E., Ediati, R., Kusumawati, Y., Bahruji, H., Sulistiono, D. O., & Prasetyoko, D.** (2020). Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. *Materials Today Chemistry*, 16, 100233. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2019.100233>
- Sapawe, N., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Shah, M. I. A., Jusoh, R., Salleh, N. F. M., Hameed, B. H., & Karim, A. H.** (2013). Cost-effective microwave rapid synthesis of zeolite NaA for removal of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 229, 388–398. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.06.005>
- Schatz, C., Domard, A., Viton, C., Pichot, C., & Delair, T.** (2004). Versatile and efficient formation of colloids of biopolymer-based polyelectrolyte complexes. *Biomacromolecules*, 5(5), 1882–1892. <https://doi.org/10.1021/bm049786+>
- Schatz, C., Lucas, J. M., Viton, C., Domard, A., Pichot, C., & Delair, T.** (2004). Formation and properties of positively charged colloids based on polyelectrolyte complexes of biopolymers. *Langmuir*, 20(18), 7766–7778. <https://doi.org/10.1021/la049460m>
- Schatz, C., Viton, C., Delair, T., Pichot, C., & Domard, A.** (2003). Typical physicochemical behaviors of chitosan in aqueous solution. *Biomacromolecules*, 4(3), 641–648. <https://doi.org/10.1021/bm025724c>
- Schindler, M., Hawthorne, F. C., Freund, M. S., & Burns, P. C.** (2009). XPS spectra of uranyl minerals and synthetic uranyl compounds. I: The U 4f spectrum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(9), 2471–2487. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2008.10.042>
- Seah, M. P., Gilmore, I. S., & Spencer, S. J.** (2001). Quantitative XPS: I. Analysis of X-ray photoelectron intensities from elemental data in a digital photoelectron database. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 120(1–3), 93–111. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(01\)00311-5](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(01)00311-5)

- Senthil Kumar, P., Varjani, S. J., & Suganya, S.** (2018). Treatment of dye wastewater using an ultrasonic aided nanoparticle stacked activated carbon: Kinetic and isotherm modelling. *Bioresource Technology*, 250, 716–722. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.097>
- Shi, S., Qian, Y., Mei, P., Yuan, Y., Jia, N., Dong, M., Fan, J., Guo, Z., & Wang, N.** (2020). Robust flexible poly(amidoxime) porous network membranes for highly efficient uranium extraction from seawater. *Nano Energy*, 71, 104629. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2020.104629>
- Şimşek, S., & Ulusoy, U.** (2004). UO_2^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+} , Ra^{2+} , Bi^{3+} and Ac^{3+} adsorption onto polyacrylamide–zeolite composite and its modified composition by phytic acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 261(1), 79–86.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniewska, T.** (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619.
- Sinha Ray, S., & Okamoto, M.** (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 28(11), 1539–1641. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>
- Smitha, B., Sridhar, S., & Khan, A. A.** (2005). Chitosan–sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes. *European Polymer Journal*, 41(8), 1859–1866. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2005.02.018>
- Sohrabnezhad, S., & Pourahmad, A.** (2010). Comparison absorption of new methylene blue dye in zeolite and nanocrystal zeolite. *Desalination*, 256(1–3), 84–89. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2010.02.009>
- Somsesta, N., Sricharoenchaikul, V., & Aht-Ong, D.** (2020). Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122221. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.122221>
- Song, X., Chen, Y., Rong, M., Xie, Z., Zhao, T., Wang, Y., Chen, X., & Wolfbeis, O. S.** (2016). A Phytic Acid Induced Super-Amphiphilic Multifunctional 3D Graphene-Based Foam. *Angewandte Chemie - International Edition*, 55(12), 3936–3941. <https://doi.org/10.1002/anie.201511064>
- Sun, S., Liao, C., Hafez, A. M., Zhu, H., & Wu, S.** (2018). Two-dimensional MXenes for energy storage. *Chemical Engineering Journal*, 338, 27–45. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.12.155>
- Sun, X. F., Jing, Z., & Wang, G.** (2013). Preparation and swelling behaviors of porous hemicellulose-g-polyacrylamide hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(3), 1861–1870. <https://doi.org/10.1002/app.38240>
- Syafalni, S., Abustan, I., Zakaria, S. N. F., Zawawi, M. H., & Rahim, R. A.** (2012). Raw water treatment using bentonite-chitosan as a coagulant. *Water Science and Technology: Water Supply*, 12(4), 480–488. <https://doi.org/10.2166/ws.2012.016>

