



T. C.

**SİVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜPER ABSORBANT POLİMERLERİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYONDA KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nihat ALKAN

(201392051043)

Kimya Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Yasemin IŞIKVER

SİVAS

OCAK 2021

Nihat ALKAN’ ın hazırladığı ve “SÜPER ABSORBANT POLİMERLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYONDA KULLANIMI” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı	Doç Dr. Yasemin IŞIKVER Sivas Cumhuriyet Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Dursun SARAYDIN Sivas Cumhuriyet Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK Giresun Üniversitesi	

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

Prof. Dr. Özlem Pelin CAN
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 19.12.2017 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



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

© Nihat ALKAN, 2021

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, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

25.01.2021

Nihat ALKAN

KATKI BELİRTME ve TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, anlayışlı ve olumlu tutumuyla desteğini esirgemeyen değerli tez danışman hocam Doç. Dr. Yasemin IŞIKVER' e teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimimin ders aşamasında bilgi ve birikimlerinden yararlandığım Prof. Dr. Dursun SARAYDIN, Prof. Dr. Mehmet AKÇAY, Prof. Dr. Ulvi ULUSOY, Prof. Dr. Cemal KAYA başta olmak üzere tüm Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkür ederim.

Isısal analizlerin yapılması sırasındaki katkılarından dolayı İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK' e teşekkür ederim.

İnfrared çalışmaları sırasındaki katkılarından dolayı Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Öğretim Elemanı Öğr. Gör. Hasan PINAR'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimi gibi uzun bir yolculuk aşamasında destek olarak, anlayış gösteren, benim yanımda olduklarını hissettiren, en değerli varlıklarım, hayat arkadaşım, eşim Nazlı ALKAN'a, aldığım nefeslerim, hayatımdaki şanslarım, kuzularım Miray Dide ALKAN ve Zeynep Eylül ALKAN'a en yürekten sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Kıymetli vaktinden ayırıp tezime katkıda bulunan tez savunma jüri üyelerime ayrıca sonsuz teşekkür ediyorum.

ÖZET

SÜPER ABSORBANT POLİMERLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYONDA KULLANIMI

Nihat ALKAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Yasemin IŞIKVER

2021, 71+xvii sayfa

Bu çalışmada, akrilamid ve 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit monomerleri kullanılarak çapraz bağlı anyonik hidrojellerin hazırlanması, sonra bu anyonik hidrojellerin kimyasal düzenlenmesi ile süper anyonik hidrojellerin hazırlanması, karakterizasyonlarının yapılması ve uranil iyonu adsorpsiyonunda kullanılabilişliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

Anyonik hidrojeller (AH), akrilamid ve 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit monomerleri ile çapraz bağlayıcı (N, N'-metilenbisakrilamid ya da 1,4-bütandiol diakrilat) varlığında sulu çözeltide radikalik katılma tepkimesiyle hazırlanmıştır.

Sonra bu anyonik hidrojellerdeki akrilamidin yapısındaki amit grupları hidroksil amin hidroklorür ile polihidroksamik asite dönüştürülerek süper anyonik hidrojeller (SAH) hazırlanmıştır.

Hidrojellerin FT-IR ile yapısal, TGA ve DSC ile ısısal analizleri yapılmıştır. Hazırlanan anyonik ve süper anyonik hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonu incelenmiştir.

Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonunun kinetik değerdendirmeleri sonucunda tüm polimerlerde yaklaşık 150 dakikada adsorpsiyonun dengeye geldiğı bulunmuştur. Ayrıca AH-N ve SAH-N hidrojellerine uranil iyonu adsorpsiyonun sözde ikinci derece, AH-B ve SAH-B hidrojellerine uranil iyonu adsorpsiyonun sözde birinci derece adsorpsiyon kinetiğine uyduğı belirlenmiştir.

Oluřturulan adsorpsiyon izotermlerinden anyonik ve süper anyonik hidrojelere uranil iyonu adsorpsiyonunun Giles adsorpsiyon izotermi sınıflamasına göre L tipi olduğu belirlenmiş ve Langmuir parametreleri hesaplanmıştır.

Hidrojellerin tek tabaka kaplanma miktarları SAH-B>SAH-N> AH-B> AH-N sırasıyla artmaktadır.

7.4×10^{-3} mol L⁻¹ uranil iyonu derişimi için hesaplanan R_L değerlerinden hazırlanan hidrojelere uranil iyonlarının adsorpsiyonunun elverişli olduğu belirlenmiştir.

Hazırlanan hidrojelere uranil iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişmediği belirlenmiştir.

pH=2-4 aralığında hidrojelere adsorplanan uranil iyonu miktarı azalmakta, pH=4-7 aralığında ise kademeli olarak artmaktadır.

Hazırlanan anyonik hidrojellerde 0.1 g ve süper anyonik hidrojellerde 0.05 g adsorplayıcı kütlesine kadar adsorplanan uranil iyonu miktarı artmakta daha sonra çok fazla değişmemektedir.

Sonuç olarak, bu projede hazırlanan anyonik ve süper anyonik hidrojellerinin uranil iyonlarının adsorpsiyonunda yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip özgün hidrojeller olduğu söylenebilir.

Anahtar kelimeler: Süper anyonik hidrojel, Akrilamid, 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit, Uranil iyonu, Adsorpsiyon.

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SUPER ABSORBENT POLYMERS, AND THEIR USES IN ADSORPTION

Nihat ALKAN

MSc. Thesis

Sivas Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yasemin IŞIKVER

2021, 71+ xvii pages

In this study, it was aimed to prepare crosslinked anionic hydrogels using acrylamide and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid monomers then, to prepare and characterize super anionic hydrogels by chemical rearrangement of these anionic hydrogels and to investigate their usability in uranyl ion adsorption.

Anionic hydrogels (AH) were prepared by radical addition reaction in aqueous solution in the presence of a crosslinker (N, N'-methylenebisacrylamide or 1,4-butanediol diacrylate) with acrylamide and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid monomers. Then, super anionic hydrogels (SAH) were prepared by converting the amide groups in the structure of acrylamide in these anionic hydrogels to polyhydroxamic acid with hydroxyl amine hydrochloride.

The structural analysis of hydrogels were investigated by using FT-IR and thermal analyzes were carried out with TGA and DSC. Uranyl ion adsorption was investigated on anionic and super anionic hydrogels. As a result of the kinetic evaluations of uranyl ion adsorption to hydrogels, it was found that the adsorption in all polymers reached stability in approximately 150 minutes. In addition, it was determined that uranyl ion adsorption to AH-N and SAH-N hydrogels complied with pseudo second order adsorption kinetics, while uranyl ion adsorption to AH-B and SAH-B hydrogels complied with pseudo first order adsorption kinetics. It was determined that uranyl ion adsorption to anionic and

super anionic hydrogels from the adsorption isotherms formed was L type according to the Giles adsorption isotherms classification and Langmuir parameters were calculated.

Single layer coating amount of hydrogels was found as SAH-B>SAH-N>AH-B>AH-N. It was determined that the adsorption of uranyl ions to the hydrogels prepared from the R_L values calculated for the concentration of $7.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ uranyl ions was found to be suitable.

It was determined that the adsorption of uranyl ions to the prepared hydrogels does not change with temperature.

The amount of uranyl ions adsorbed to hydrogels in the pH range of 2-4 decreases, while it gradually increases in the pH range of 4-7.

The amount of uranyl ions adsorbed up to 0.1 g in anionic hydrogels and 0.05 g in super anionic hydrogels increases and then does not change much.

As a result, it can be said that the prepared anionic and super anionic hydrogels are unique hydrogels with high adsorption capacity in the adsorption of uranyl ions.

Key Words: Super anionic hydrogel, Acrylamide, 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, Uranyl ion, Adsorption.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

KATKI BELİRTME ve TEŞEKKÜR	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLEŞME VE ÇAPRAZ BAĞLANMA TEPKİMELERİ	6
2.1. GENEL KAVRAMLAR	6
2.2. POLİMERLEŞME TEPKİMELERİ	7
2.2.1. Kondenzasyon (Basamak) Polimerleşmesi	7
2.2.2. Zincir (Katılma) Polimerleşmesi	8
2.3. ÇAPRAZ BAĞLANMA TEPKİMELERİ	10
2.4. HİDROJELLER	11
2.5. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU	12
2.5.1. Spektroskopik Özellikler	12
2.5.2. Şişme Davranışı Özellikleri	13
2.5.3. Isısal Özellikler	13
2.5.3.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)	13
2.5.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	14
2.5.4. Yüzey Özellikleri	15

3. ADSORPSİYON	16
3.1. GENEL KAVRAMLAR	16
3.2. ADSORPSİYONA ETKİ EDEN ETKENLER	17
3.3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	17
3.4. ADSORPSİYON KİNETİĞİ	20
3.5. URANYUMUN ÖZELLİKLERİ VE ÖNEMİ	22
4. DENEYSEL TEKNİKLER	26
4.1. DENEYLERİN YAPILDIĞI YER ve TARİH	26
4.2. KULLANILAN MADDELER	26
4.3. HİDROJELLERİN HAZIRLANMASI	27
4.4. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU	28
4.4.1. Spektroskopik Analiz	28
4.4.2. Şişme Deneyleri	28
4.4.3. Isısal Analiz	28
4.4.3.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)	28
4.4.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizi (DSC)	28
4.4.4. Yüzey Analizi: Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	28
4.5. HİDROJELLERE URANİL İYONU ADSORPSİYONU	29
4.5.1. Hidrojellere Uranil İyonu Adsorpsiyonunun Spektroskopik İncelenmesi..	29
4.5.2. Hidrojellere Uranil İyonu Adsorpsiyonunun Zamanla (Kinetik) Değişimi.	29
4.5.3. Hidrojellere Uranil İyonu Adsorpsiyonu Dengesi	29