- Szlachta, M., Neitola, R., Peräniemi, S., & Vepsäläinen, J.** (2020). Effective separation of uranium from mine process effluents using chitosan as a recyclable natural adsorbent. *Separation and Purification Technology*, 253, 117493. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.117493>
- Tan, L., Wang, Y., Liu, Q., Wang, J., Jing, X., Liu, L., Liu, J., & Song, D.** (2015). Enhanced adsorption of uranium (VI) using a three-dimensional layered double hydroxide/graphene hybrid material. *Chemical Engineering Journal*, 259, 752–760. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.08.015>
- 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: Physicochemical and Engineering Aspects*, 296(1–3), 109–116. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2006.09.032>
- Tani, A., Thomson, A. J., & Butt, J. N.** (2001). Methylene blue as an electrochemical discriminator of single- and double-stranded oligonucleotides immobilised on gold substrates. *Analyst*, 10(126), 1756–1759.
- Thommes, M.** (2010). Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 82(7), 1059–1073. <https://doi.org/10.1002/cite.201000064>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W.** (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Thünemann, A. F., Müller, M., Dautzenberg, H., Joanny, J.-F., & Löwen, H.** (2004). Polyelectrolyte Complexes. *Polyelectrolytes with Defined Molecular Architecture II*, 166, 113–171.
- Toh, Y. C., Ho, S. T., Zhou, Y., Hutmacher, D. W., & Yu, H.** (2005). Application of a polyelectrolyte complex coacervation method to improve seeding efficiency of bone marrow stromal cells in a 3D culture system. *Biomaterials*, 26(19), 4149–4160. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2004.10.033>
- Tong, D. S., Wu, C. W., Adebajo, M. O., Jin, G. C., Yu, W. H., Ji, S. F., & Zhou, C. H.** (2018). Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto porous cellulose-derived carbon/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 161, 256–264. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2018.02.017>
- Tsao, G. T.** (1997). Adsorption of heavy metal ions by immobilized phytic acid. *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, 63–65(1), 731–741. <https://doi.org/10.1007/BF02920471>
- Uludag, H., De Vos, P., & Tresco, P. A.** (2000). Technology of mammalian cell encapsulation. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 42(1–2), 29–64. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(00\)00053-3](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(00)00053-3)
- V.Ravindran, G.Ravindran, & S.Sivalogan.** (1994). Total and phytate phosphorus contents of various foods and feedstuffs of plant origin. *Food Chemistry*, 50(2), 133–136.

- Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A. Z., Ibrahim, M. H., Tan, K. B., Gholami, Z., & Amouzgar, P.** (2014). Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. *Carbohydrate Polymers*, 113, 115–130. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2014.07.007>
- Van Horn, J. D., & Huang, H.** (2006). Uranium(VI) bio-coordination chemistry from biochemical, solution and protein structural data. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(7–8), 765–775. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2005.09.010>
- Varma, A. J., Deshpande, S. V., & Kennedy, J. F.** (2004). Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers*, 55(1), 77–93. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2003.08.005>
- Veleshko, A. N., Veleshko, I. E., Yu. Teterin, A., Maslakov, K. I., Vukčević, L., Teterin, Y. A., & Ivanov, K. E.** (2008). An X-ray photoelectron spectroscopy study of uranyl - Chitosan interaction. *Nuclear Technology and Radiation Protection*, 23(2), 43–50. <https://doi.org/10.2298/NTRP0802043V>
- Venkatesan, K. A., Sukumaran, V., Antony, M. P., & Vasudeva Rao, P. R.** (2004). Extraction of uranium by amine, amide and benzamide grafted covalently on silica gel. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 260(3), 443–450. <https://doi.org/10.1023/B:JRNC.0000028201.35850.72>
- Vieira, M. G. A., Neto, A. F. A., Gimenes, M. L., & da Silva, M. G. C.** (2010). Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 362–371. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.12.040>
- Vieira, R. M., Vilela, P. B., Becegato, V. A., & Paulino, A. T.** (2018). Chitosan-based hydrogel and chitosan/acid-activated montmorillonite composite hydrogel for the adsorption and removal of Pb²⁺ and Ni²⁺ ions accommodated in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2713–2723. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.04.018>
- Vuković, Z., Milutonović, A., Rožić, L., Rosić, A., Nedić, Z., & Jovanović, D.** (2006). The influence of acid treatment on the composition of bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 54(6), 697–702. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540605>
- Wan Ngah, W. S., & Isa, I. M.** (1998). Comparison study of copper ion adsorption on chitosan, dowex A-1, and zerolit 225. *Journal of Applied Polymer Science*, 67(6), (1067.1070). [https://doi.org/10.1002/\(sici\)10974628\(19980207\)67:6<1067::aid-app14>3.0.co;2-y](https://doi.org/10.1002/(sici)10974628(19980207)67:6<1067::aid-app14>3.0.co;2-y)
- Wan, T., Wang, X., Yi, Y., & He, W.** (2006). Preparation of bentonite-poly[acrylic acid)-acrylamide] water superabsorbent by photopolymerization. *Polymer International*, 55(12), 1413–1419. <https://doi.org/10.1002/pi.2094>
- Wang, G., Liu, J., Wang, X., Xie, Z., & Deng, N.** (2009). Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution onto cross-linked chitosan. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 1053–1058. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.02.157>

- Wang, J. S., Peng, R. T., Yang, J. H., Liu, Y. C., & Hu, X. J.** (2011). Preparation of ethylenediamine-modified magnetic chitosan complex for adsorption of uranyl ions. *Carbohydrate Polymers*, 84(3), 1169–1175. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2011.01.007>
- Wang, Jianlong, & Guo, X.** (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390(November 2019), 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Wang, Jingjing, He, B., Wei, X., Li, P., Liang, J., Qiang, S., Fan, Q., & Wu, W.** (2019). Sorption of uranyl ions on TiO₂: Effects of pH, contact time, ionic strength, temperature and HA. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 75(VI), 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.010>
- Wang, L., & Wang, A.** (2007). Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 979–985. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.01.145>
- Wang, L., Zhang, J., & Wang, A.** (2008). Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 322(1–3), 47–53. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2008.02.019>
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, C., Li, Y., & Zhang, C.** (2010). Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 254(1–3), 68–74. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2009.12.012>
- Wang, N., Gao, H., Zhang, J., Qin, Y., & Wang, D.** (2019). Phytic acid intercalated graphene oxide for anticorrosive reinforcement of waterborne epoxy resin coating. *Polymers*, 11(12), 1950. <https://doi.org/10.3390/polym11121950>
- Wang, S. F., Shen, L., Tong, Y. J., Chen, L., Phang, I. Y., Lim, P. Q., & Liu, T. X.** (2005). Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 90(1), 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.001>
- Wang, Wei, Wang, J., Zhao, Y., Bai, H., Huang, M., Zhang, T., & Song, S.** (2020). High-performance two-dimensional montmorillonite supported-poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogel for dye removal. *Environmental Pollution*, 257, 113574. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113574>
- Wang, Wei, Zhao, Y., Bai, H., Zhang, T., Ibarra-Galvan, V., & Song, S.** (2018). Methylene blue removal from water using the hydrogel beads of poly(vinyl alcohol)-sodium alginate-chitosan-montmorillonite. *Carbohydrate Polymers*, 198, 518–528. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2018.06.124>
- Wang, Wenbo, & Wang, A.** (2009). Synthesis, Swelling Behaviors, and Slow-Release Characteristics of a Guar Gum-g-Poly(sodium acrylate)/Sodium Humate Superabsorbent. *J. Appl. Polym. Sci.*, 112, 2102–2111. <https://doi.org/10.1002/app.29620>