4.5.3.1. Derişim Etkisi	29
4.5.3.2. Sıcaklık Etkisi	29
4.5.3.3. pH Etkisi	30
4.5.3.4. Adsorplayıcı Kütlesi Etkisi	30
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	31
5.1. HİDROJELLERİN HAZIRLANMASI	31
5.2. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU	33
5.2.1. Spektroskopik Analiz	33
5.2.2. Şişme Deneyleri	35
5.2.3. Isısal Analiz	37
5.2.3.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)	37
5.2.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizi (DSC)	39
5.2.4. Yüzey Analizi: Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	41
5.3. HİDROJELLERE URANİL İYONU ADSORPSİYONU	42
5.3.1. Hidrojellere Uranil iyonu Adsorpsiyonunun Spektroskopik İncelenmesi..	42
5.3.2. Hidrojellere Uranil İyonu Adsorpsiyonunun Zamanla (Kinetik) Değişimi.	45
5.3.3. Hidrojellere Uranil iyonu Adsorpsiyonu Dengesi	49
5.3.3.1. Derişim Etkisi	50
5.3.3.2. Sıcaklık Etkisi	53
5.3.3.3. pH Etkisi	54
5.3.3.4. Adsorplayıcı Kütlesi Etkisi	56

6. SONUÇLAR	58
7. DEĞERLENDİRME ve SONUÇ	62
8. DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ	64
9. EKLER	70
ÖZGEÇMİŞ	71



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri	7
Şekil 2.2. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.3. Vinil monomerinin zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı	8
Şekil 2.4. Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri	10
Şekil 2.5. Polimerlerde karşılaşılan tipik TGA ve DTG eğrileri	14
Şekil 2.6. Polimerlerde karşılaşılan değişim türlerini gösteren DSC eğrisi	15
Şekil 3.1. Giles adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırma sistemi	19
Şekil 3.2. Farklı çözelti pH' larında U(VI) tür dağılımı	24
Şekil 5.1. P(AAm-AMPSA) polimerlerinin olası polimerleşme mekanizması	32
Şekil 5.2. P(AAm-AMPSA) polimerlerinin kimyasal düzenlenme mekanizması	33
Şekil 5.3. Hazırlanan hidrojellerin FT-IR/ATR spektrumu	35
Şekil 5.4. Hidrojellerin damıtık su ve uranil iyonu çözeltilerindeki şişme dereceleri ...	36
Şekil 5.5. Hazırlanan hidrojellerin TG ve DTG termogramları	38
Şekil 5.6. Hazırlanan hidrojellerin DSC termogramları	40
Şekil 5.7. Hazırlanan hidrojellerin SEM görüntüleri	41
Şekil 5.8. Hidrojellerin adsorpsiyon sonrası FT-IR/ATR spektrumları	43
Şekil 5.9. Hidrojellere uranil iyonu olası bağlanma mekanizması	44
Şekil 5.10. Hidrojellerin uranil iyonu adsorpsiyonu öncesi ve sonrası fotoğrafları	44
Şekil 5.11. Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon kinetiği modelleri	47

Şekil 5.12. Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris modeli	49
Şekil 5.13. Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonu eş sıcaklık eğrileri	51
Şekil 5.14. Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	54
Şekil 5.15. Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi	55
Şekil 5.16. Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna adsorplayıcı kütlesi etkisi	57
EK1. Uranil iyonu çözeltisi için çalışma eğrisi	70
EK2. Farklı pH lardaki uranil iyonu çözeltileri için çalışma eğrileri	70



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Uranyumun doğada bulunma miktarları	22
Çizelge 4.1. Kullanılan maddelerin kimyasal yapıları	27
Çizelge 5.1. Hidrojellerin IR spektrumlarındaki soğurum bantları	34
Çizelge 5.2. Hidrojellerin damıtık su ve uranil iyonu çözeltilerindeki denge şişme dereceleri ve denge sıvı içerikleri	36
Çizelge 5.3. Hidrojellerin termogravimetrik parametreleri	37
Çizelge 5.4. Hidrojellerin camsı geçiş sıcaklıkları	39
Çizelge 5.5. Uranil iyonlarının hidrojellere bağlanmasına ilişkin olası etkileşimler	42
Çizelge 5.6. Sözde birinci ve ikinci derece hız modeli kinetik parametreleri	46
Çizelge 5.7. Weber-Morris hız modeli kinetik parametreleri	48
Çizelge 5.8. Uranil iyonu adsorpsiyonuna ilişkin L-tipi adsorpsiyon parametreleri	52
Çizelge 5.9. Boyutsuz dağılma faktörü (R_L) değerleri	53
Çizelge 7.1. Uranil iyonu adsorpsiyonuna ait bazı maksimum adsorpsiyon kapasiteleri	62

1. GİRİŞ

Polimerler çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu elde edilen uzun zincirli makromoleküllerdir. Polimerlerdeki fonksiyonel grupların uygun kimyasal düzenlenmeleri ile farklı özelliklere ve kullanım alanlarına sahip polimerler elde edilebilmektedir.

Polimerler, zincir yapılarına göre doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı ağ yapıda olabilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, ağ yapıda bulundukları için hiçbir çözücüde çözünmezler. Ancak uygun çözücüde bekletildiklerinde şişebilirler. Böyle şişebilen polimerik yapılar jel, suda ve kütlesinin en az %20' si kadar su tutabilen jeller ise hidrojel olarak adlandırılır [Wichterle, 1960; Peppas, 1986; Osada, 2001].

Hidrojeller, biyotıp, biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik, gıda endüstrisi ve tarım gibi birçok alanda yaygın olarak başarıyla uygulanabilmektedir. Yapılarında amin, hidroksil, karboksil ve sülfonil gibi fonksiyonel gruplar içeren ağ yapılı, çapraz bağlı hidrojeller sulu çözeltilerden kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorplayıcı olarak kullanılmaktadır.

Yüksek oranda su tutabilme yetenekleri nedeniyle kendi kütlelerinin % 100' ünden fazla su soğurabilen polimerler ise *süper absorbant polimerler (SAPs)* olarak bilinirler. Bir polimerin yüksek su tutma kapasitesine sahip olabilmesi için ana zincir ya da yan dallarında $-SO_3H$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-OH$ ve $-NH_2$ gibi su sever grupların bulunması gerekir. Bu fonksiyonel grupların bazılarını taşıyan ($-SO_3^-$, $-COO^-$ vb.) hidrojeller sulu ortamlarda negatif yüklendiklerinden elektrostatik etkileşimler ile katyonlarla etkileşebilirler [Özay, 2009; Sahiner, 2010; Bayraktar, 2013].

Hidrojeller su saflaştırma, ağır metal/ boyarmadde uzaklaştırılması, gübre ve tarım ilaçlarının denetimli salımları, iyon değişim uygulamaları, kromatografik uygulamalar, çözücü ekstraksiyon işlemleri, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atık karışımlardan suyun uzaklaştırılması, boya ve ağır metal içerikli endüstriyel atık suların denetlenmesi, telekominikasyonda korozyonun önlenmesi gibi alanlarda adsorban olarak kullanılırlar.

Süper su tutucu olan akrilamid esaslı hidrojellerin bazı ağır metal iyonlarını ve boyarmaddeleri, bu maddelerin sulu çözeltilerinden soğurumu araştırılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir [Saraydın, 2018a; Saraydın, 2018b; Saraydın, 2018c; Hu, 2018; Işıkver, 2017a; Işıkver, 2017b; Karadağ, 2007; Kundakcı, 2008].

Akarsu, göl ve denizlerdeki canlı yaşamın ya da çevre dengesinin zaman içerisinde değişmesi, sularda kirlenme olgusunun oluşmasına neden olur. İçme ve kullanma amacı ile kullanılan su kaynaklarının doğal bileşimlerinde oluşan değişimler çevre ve canlı sağlığı açısından zararlı olabilecek seviyelere ulaştığında kullanım alanlarında daralmalar oluşur. Bu nedenle, kirli suların mutlaka temizlenmesi gerekir.

Değişik su kirleticileri vardır. Bunların başlıcaları, organik kirleticiler, mikroorganizmalar, endüstriyel atıklar (petrol kökenli, plastikler, elyaflar, elastomerler, ilaçlar, deterjanlar, pestisitler, besin katkı maddeleri, gübreler, çözücüler, değişik kökenli boyalar) ve radyoaktif kirleticilerdir (Manju, 2002; El-Hag Ali, 2003; Crini, 2005; Bayraktar, 2013).

Yeryüzü ve yer altı sularının kirlenmesini önlemek için kirlenmiş suların arıtılması gereklidir. Bu amaçla üç temel yöntem kullanılır;

- mekanik arıtma (çöktürme, süzme)
- biyolojik arıtma (oksijenli, oksijensiz ortamda fermentasyon)
- kimyasal arıtma (çöktürme, nötralleştirme, adsorpsiyon vb)

Önemli bir arıtma yöntemi olan adsorpsiyon, özellikle boyarmadde ve ağır metal iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılarak kirli suların temizlenmesinde kullanılır. Bu yöntemde, yüzeye tutucu maddelerden (aktif karbon, kok, cüruf, turba, kil, yapay iyon değiştiriciler ve hidrojel) yapılan süzgeçten kirli su yavaş yavaş geçirilebileceği gibi bu maddelerle kirli su bir süre etkileştirilerek sudaki kirliliğin uzaklaştırılması sağlanabilir.