- Wang, X., Du, Y., Luo, J., Yang, J., Wang, W., & Kennedy, J. F.** (2009). A novel biopolymer/rectorite nanocomposite with antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymers*, 77(3), 449–456. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2009.01.015>
- Wang, Y., Liu, Z., Li, Y., Bai, Z., Liu, W., Wang, Y., Xu, X., Xiao, C., Sheng, D., Diwu, J., Su, J., Chai, Z., Albrecht-Schmitt, T. E., & Wang, S.** (2015). Umbellate distortions of the uranyl coordination environment result in a stable and porous polycatenated framework that can effectively remove cesium from aqueous solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 137(19), 6144–6147. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02480>
- Weng, C. H., & Pan, Y. F.** (2007). Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1–2), 355–362. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.09.097>
- WHO.** (1998). *Guidelines for Drinking Water Quality*. 2nd ed., Addendum to vol. 2. Health Criteria and Other Supporting Information, WHO/EOS/98.1, Geneva, 1998, p. 283.
- Wiklund, L., Basu, S., Miculescu, A., Wiklund, P., Ronquist, G., & Sharma, H. S.** (2007). Neuro- and cardioprotective effects of blockade of nitric oxide action by administration of methylene blue. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1122, 231–244. <https://doi.org/10.1196/annals.1403.016>
- Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S.** (2001). Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization. *Journal of Hazardous Materials*, 81(1–2), 167–177. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00340-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00340-X)
- Wu, H. H., Chang, C. W., Lu, D., Maeda, K., & Hu, C.** (2019). Synergistic Effect of Hydrochloric Acid and Phytic Acid Doping on Polyaniline-Coupled g-C₃N₄ Nanosheets for Photocatalytic Cr(VI) Reduction and Dye Degradation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(39), 35702–35712. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10555>
- Xia, W., Li, Y., Wu, F., & Niu, C.** (2021). Enhanced flotation selectivity of fine coal from kaolinite by anionic polyacrylamide pre-conditioning. *Journal of Molecular Liquids*, 334, 116083. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.116083>
- Xiao, C., Lu, Y., Jing, Z., & Zhang, L.** (2002). Study on physical properties of blend films from gelatin and polyacrylamide solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(5), 949–955. <https://doi.org/10.1002/app.2274>
- Xie, J., Wang, Y., Liu, W., Yin, X., Chen, L., Zou, Y., Diwu, J., Chai, Z., Albrecht-Schmitt, T. E., Liu, G., & Wang, S.** (2017). Highly Sensitive Detection of Ionizing Radiations by a Photoluminescent Uranyl Organic Framework. *Angewandte Chemie*, 129(26), 7608–7612. <https://doi.org/10.1002/ange.201700919>
- Xie, S., Yang, J., Chen, C., Zhang, X., Wang, Q., & Zhang, C.** (2008). Study on biosorption kinetics and thermodynamics of uranium by *Citrobacter freundii*. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(1), 126–133. <https://doi.org/10.1016/J.JENVRAD.2007.07.003>