Gelişen teknolojinin bir yan ürünü olan çevre kirliliğinin en büyük nedenlerinden biri sulu ortamlarda bulunan ağır metallerdir. Bu kirliliğin temelde üç büyük kaynağı maden, metal ve kimya endüstrisi atık sularıdır. Bu kirleticiler, serbest radikal olarak davranıp canlı organizmada bulunan DNA'yı oksitler ve mutasyona yol açar. Bu özelliği nedeni ile sulu ortamdan uzaklaştırılması gereken ağır metaller, sahip olduğu teknolojik önem nedeni ile de geri kazanılması zorunludur. Deniz suyu veya madencilik atık sularından uranyumun geri kazanımı için farklı pek çok organik şelatlar kullanılmaktadır. Sulu çözeltiye uranil iyonlarını adsorplamak için en çok kullanılan sistemler, pH duyarlı davranış gösteren hidrojelldir.

Uranil iyonu adsorpsiyonunda polimerlerin kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır.

Saraydın ve arkadaşları, EGDMA ya da NNMBA ile çapraz bağlı poli(hidroksamik asit) hidrojellerini hazırlamış (E-2 ve N-2) ve karakterize etmiştir. E-2 hidrojeline uranil iyonu adsorpsiyon kapasitesini, uranil nitrat çözeltisinden $126 \text{ mmol U (mol jel)}^{-1}$ ve uranil asetat çözeltisinden $94.3 \text{ mmol U (mol jel)}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. N-2 hidrojeline uranil iyonu adsorpsiyon kapasitesini ise, uranil nitrat çözeltisinden $62.5 \text{ mmol U (mol jel)}^{-1}$ ve uranil asetat çözeltisinden $76.1 \text{ mmol U (mol jel)}^{-1}$ olarak bulmuşlardır [Saraydın, 2001]

Kundakçı ve arkadaşları, çapraz bağlı akrilamid/2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (CAAMPS) hidrojellerini sentezlemiş ve uranil iyonu adsorpsiyonunu incelemişlerdir. CAAMPS hidrojellerine adsorplanan uranil iyonu miktarını 0.67×10^{-3} – $2.11 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir [Kundakçı, 2009].

Hazer ve arkadaşları, hazırladıkları çapraz bağlı poli(akrilamidoksim-co-2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit) (PAMSA) hidrojellerine uranil iyonu adsorpsiyonunun sözde ikinci derece kinetiğe uyduğunu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 39.5 mg g^{-1} olduğunu belirlemişlerdir [Hazer, 2010].

Guerra ve arkadaşları, doğal ve modifiye kaolin üzerine adsorplanan uranil iyonu miktarını sırasıyla 0.008 ve $0.013 \text{ mol kg}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir [Guerra, 2010].

Ozay ve arkadaşları, p(4-vinil piridin), p(2-hidroksietilmetakrilat) ve p(4-vinil piridin-2-hidroksietilmetakrilat) hidrojellerini sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Ayrıca manyetik özelliklere sahip p (4-VP) esaslı hidrojeller kompozit malzeme olarak hazırlanmış ve sulu ortamda uranil iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır. p(4-vinil piridin) ve p(4-vinil piridin-2-hidroksietilmetakrilat) hidrojellerine uranil iyonu adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 147.06 mg g^{-1} ve 98.98 mg g^{-1} olarak belirlemişlerdir. Ayrıca manyetik özelliklere sahip p (4-VP) esaslı hidrojellere adsorplanan uranil iyonu kapasitesini $0.479 \text{ mmol g}^{-1}$ olarak bulmuşlardır [Ozay, 2011].

Baybaş ve arkadaşları, poliakrilamid-hidroksiapatit kompozitini hazırlayarak karakterize etmiş ve adsorpsiyon özelliklerini incelemiştir. Hazırladıkları kompozite, maksimum uranil iyonu adsorpsiyon kapasitesini 0.95 mol kg^{-1} olarak belirlemişlerdir [Baybaş, 2012].

Başarır ve arkadaşları, amidoksimleşmiş hidroksipropil metilselüloz film kullanarak sulu çözeltiden uranil iyonu adsorpsiyonunu araştırmış ve adsorpsiyon kapasitesini $765 \text{ mg uranil g}^{-1}$ film olarak belirlemişlerdir [Başarır, 2010]

Chi ve arkadaşları, sulu çözeltiden uranil iyonu adsorpsiyonu için amidoksim esaslı bir polimer sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda bu adsorplayıcıya adsorplanan maksimum uranil iyonu miktarını pH 4.0' te 42.84 mg g^{-1} olarak bulmuşlardır [Chi, 2013].

Işıkver, nötral akrilamid (AAM) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomerlerine iki ve üç karboksilik asit grubu içeren mesakonik (MeA) ve akonitik asit (AA) monomerleri ekleyerek farklı adsorplama kapasitelerine sahip anyonik hidrojeller [P(AAM-MeA), P(AAM-AA), P(HEMA-MeA) ve P(HEMA-AA)] hazırlamış ve karakterize etmiştir. Hazırladığı bu hidrojelleri sulu çözeltiden uranil iyonu adsorpsiyonunda kullanmıştır. Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonunun Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırmasına göre L-tipi olduğunu belirlemiştir. Adsorpsiyon kapasitelerini P(AAM-MeA) için 152.7 mg g^{-1} , P(AAM-AA) için 221.0 mg g^{-1} , P(HEMA-MeA) için 162.7 mg g^{-1} ve P(HEMA-AA) için 226.3 mg g^{-1} olarak belirtmiştir [Işıkver, 2017b].

Hamza ve arkadaşları, amidoksim aşılınmış kitosan manyetik mikro partiküller hazırlayarak karakterize etmiş ve uranil iyonu adsorpsiyon kapasitesini $1.5 \text{ mmol U g}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir [Hamza, 2018].

Li ve arkadaşları manyetik biyokömür üzerine uranil iyonu adsorpsiyon kapasitesini 52.63 mg g^{-1} olarak belirlemişlerdir [Li, 2019].

Wang ve arkadaşları, hidroksillenmiş SBA-15 üzerine adsorplanan uranil iyonu miktarını 709 mg g^{-1} olarak belirlemişlerdir [Wang, 2019].

Christou ve arkadaşları, polivinilpirolidon/ kitosan karışımlı nanolifler üzerine adsorplanan uranil iyonu miktarını 167 mg g^{-1} olarak bulmuşlardır [Christou, 2019].

Lu ve arkadaşları, amidoksimleşmiş poliakrilonitril, kitosan ve grafen oksit karışımı yeni bir kompozit hidrojel (PCG) hazırlamış ve uranil iyonu maksimum adsorpsiyon kapasitesini 247 mg g^{-1} olarak bulmuşlardır [Lu, 2020].

Tan ve arkadaşları, karboksimetil selüloz ile çapraz bağlı N-izopropil akrilamid ve akrilik asit CMC/P(NIPAM-co-AA) hidrojellerini hazırlayarak karakterize etmiş ve uranil iyonu adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesini 14.69 mg g^{-1} olarak bildirmişlerdir [Tan, 2020].

Bu çalışmada, akrilamid ve 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit monomerleri kullanarak çapraz bağlı anyonik hidrojellerin hazırlanması, sonra bu anyonik hidrojellerin kimyasal düzenlenmesi (akrilamidin yapısındaki amit grupları hidroksil amin hidroklorür ile polihidroksamik asite dönüştürölmesi) ile süper anyonik hidrojellerin hazırlanması, karakterizasyonlarının yapılması ve uranil iyonu adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.



2. POLİMERLEŞME VE ÇAPRAZ BAĞLANMA TEPKİMELERİ

2.1. GENEL KAVRAMLAR

Çok sayıda aynı ya da farklı grupların kimyasal bağlarla bağlanarak uzun zincirler oluşturmaya *polimerleşme*, oluşan yüksek mol kütleli bileşiklere ise *polimer* denir.

Bir polimerleşme işleminde tek tür monomer kullanıldığında polimer *homopolimer*, iki ya da daha fazla monomer kullanıldığında ise *kopolimer* olarak adlandırılır.

Polimerler monomerlerin kopolimer zincirindeki dizilişine göre şöyle sınıflandırılır:

Rasgele kopolimer: İki farklı monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belirli bir düzen yoktur.



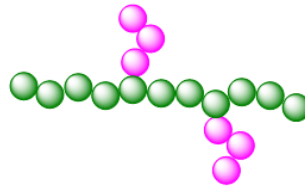
Ardışık kopolimer: Farklı monomer birimleri polimer zinciri boyunca ardışık olarak sıralanmışlardır.



Blok kopolimer: Kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur.

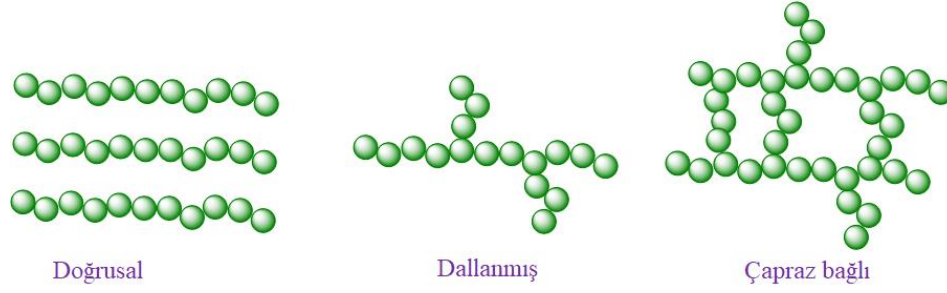


Aşı kopolimer: Kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmıştır. Bağlanma noktalarının sayısı az ya da çok olabilir.



Polimerler zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimlerine göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak sınıflandırılırlar (Şekil 2.1).

Doğrusal polimerler: Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlerdir. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler, defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler.



Şekil 2.1. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri.

Dallanmış polimerler: Polimer ana zincirlerine kendi kimyasal yapılarına özdeş dal görüntüsünde başka zincirlerin kovalent bağlarla bağlanması ile oluşmuş polimerlerdir. Yan dalların boyları birbirinden farklı olabileceği gibi, üzerlerinde başka dallarda bulunabilir. Uygun çözücülerde çözünürler.

Çapraz bağlı polimerler: Polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan polimerlerdir. Bu tip polimerlerde çapraz bağ sayısının fazla olması ağ yapılı polimer yapısına yol açar. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde şişebilirler. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişmesi azalır [Saçak, 2018].

2.2. POLİMERLEŞME TEPKİMLERİ

Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alındığında kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi ve zincir (katılma) polimerleşmesi olmak üzere iki grup altında incelenebilir [Saçak M., 2018].

2.2.1. Kondenzasyon (Basamak) Polimerleşmesi

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak tepkimeye girmesiyle elde edilir. $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler, esterleşme ve amidleşme gibi tepkimelerle kondenzasyon polimerlerini oluştururlar.

Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizması Şekil 2.2' de şematik olarak gösterilmiştir [Işıkver, 2005].

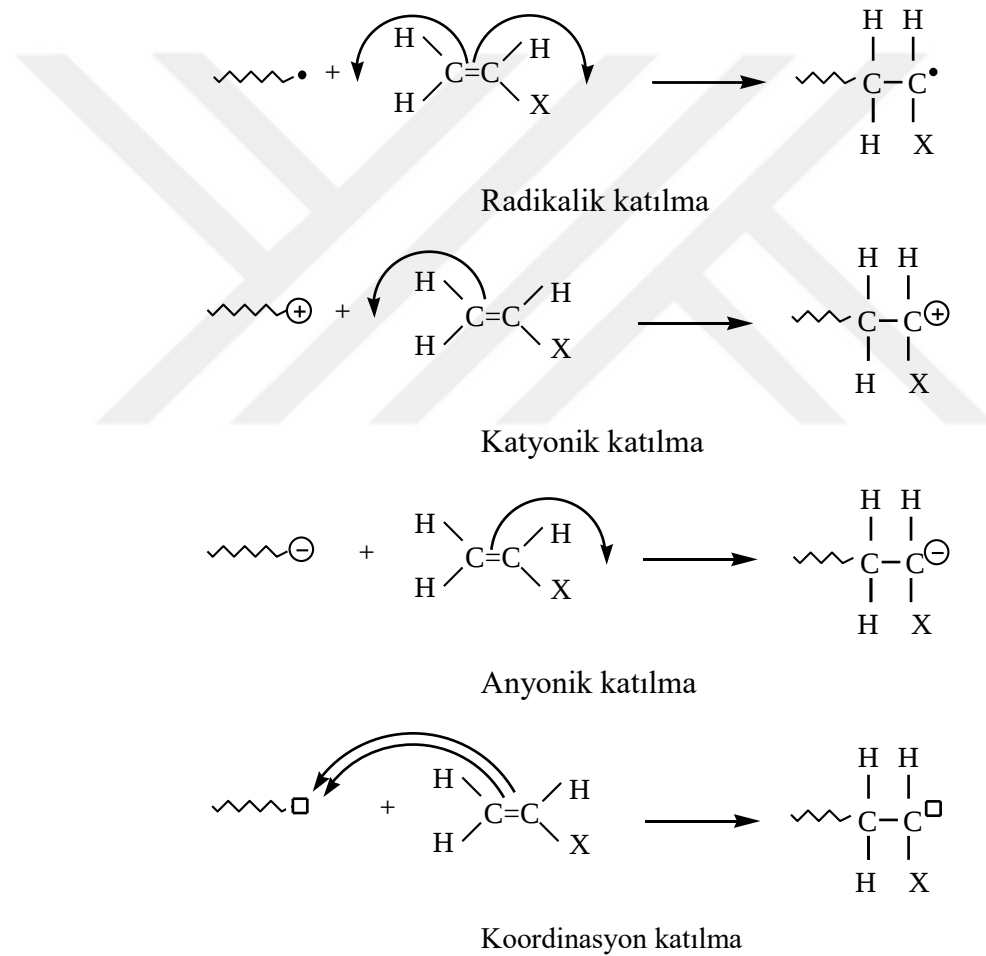


Şekil 2.2. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.

2.2.2. Zincir (Katılma) Polimerleşmesi

Zincir polimerleşmesinde, monomerler doğrudan birbirlerine katılarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir polimerleşmesi serbest radikaller, iyonlar ya da koordinasyon sistemler üzerinden yürüyebilir. Katılma polimerleşmesi ile polimerlerin sentezinde, radikalik katılma polimerleşmesi çok yaygın olarak kullanılır.

Serbest bir elektron taşıyan kimyasal türlere *radikal* denir. Serbest radikal polimerleşmesi, radikallerle yürütülen zincir polimerleşmesi olup başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamakta gelişir. Bir vinil monomerinin büyüme basamağı mekanizması Şekil 2.3’ de sunulmuştur [Saçak, 2018].

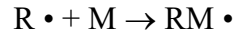
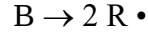


Şekil 2.3. Vinil monomerinin zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı.

Başlama basamağında, monomer molekülleri, kimyasal (başlatıcılar) ya da fiziksel (UV, yüksek enerjili ışınlar, ısı, ışık, ses dalgaları gibi) yollarla etkileştirilerek radikal haline dönüştürülür. Bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan kimyasal başlatıcıların eklenmesidir. Başlatıcılar, ısı ile kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan maddelerdir. Başlatıcı olarak, inorganik ya da organik başlatıcılar (hidrojen peroksit,

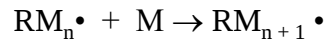
benzoil peroksit, amonyum persülfat, vb.), diazo bileşikleri (azobisisobutironitril, trifenil azo benzen, vb) ve redoks başlatıcıları (alkil peroksit, aril peroksit ya da hidroperoksitler ile yükseltgenebilen metal iyonları) kullanılmaktadır.

Başlama basamağı tepkimeleri şöyle gösterilebilir:

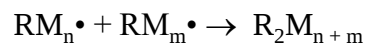


Burada B ve R•; sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve RM•; sırasıyla monomer ve radikali göstermektedir.

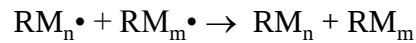
Büyüme basamağında, monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerlere katılır ve polimer zinciri hızla büyür.



Sonlanma basamağı, büyüyen polimer zincirinin etkinliğini yitirerek ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma *birleşmeyle* ya da *orantısız* olabilir.



Birleşmeyle sonlanma



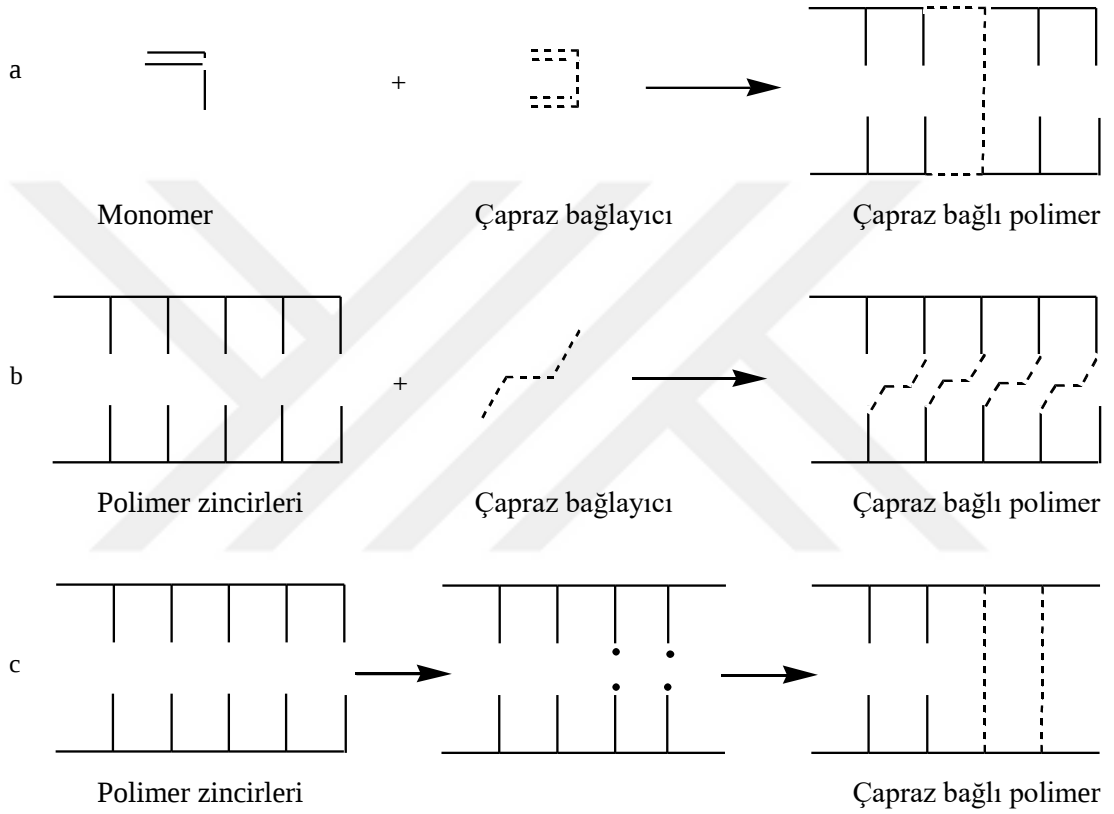
Orantısız sonlanma

Zincir polimerleşmesi serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar (anyon ve katyon) ve koordinasyon kompleks yapıcı maddeler üzerinden de yürüyebilir. Bir monomerin hangi iyonik mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, vinil monomerindeki yan gruba bağlıdır. Yan grup, elektron çekici ise polimerleşme anyonik, elektron itici ise polimerleşme katyonik mekanizma üzerinden yürür. İyonik polimerleşme de serbest radikal polimerleşmesi gibi başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarından oluşmaktadır. İyonik polimerleşmeyi başlatmak üzere bazik ya da asidik başlatıcılar kullanılır [Saçak, 2018].