- Xu, M., Wang, T., Gao, P., Zhao, L., Zhou, L., & Hua, D.** (2019). Highly fluorescent conjugated microporous polymers for concurrent adsorption and detection of uranium. *J. Mater. Chem. A*, 7, 11214–11222.
- Xue, J., Mao, W., Wang, Y., Li, J., & Wu, M.** (2011). Preparation of spherical chitosan resin and adsorption of methylene blue. *Rare Metals*, 30(SUPPL.1), 249–253. <https://doi.org/10.1007/s12598-011-0279-4>
- Xue, Y., Cao, M., Gao, J., Gui, Y., Chen, J., Liu, P., Ma, F., Yan, Y., & Qiu, M.** (2021). Electroadsorption of uranium on amidoxime modified graphite felt. *Separation and Purification Technology*, 255, 117753. <https://doi.org/10.1016/J.SEPUR.2020.117753>
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M.** (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2014.04.002>
- Yan, B., Chen, Z., Cai, L., Chen, Z., Fu, J., & Xu, Q.** (2015). Fabrication of polyaniline hydrogel: Synthesis, characterization and adsorption of methylene blue. *Applied Surface Science*, 356, 39–47. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.08.024>
- Yan, S., Zhang, K., Liu, Z., Zhang, X., Gan, L., Cao, B., Chen, X., Cui, L., & Yin, J.** (2013). Fabrication of poly(L-glutamic acid)/chitosan polyelectrolyte complex porous scaffolds for tissue engineering. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(11), 1541–1551.
- Yan, X., Xu, T., Chen, G., Yang, S., Liu, H., & Xue, Q.** (2004). Preparation and characterization of electrochemically deposited carbon nitride films on silicon substrate. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(6), 907–913. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/6/015>
- Yang, R.** (2003). *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc.
- Yang, Z. Y.** (2008). Kinetics and mechanism of the adsorption of methylene blue onto ACFs. *Journal of China University of Mining and Technology*, 18(3), 437–440. [https://doi.org/10.1016/S1006-1266\(08\)60090-5](https://doi.org/10.1016/S1006-1266(08)60090-5)
- Yin, L., Hu, B., Zhuang, L., Fu, D., Li, J., Hayat, T., Alsaedi, A., & Wang, X.** (2020). Synthesis of flexible cross-linked cryptomelane-type manganese oxide nanowire membranes and their application for U(VI) and Eu(III) elimination from solutions. *Chemical Engineering Journal*, 381, 122744. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.122744>
- Yuk, H., Zhang, T., Lin, S., Parada, G. A., & Zhao, X.** (2016). Tough bonding of hydrogels to diverse non-porous surfaces. *Nature Materials*, 15(2), 190–196. <https://doi.org/10.1038/nmat4463>
- Zawadzki, J., & Kaczmarek, H.** (2010). Thermal treatment of chitosan in various conditions. *Carbohydrate Polymers*, 80(2), 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.11.037>