2.3. ÇAPRAZ BAĞLANMA TEPKİMELERİ

Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine bağlanması ile oluşan polimerler *çapraz bağlı polimerler*dir. Çapraz bağ oluşumuna göre jel yapıları, kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir [Rabek, 1980].

Kimyasal jeller: Zincirler arası kuvvetli kimyasal bağlarla çapraz bağlanmanın gerçekleştiği jeller olup sıcaklık, pH ya da çözücü bileşiminin değişmesi ile tekrar çözünmedikleri için tersinmez olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.4. Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri

Kimyasal jellerde çapraz bağlanma tepkimesi çapraz bağlayıcı kullanılarak monomerden polimer oluşumu sırasında çapraz bağlayıcının ana zincirde yer alması şeklinde olabildiği gibi (Şekil 2.4.a) oluşmuş polimer zincirlerinin çapraz bağlayıcı ile kovalent bağlarla bağlanması şeklinde de (Şekil 2.4.b) olabilmektedir. Şekil 2.4.a tipi çapraz bağlanma tepkimelerinde en çok kullanılanlar; N,N'- metilenbisakrilamid, etilen glikol dimetakrilat, 1,4 bütandiol dimetakrilat, gibi iki fonksiyonlu, trimetilol propantriakrilat ve trimetilol propantrimetakrilat gibi üç fonksiyonlu çapraz bağlayıcılardır. Ayrıca iyonlaştırıcı ışınlar ile çapraz bağlayıcı kullanılmaksızın çapraz bağlanma da

olabilmektedir (Şekil 2.4.c). İyonlaştırıcı ışınlar suda ve havada basit molekülleri iyonlaştıracak kadar enerji taşıyan elektromanyetik yayınıdır [Işıkver, 2005]

Fiziksel jeller: Zincirler arası hidrojen bağları, iyonik bağlar, koordinasyon bağları, heliks oluşumu ya da hidrofobik etkileşimlerin neden olduğu çapraz bağlanmalar sonucu yumak oluşumu ya da polimer zincirleri arasındaki fiziksel dolaşıklıklarla oluşan jellerdir. Sıcaklık, pH ya da çözücü bileşiminin değişmesi ile homojen bir çözelti oluştururlar ve başlangıç koşullarına döndüğünde yeniden jelleşirler. Bu davranışları nedeniyle fiziksel jeller tersinir olarak da bilinirler.

Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmeyip şişerler. Böyle şişebilen çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler *jel* olarak tanımlanırlar.

2.4. HİDROJELLER

Yapılarına çözücü alabilen ve çözücü alma sırası kendi kütlesinin en az % 20' si olan üç boyutta çapraz bağlı ağ yapılı polimerler *kserojel*, çözücü olarak su kullanıldığında *hidrojel* olarak adlandırılır.

Hidrojeller farklı şekillerde sınıflandırılabilir [Tayyaba, 2020]:

1. Hazırlanma yöntemlerine göre,
 - Homopolimer hidrojeller
 - Kopolimer hidrojeller
 - İç içe geçmiş ağ yapılı hidrojeller (IPN)
2. İçerdikleri yan guruplara göre,
 - Nötral hidrojeller
 - İyonik hidrojeller
 - ✓ Anyonik hidrojeller
 - ✓ Katyonik hidrojeller
 - ✓ Amfoterik hidrojeller
3. Fiziksel yapılarına göre,
 - Amorf hidrojeller
 - Yarı-kristalin hidrojeller
 - Kristalin hidrojeller
4. Çapraz bağlanma durumlarına göre,
 - Fiziksel hidrojeller
 - Kimyasal hidrojeller

5. Kaynaklarına göre,

- Doğal hidrojeller
- Sentetik hidrojeller

6. Su içeriklerine göre,

- Düşük şişme dereceli (% 20-50)
- Orta şişme dereceli (% 50-90)
- Yüksek şişme dereceli (% 90-99,5)
- Süper absorbant (% 99,5)

Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincir ya da yan dallarında hidroksil, karbonil, karboksil, amin, amid ve sülfonil gibi hidrojen bağı oluşturabilme özelliğinde susever grupların bulunması gerekir. Bu gruplardan dolayı bağılı duruma geçen su nedeniyle jelin hacmi ve kütlesi artar ve jel şişmeye başlar. Jeldeki susever grupların artması ile jelin şişmesi de artar.

Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır [Peppas, 1986; Roorda, 1986]:

- *Bağlı su*: Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.
- *Ara yüzey suyu*: Polimerin su sevmeyen grubu çevresinde toplanan ve sıkıca bağılı olmayan sudur.
- *Serbest (kütleye) su*: Bir bağı olmaksızın su molekülleri fiziksel olarak gözenek içinde yer alır.

2.5. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU

Çapraz bağılı polimerlerin karakterizasyonu için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan en temel olanları,

- ✓ spektroskopik özellikleri
- ✓ şişme davranışı özellikleri
- ✓ ısısal özellikleri
- ✓ yüzey analizi özelliklerinin tanımlanmasına yönelik yöntemlerdir.

2.5.1. Spektroskopik Özellikler

Polimer yapılarının aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntemlerden biri de infrared (IR) spektroskopisidir. IR spektroskopisi ile polimerlerin nitel ve nicel analizleri yapılmaktadır. Günümüzde bilgisayar bağlantılı Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektrofotometreleri ile daha duyarlı analizler yapılmaktadır. FTIR/ATR spektroskopisinde örnek ATR kristaline doğrudan temas eder. IR ışını kristalin içinden

geçer ve ATR kristali ile temas halindeki yüzeydeki örnek ile etkileşime girer. Her iki malzemenin kırılma indislerindeki farklılıklar nedeniyle, toplam iç yansımaya oluşur. Örneğin bileşimine bağlı olarak, azalan dalga örnek ile etkileşime girdiğinde kızılötesi ışığın küçük bir kısmı soğurulur ve bu da hafifçe zayıflatılmış bir toplam yansımaya ile sonuçlanır. Örnek hazırlama ve spektral yinelenebilirlik ATR tekniğinin avantajlarıdır.

2.5.2. Şişme Davranışı Özellikleri

Çapraz bağlı ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur [Işıkver, 2005]. Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunda denge şişme değerlerinin incelenmesi de önemlidir. Bu amaçla öncelikle uygun çözücü ya da çözeltilere konulan jelin kütleindeki değişim izlenerek şişme eğrileri oluşturulur ve bu eğrideki sabit kalan şişme değerinden denge şişme (S) değeri bulunur. Jelin dengedeki şişme değeri (S) ve % sıvı içeriği (% DSİ),

$$S = \frac{m_d - m_o}{m_o} \quad 2.1$$

$$\% DSİ = \frac{m_d - m_o}{m_d} \quad 2.2$$

eşitlikleri ile verilir. Burada m_o başlangıçtaki kuru jel kütlesi ve m_d dengedeki şişmiş jel kütlesidir.

2.5.3. Isısal Özellikler

Isısal kararlılık, bir polimerik maddenin ısıtıldığında özelliklerini hiç değiştirmeden koruyabilme yeteneği olarak tanımlanır [Wendland, 1984]. Termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemleri polimerlerin ısısal özelliklerinin araştırılmasında en çok kullanılan yöntemlerdir.

2.5.3.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

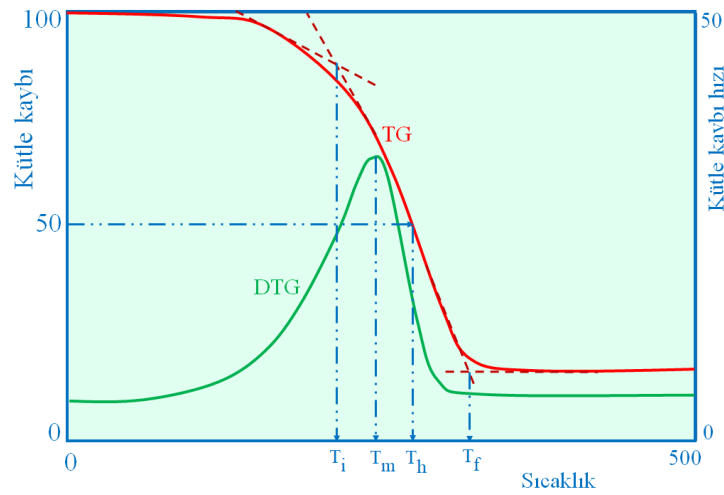
Polimerler kullanımları sırasında sıklıkla yüksek sıcaklıklarla karşı karşıya kaldıkları için kullanım yerlerini belirlemek veya kullanım sırasında ısıya karşı davranışlarını önceden tahmin etmek bakımından polimerlerin ısısal kararlılıklarının bilinmesi çok önemlidir.

Polimerler ısıtıldıklarında ısı etkisiyle fiziksel ya da kimyasal birçok değişikliklere uğrarlar. Isısal bozunma tepkimesi sırasında polimerlerde genellikle kütle kaybı ve ısı

alışverişleri olur. Isısal bozunma sırasında oluşan uçucu ürünler nedeniyle olan kütle kayıpları termogravimetri ile izlenir.

Termogravimetri, ısıtılan bir maddenin ısısal bozunma nedeniyle oluşan kütle kaybını zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden bir ısısal analiz tekniğidir. Kütle kayıp hızını kaydeden termogravimetriye *türevsel termogravimetri* (DTG) denir.

Tipik bir TGA ve DTG eğrisi Şekil 2.5’ te gösterilmiştir [Wendland, 1984]. Polimerlerin ısısal bozunma sıcaklıkları; ısısal bozunma tepkimesinin ilk başladığı sıcaklık (tepkimenin başlama sıcaklığı) T_i , tepkime hızının maksimum olduğu sıcaklık (maksimum hız sıcaklığı) T_{mak} , tepkimenin sona erdiği sıcaklık (tepkime sonu sıcaklığı) T_f , başlangıçtaki örnek kütlesinin % 50’sinin kaybolduğu sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) T_h değerleridir.

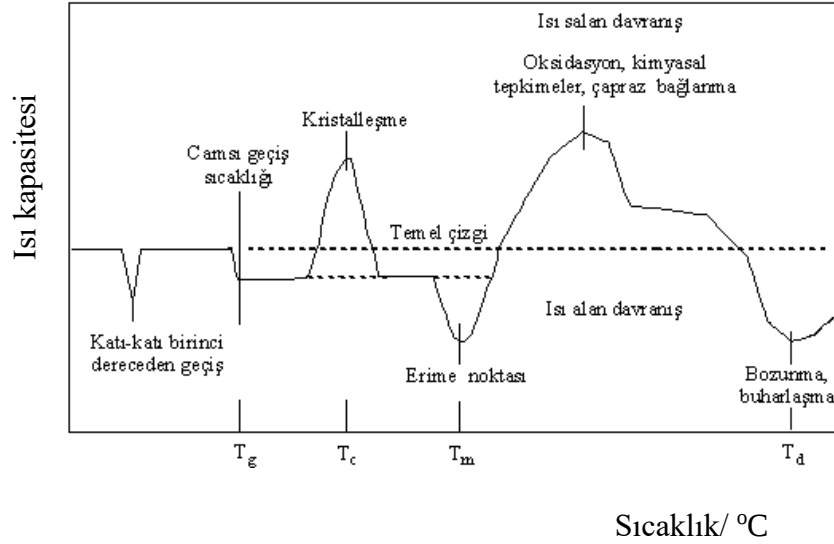


Şekil 2.5. Polimerlerde karşılaşılan tipik TGA ve DTG eğrileri.

2.5.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Polimerik maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen en önemli büyüklüklerden biri de camsı geçiş sıcaklığı (T_g) dır. Kırılgan sert katının yumuşayarak elastik katıya dönüştüğü sıcaklık *camsı geçiş sıcaklığı* olarak tanımlanır. Camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesinde diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemi yaygın kullanıma sahiptir. *Diferansiyel taramalı kalorimetri*, ısıtılan bir maddede referans maddeye göre oluşan fiziksel değişimler nedeniyle ortaya çıkan ısı akış hızını başka bir deyişle ısı kapasitesini zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir.

Şekil 2.6’ da verilen bir DSC eğrisinden görüleceği gibi camsı geçiş genellikle termal çizgide oluşan bir sapma şeklinde gözlenir [Rabek, 1980].



Şekil 2.6. Polimerlerde karşılaşılan değişim türlerini gösteren DSC eğrisi.

Camsı geçiş sıcaklığını polimer örneğinin şekli, ısı geçmişi ve denetlenen ısısal özellikler etkiler. Ayrıca polimerik zincirin mikro yapısı (esneklik ve polarlık), dallanma, moleküller arası bağlar, plastikleştirici, kristalinite, dolgu maddesi, taktisite, mol kütlesi, çözücü, çapraz bağlanma ve kopolimerleşme de camsı geçiş sıcaklığını etkileyen özelliklerdir. Zincir esnekliği ve zincir simetrisinin artması camsı geçiş sıcaklığını daha düşük sıcaklıklara kaydırırken, zincir sertliği ve polar gruplar camsı geçiş sıcaklığını daha yüksek sıcaklıklara kaydırır. Mol kütlesinin, dallanmanın ve moleküller arası bağlanmanın artması ile T_g yükselir. Plastikleştiriciler ise, polimere esneklik kazandırdığından T_g 'yi düşürür [Wendland, 1984].

2.5.4. Yüzey Özellikleri

Kimyanın, malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır. Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi yüzey karakterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskobidir. Son zamanlarda çok daha yüksek ayırıcılığa sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu teknikler taramalı elektron mikroskobu (SEM), taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM)'dur.

3. ADSORPSİYON

3.1. GENEL KAVRAMLAR

Bir katı ya da sıvı içindeki iyonlar, atomlar ya da moleküller arası kuvvetler, çevresindeki diğer iyonlar ya da moleküller tarafından dengelenirken, yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı dengede değildir. Bu nedenle katı ve sıvı yüzeyleri temas ettikleri gaz ya da sıvıları çekerler. Bu kuvvetlerle katı ya da sıvı yüzeyinde maddelerin tutunmasına *adsorpsiyon* denir. Bir başka anlatımla, karışmayan iki faz etkileştirildiğinde, ara yüzeyde türlerden birinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazda azalması olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon olayında ara yüzeyde tutunan maddeye *adsorplanan*, bu yüzeye ise *adsorplayıcı* adı verilir [Işıkver, 2005].

Adsorpsiyon yüzeye bağlanma türüne göre fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonu olarak sınıflandırılabilir.

Yüzeyde tutunma, fiziksel kuvvetler ile oluyorsa buna *fiziksel adsorpsiyon* denir. Fiziksel adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler, hidrofobik etkileşimler, dipol-dipol kuvvetleri, dipol-indüklenmiş dipol kuvvetleri ve hidrojen bağıdır. Fiziksel adsorpsiyon tek ya da çok tabakalı olabilmektedir.

Eğer tutunma, oldukça yüksek enerjili kimyasal bağ oluşumu ile gerçekleşiyorsa *kimyasal adsorpsiyon* denir. Kimyasal adsorpsiyonda bağlanma kimyasal olduğundan kuvvetler genellikle kovalent türdedir yani adsorplanan ile adsorplayıcı arasında ortaklaşa elektron kullanımı ile adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda yüzey ile adsorplanan madde arasında daima bir yük aktarımı söz konusu olduğundan kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır. Bu tabakadan sonra oluşacak olası adsorpsiyon tabakaları, genellikle kimyasal adsorpsiyon tabakası üzerine gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon nedenlidir.

Değişim adsorpsiyonu, kimyasal adsorpsiyonun türü olup adsorplanan iyonlar ile adsorplayıcı yüzeyinde yer alan yüklü fonksiyonel gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimlere dayalı iyon değişiminin gerçekleştiği adsorpsiyon türüdür.

Bu sınıflandırmaya rağmen, adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon türüyle açıklamak zordur. Adsorpsiyon iyon değişimi, kompleks oluşumu, koordinasyon/şelat oluşumu, elektrostatik etkileşim, asit - baz etkileşimi, hidrojen bağı oluşumu, fiziksel adsorpsiyon, çökme mekanizmalarından en az biri üzerinden gerçekleşmektedir. Olası mekanizmaların

sayısı adsorplayıcının kimyasal yapısına, adsorplanan türün doğasına ve çözelti koşullarına göre değişir [Işıkver, 2005; Baybaş, 2009].

3.2. ADSORPSİYONA ETKİ EDEN ETKENLER

Adsorpsiyona etkileyen birçok etken bulunmaktadır. Bunların en önemlileri; adsorplananın derişimi, sıcaklık ve adsorplayıcı kütlesi olarak sıralanabilir.

Derişim etkisi: Genellikle adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplayıcı yüzeyinde tutunan moleküllerin sayısı artar. Kimyasal adsorpsiyonda, tek tabaka kaplandıktan sonra daha adsorplanma olmayacağından belirli bir derişimin üzerinde adsorplanan madde miktarı sabit kalacaktır.

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

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

Kütle etkisi: Genellikle adsorplayıcı maddenin kütlesi arttıkça adsorplayıcı yüzeyinde etkin merkezlerin sayısı artacağından adsorplanan madde miktarı artar [Işıkver, 2005].

3.3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

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

Adsorpsiyon çalışmalarında gaz katı sistemleri için Braun, Emmet ve Teller (BET) ve sıvı (çözelti) katı sistemleri için Giles sınıflandırmaları kullanılmaktadır. Giles ve çalışma arkadaşları tarafından organik çözünenlerin adsorpsiyon izotermiği incelenmiş ve çözelti adsorpsiyon izotermiği için bir sınıflandırma sistemi geliştirmişlerdir.