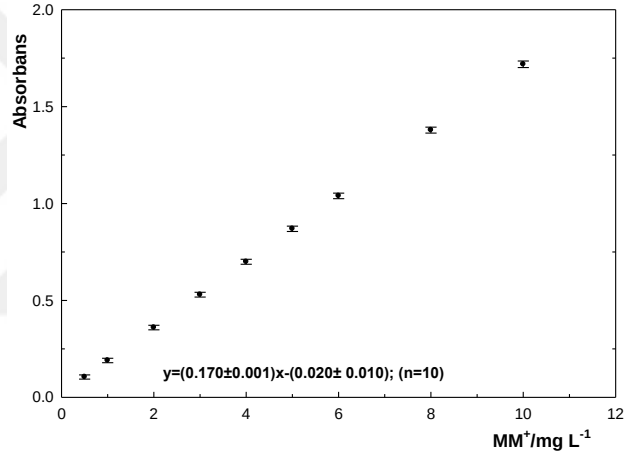
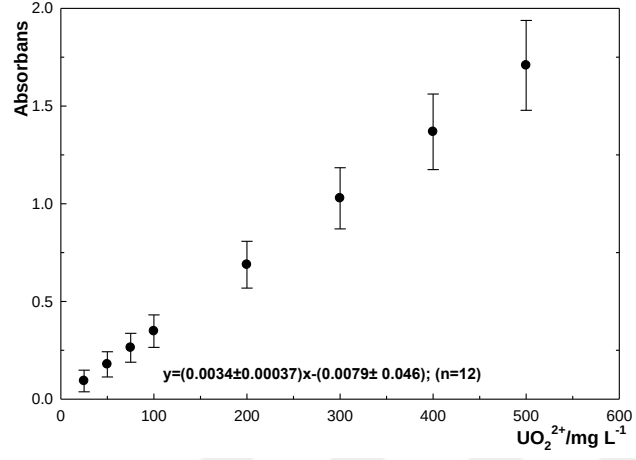
- Zeng, H., Wang, L., Zhang, D., Wang, F., Sharma, V. K., & Wang, C.** (2019). Amido-functionalized carboxymethyl chitosan/montmorillonite composite for highly efficient and cost-effective mercury removal from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 554, 479–487. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2019.07.029>
- Zhang, K., Xu, J., Wang, K. Y., Cheng, L., Wang, J., & Liu, B.** (2009). Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification. *Polymer Degradation and Stability*, 94(12), 2121–2127. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2009.10.002>
- Zhang, L., Yang, L., Xu, Y., & Chang, G.** (2019). Renewable 4-HIF/NaOH aerogel for efficient methylene blue removal: Via cation- π interaction induced electrostatic interaction. *RSC Advances*, 9(51), 29772–29778. <https://doi.org/10.1039/c9ra04166d>
- Zhang, T., Yan, H., Shen, L., Fang, Z., Zhang, X., Wang, J., & Zhang, B.** (2014). Chitosan/phytic acid polyelectrolyte complex: A green and renewable intumescent flame retardant system for ethylene-vinyl acetate copolymer. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(49), 19199–19207. <https://doi.org/10.1021/ie503421f>
- Zhang, X., Lu, A., Li, D., Shi, L., Luo, Z., & Peng, C.** (2020). Simultaneous removal of methylene blue and Pb^{2+} from aqueous solution by adsorption on facile modified lignosulfonate. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 41(13), 1677–1690. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1544666>
- 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(1–2), 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.012>
- Zhao, M., Tang, Z., & Liu, P.** (2008). Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), 43–51. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.01.031>
- Zhao, Q., An, Q. F., Ji, Y., Qian, J., & Gao, C.** (2011). Polyelectrolyte complex membranes for pervaporation, nanofiltration and fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 379(1–2), 19–45. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2011.06.016>
- Zhao, Q., Qian, J., An, Q., Gao, C., Gui, Z., & Jin, H.** (2009). Synthesis and characterization of soluble chitosan/sodium carboxymethyl cellulose polyelectrolyte complexes and the pervaporation dehydration of their homogeneous membranes. *Journal of Membrane Science*, 333(1–2), 68–78. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2009.02.001>
- Zhirong, L., Azhar Uddin, M., & Zhanxue, S.** (2011). FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(5), 1013–1016. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.04.013>

Zhu, H. Y., Jiang, R., & Xiao, L. (2010). Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/kaolin/ γ -Fe₂O₃ composites. *Applied Clay Science*, 48(3), 522–526. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2010.02.003>