Dengedeki bir adsorpsiyon sisteminde çözünenin derişimi, çözeltideki ve adsorplayıcıdaki denge derişimlerinin toplamına eşittir.

$$C = C_b + C_d \quad 3.1$$

Burada C, C_b ve C_d; sırasıyla toplam çözünen derişimi, çözünenin adsorplayıcıdaki denge derişimi ve çözünenin çözeltideki denge derişimi (mol L⁻¹) dir. C ve C_d kullanılarak çözünenin adsorplayıcıdaki denge derişimi (C_b) bulunur. Bu değerden yararlanılarak adsorplanan madde miktarı (Q) bulunur.

$$Q = \frac{C_b}{m} \times V \quad 3.2$$

Burada V , çözelti hacmini, m , adsorplayıcı kütesini göstermektedir.

Adsorplanan madde miktarına (Q) karşı, çözünenin çözeltideki denge derişiminin (C) grafiğe geçirilmesiyle *adsorpsiyon izoterm*leri elde edilir Elde edilen bu izoterm, Giles adsorpsiyon izoterm,leri sınıflandırmasına göre başlangıç eğimlerine bakılarak S, L (Langmuir tipi), H (yüksek çekimli) ve C (sabit dağılım) olmak üzere dört ana sınıfa ayrılmaktadır.

Eğrilerin üst kısımlarının şekline göre de her bir sınıf kendi içinde alt sınıflara ayrılmaktadır [Giles, 1960].

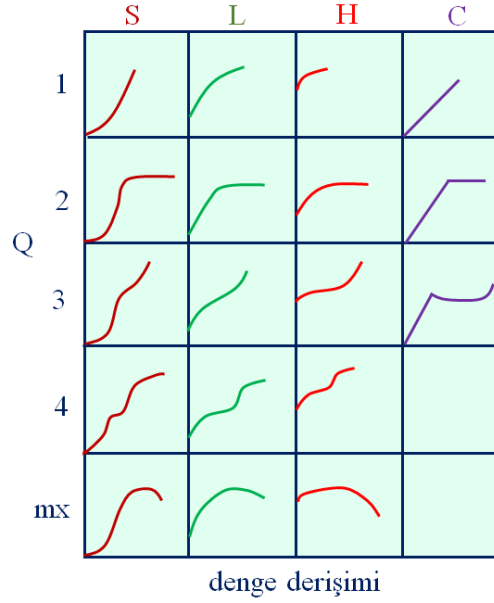
S eğrileri: Eğride görülen ilk bükülme (geçiş noktası), artan derişimle adsorpsiyonun daha kolay olduğunu göstermektedir. Bu tip eğri veren çözünen molekülleri,

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

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

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

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



Şekil 3.1. Giles adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırma sistemi.

Giles adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırmasına göre L tipleri yaygın olarak karşılaşılan izoterm tipleridir ve Langmuir adsorpsiyon eşitliğine uyar.

L-tipi adsorpsiyon izoterminde ise modifiyeli hiperbol I bağıntısı kullanılabilir.

$$Q = \frac{Q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad 3.3$$

Q_m ; Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mol kg^{-1}) ve K_L (L mol^{-1}); bağlanma sabitidir.

Dolum oranı yüzdesi (%f) ve 1 mol adsorplananın adsorpsiyonu için gerekli jel kütlesi (m_H) şöyle hesaplanır:

$$\%f = \frac{Q_{\text{maksimum deneysel}}}{Q_{\text{maksimum hesaplanan}}} \times 100 \quad 3.4$$

$$m_H = \frac{1}{Q_m} \quad 3.5$$

3.4. ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi ile etkin adsorplanan- adsorplayıcı temas süresi bulunur. Kinetik adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının açıklaması açısından önemlidir.

Bir çözeltide adsorplayıcı üzerine adsorplanan türün tutunması genel olarak dört aşamada gerçekleşir:

- Çözeltide bulunan adsorplanan türün adsorplayıcı ile çözelti arasındaki bir film tabakası sınırına taşınımı. Bu adım, adsorpsiyon sırasında karıştırma ya da çalkalamaya bağlı hareketlilik nedeniyle genellikle ihmal edilir.
- Film tabakasına gelen adsorplanan türün buradaki durgun kısımdan geçerek adsorplayıcının gözeneklerine (yüzey sınır tabakasına) doğru ilerlemesi.
- Adsorplanan türün adsorplayıcının gözenek boşluklarında hareket ederek adsorbsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerlemesi.
- Son adımda ise, adsorplanan türün adsorplayıcının yüzeyindeki etkin merkezlere tutunması.

Eğer adsorplayıcının bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci adım en yavaş basamak olduğundan adsorpsiyon hızını belirlemektedir. Ancak akışkan faz hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son adımın ölçülemeyecek kadar hızlı ve ilk adımda da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek ikinci ve üçüncü adımlar hız belirleyici basamak kabul edilirler. Kesikli sistemlerde parçacık içi difüzyon adsorpsiyon hızını belirlerken, sürekli sistemlerde ise film difüzyonu sistem hızını belirlemektedir.

İkinci adımda gerçekleşen sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında; üçüncü adımda gerçekleşen parçacık içi difüzyon ise daha uzun zaman içerisinde etkili olur. Bu nedenle parçacık içi difüzyonun hız belirleyici ana basamak olduğu kabul edilir.

Bir sulu fazdan katı faza adsorpsiyonun kinetiğini açıklamaya yönelik çalışmalar, adsorpsiyon hızının genellikle sözde birinci derece (Lagergren denkliği, Eşitlik 3.6) ya da sözde ikinci derece (Eşitlik 3.7) hız ifadesi modellerine uygunluğunun araştırılmasına yöneliktir [Crini, 2007; Baybaş, 2012; Choudhary, 2020].

$$Q_t = Q_d(1 - e^{-k_1 t}) \quad 3.6$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_d^2} + \frac{t}{Q_d} \quad 3.7$$

Q_t ve Q_d (mol kg^{-1}) sırasıyla, adsorplayıcıya t anında ve dengede adsorplanan madde miktarlarıdır. Q_t adsorpsiyon başlangıcından herhangi bir t süre sonra adsorplayıcıya adsorplanan madde miktarı, Q_d ise deneysel Q_t - t değerlerinin bu hız modellerine uyumundan hesaplanan adsorplanan madde miktarıdır. k_1 (dk^{-1}), birinci derece adsorpsiyon hız sabitidir. k_2 ($\text{kg mol}^{-1} \text{dk}^{-1}$), ikinci derece adsorpsiyon hız sabitidir.

Sözde birinci ve ikinci derece hız modeli için başlangıç hızı (r , $\text{mol kg}^{-1} \text{dk}^{-1}$) ve yarılanma süreleri ($t_{1/2}$), Eşitlik 3.8 ve 3.9 ile hesaplanır.

$$r_1 = k_1 Q_d \quad (t_{1/2})_1 = \frac{\ln 2}{k_1} \quad 3.8$$

$$r_2 = k_2 Q_d^2 \quad (t_{1/2})_2 = \frac{1}{k_2 Q_d} = \frac{Q_d}{r_2} \quad 3.9$$

Sözde birinci ve ikinci dereceden hız eşitlikleri difüzyon mekanizmasını tam olarak açıklayamazlar. Adsorplayıcı içerisine difüzyonla taşınım, adsorpsiyon sürecinin önemli bir parçasıdır ve Weber-Morris denkliği (Eşitlik 3.10) ile verilir.

$$Q_t = k_i t^{0.5} + c \quad 5.6$$

Burada k_i ($\text{kg mol}^{-1} \text{dk}^{-0.5}$), parçacık içi taşınım hız sabiti, c ise adsorpsiyon miktarını ifade eder. $Q_t - t^{0.5}$ arasındaki doğrusal ilişki parçacık içindeki taşınımın adsorpsiyon sürecine katıldığını gösterir. Bu doğru,

✓ orijinden geçerse ($c=0$), hız belirleyen basamağın adsorplayıcı parçacıkları içindeki taşınım (intraparticle diffusion) olduğunu gösterir ve parçacık içindeki taşınımın kontrol edici adım olduğu söylenebilir.

✓ orijinden geçmezse, parçacık içi difüzyonun ana kontrol süreci olmadığını ve diğer süreçlerin de benzer şekilde adsorpsiyon sürecini kontrol edebileceğini göstermektedir. Bu durumda elde edilen grafik iki ya da daha fazla adımı ifade eden bileşenden oluşur. Bunlardan ilki yüksek eğime sahip ve adsorplayıcı-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen adsorplayıcı yüzeyine adsorplanan türün hızlı taşınımını (derişime bağlı kimyasal adsorpsiyon süreci) gösterir. İkincisi ise ilk sürecin tamamlanmasını (yüzeyin dolmasını) izleyen oldukça düşük eğimli (yataylaşan) ve parçacık içi taşınım hızını tanımlayan doğrusal kısımdır, eğimi parçacık içi taşınım hız sabitini tanımlar. Üçüncüsü azalan

adsorplanan derişimi nedeniyle parçacık içi difüzyonun yavaşladığı denge aşamasıdır [Baybaş, 2012; Choudhary, 2020; Cirini, 2007].

3.5. URANYUMUN ÖZELLİKLERİ VE ÖNEMİ

1789 yılında Alman kimyacı Martin Klaproth tarafından keşfedilen uranyumun atom numarası 92, atom kütlesi 238.03'tür. U(III), U(IV), U(V) ve U(VI) olmak üzere dört oksidasyon basamağı vardır. Bunlardan sadece U(IV) ve U(VI) kararlı olanlarıdır. Atom kütleleri 218, 222, 225-240 ve 242 olan 19 izotopu vardır ve yarı ömürleri 1 μ s'den (^{222}U), 4.468×10^9 yıla (^{238}U) kadar değişir [Başarır, 2010].

Doğal uranyum, α -yayınlayıcı izotoplarının bir karışımıdır.