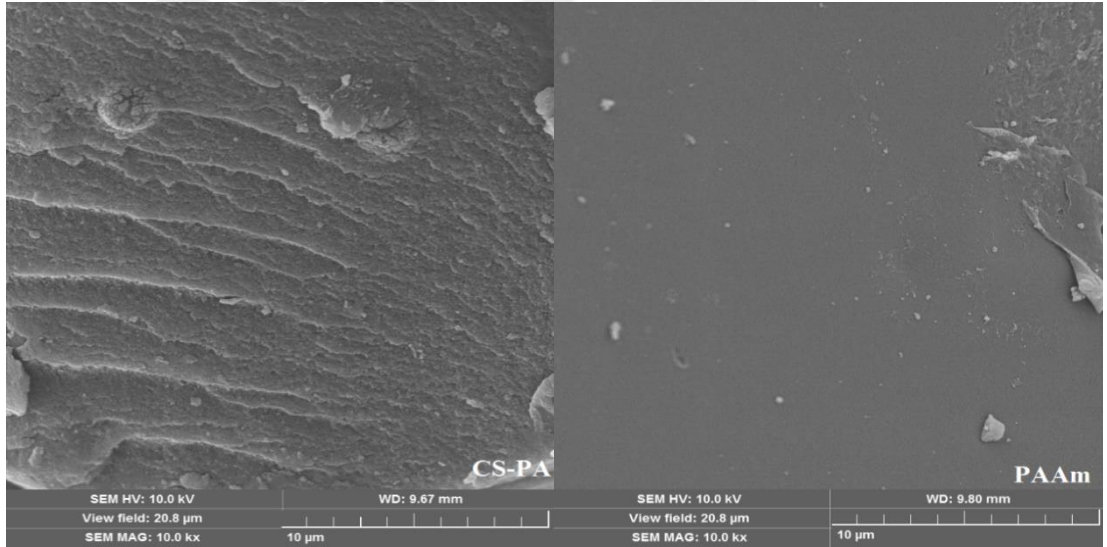


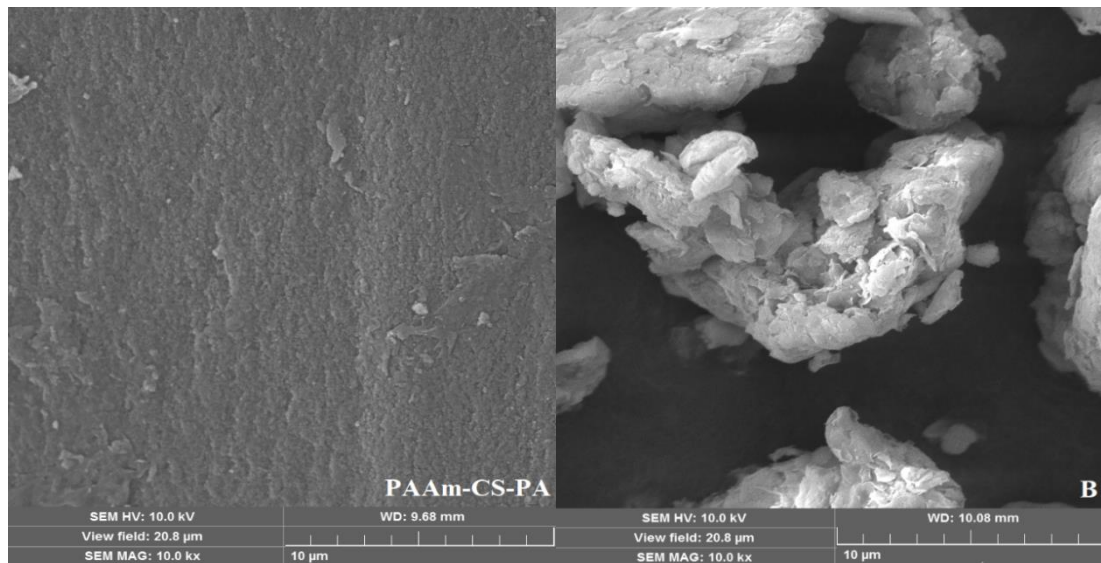
EKLER

EK-1 Araştırma süresince UO_2^{2+} ve MM^+ ölçümlerinde kullanılan ayar eğrilerinin tekrarlanabilirlik ve güvenilirliği



EK-2 Kompozit materyaller ve bileşenlerinin 10000x büyütülmüş SEM görüntüleri





+