İzotop	Bolluk/ %	Yarı ömür/ Yıl	α -Enerjisi/ MeV
^{238}U	99.274	4.47×10^9	4.15
^{235}U	0.7202	7.08×10^8	4.29
^{234}U	0.0057	2.45×10^5	4.78

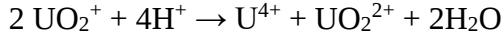
Uranyum doğada yaygın olarak kayalar, okyanuslarda ve meteoritlerde önemli miktarda bulunmaktadır. Çizelge 3.1' de uranyumun doğada bulunma yerlerine göre miktarları verilmiştir.

Çizelge 3.1. Uranyumun doğada bulunma miktarları [Othmer, 1997]

Yer	Uranyum Derişimi (mg L^{-1})
<i>Volkanik Kayalar</i>	
Bazalt	0,60
Granit (normal)	4,80
Kumtaşı, kabuklar, kireçtaşı	1,20-1,30
Yer kabuğu	2.10
Deniz suyu	0,002-0,003
Meteoritler	0,05
<i>Uranyum İçeren Materyaller</i>	
Yüksek tenörlü damarlar	$(3,0-8,50) \times 10^5$
Kumtaşı cevherleri	$(0.5-4) \times 10^3$
Altın cevherleri (Güney Afrika)	150-600
Uranyum içeren fosfatlar	50-300
Uranyum içeren granitler	15-100

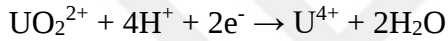
Uranyumun yer kabuğundaki derişimi 2 mg L⁻¹'dir ve Cd, Ag, Hg gibi elementlerden daha boldur. Yaklaşık olarak 155 mineral, önemli miktarda ya da temel bileşen olarak uranyum içerir [Başarır, 2010].

Sulu çözeltide uranyum, üç değerlikli U³⁺, dört değerlikli uranous iyonu U⁴⁺, beş değerlikli UO₂⁺ ya da altı değerlikli uranil iyonu UO₂²⁺ olarak bulunur. U³⁺ iyonu kararlı değildir, suyu indirgeyerek hidrojen oluşturur. UO₂⁺ iyonu da kararlı değildir ve U⁴⁺ ve UO₂²⁺ iyonlarına ayrışır:



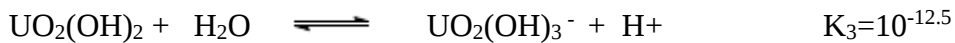
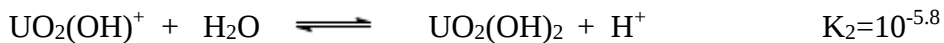
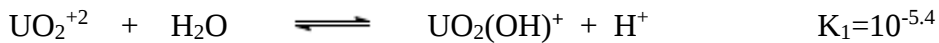
Bu nedenle uranous ve uranil iyonları önemlidir.

Dört değerlikli uranyum tuzlarının çözeltileri uranil bileşiklerinin indirgenmesiyle hazırlanır.

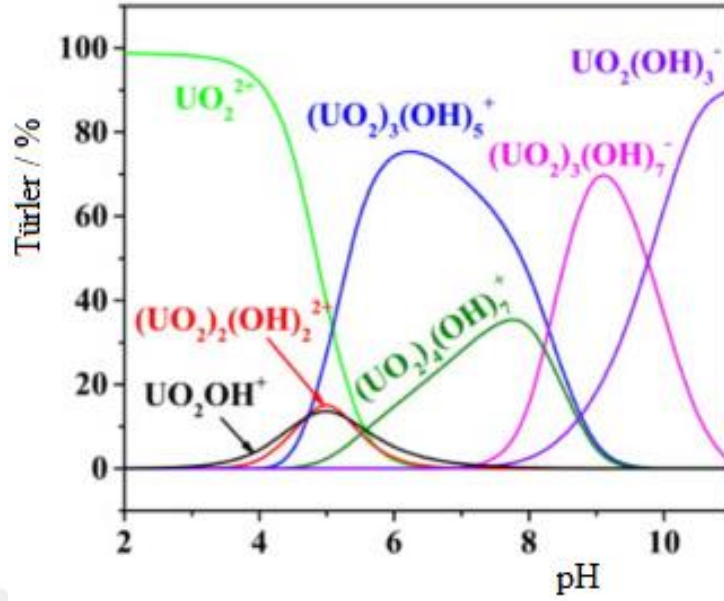


Uranil iyonunun nitrat, sülfat, asetat, florür, klorür, bromür ve iyodür kompleks tuzları çözünürdür. Uranil nitrat, uranyum metalinin veya oksitlerinin nitrik asitle çözünmesiyle hazırlanabilir. Uranil nitrat hekzahidrat [UO₂(NO₃)₂.6H₂O] sarı renklidir.

UO₂²⁺ iyonlarının sulu çözeltilerdeki davranışları karmaşıktır. Çözelti pH' sına bağlı olarak sulu ortamda bulunabilecek bazı hidrolize UO₂²⁺ iyon türlerinin yüzdeleri şu dengelerden hesaplanabilir:



Çözelti pH' sına bağlı olarak hidrolize uranil iyonlarının türleşme dağılımı Şekil 3.2' de verilmiştir. Çözelti pH' ındaki artış, çeşitli hidrolize uranil türlerinin oluşumuna neden olur: pH değeri 4' ün üzerinde uranil iyonları hidrolize olarak UO₂(OH)⁺, UO₂(OH)₂²⁺, (UO₂)₃(OH)₅⁺, (UO₂)₃(OH)₄²⁺, (UO₂)₄(OH)₂⁺ ve (UO₂)₄(OH)₇⁺ gibi uranil hidrokso iyon türlerini oluşturur. pH=1-4 aralığında U(VI) iyonunun baskın formu UO₂²⁺ iken nötr koşullarda (UO₂)₃(OH)₅⁺ formu en fazladır. pH=7' nin üzerinde UO₂²⁺ iyonları izlenemez, çünkü hidroksit iyonlarının oluşumu nedeniyle çökme başlar [Başarır, 2010; Tatarchuk, 2019; Ye, 2020].



Şekil 3.2. Farklı çözelti pH' larında U(VI) tür dağılımı [Tatarchuk, 2019; Ye, 2020].

453.6 g değerindeki tamamen parçalanmış uranyum, 1500 tonun üzerindeki kömürün sahip olduğu yakıt enerjisiyle aynı enerji değerine sahiptir. Uranyumdan nükleer enerji sağlanabileceği ile ilgili bu gerçek 1938 yılında Hahn ve Strassmann tarafından bulunmuştur. Nükleer yakıtların en bilinen kullanım alanları, elektrik enerjisi üretimi, elementlerden izotoplarını oluşturma ve patlayıcı üretimidir.

Uranyum, güdümlü cihazlarda, jiroskop pusulalarında, hava araçlarının kontrol yüzeyleri için dengeleyicilerde, füze iniş araçları için balastlarda ve materyal koruyucularda kullanılır. Ayrıca uranyum metali yüksek enerjili X-ışınlarını üretmek için X-ışınları hedeflerinde; nitrati fotografik toner olarak; asetatı ise analitik kimyada kullanılır. Uranyum kristalleri tribölüminesans (sürtünmeyle ışık verme) özelliktedir. Uranyumun tuzları da sarı “vazelin” cam ve sırlarını üretmek için kullanılır. Seyreltilmiş uranyum zırh olarak tankları korumada; ayrıca füze ve mermilerde kullanılır [Başarır, 2010].

Oldukça reaktif olması nedeniyle uranyum doğada element halinde bulunamaz. Bir uranyum bileşiğinin sudaki çözünürlüğü ortamdaki hareketliliğinin yanı sıra toksisitesini de belirler. Uranyum radyoaktif olmasına karşılık doğada bulunuşu çok nadir değildir. Bu sebeple uranyumdan kaçınmak mümkün değildir. Uranyum kayalar, toprak, hava ve su içinde çok küçük miktarlarda ortamda doğal olarak bulunabilir. Havada bulunan uranyum derişimi oldukça azdır. Sudaki uranyumun çoğu, çözünmüş halde, suyun akış alanlarındaki kayalardan ve topraktan suya geçmiştir. Uranyumun bir kısmı suda asıltı

halde kaldığı için su çamurlu bir dokuya sahip olur. Ancak içme sularındaki uranyumun miktarı genelde oldukça düşüktür. Uranyum topraklarda değişen oranlarda ve genellikle çok düşük derişimlerde bulunur. İnsanlar uranyumun çevreye endüstriyel işlemler yoluyla geçmesine sebep olurlar. Atık sulardaki ve uranyumca zengin toprakların yakınında yer alan denizlerdeki uranyumun miktarı maalesef ihmal edilebilecek boyutlarda değildir.

Uranyumun deniz suyundan arıtılması ya da geri kazanımı konusunda belirtilen çeşitli yöntemler arasında adsorpsiyon; yüksek verimliliği, kolay uygulanabilirliği, farklı adsorplayıcıların kullanılabilirliği ve maliyet gibi nedenlerle çok tercih edilmektedir. Uranil iyonlarının arıtma ya da zenginleştirme için ayrılmasında, çok sayıda şelatlayıcı gruplar (iminodiasetat, amidoksim, fosforik asit, amin, ditiyokarbamat, oksim ve reaktif tekstil boyaları gibi) içeren reçineler geliştirilmiştir. Bunların içinde, uranil iyonlarına gösterdikleri yüksek seçicilik ve hızlı adsorplama yetenekleriyle amidoksim ya da hidroksamik asit grubu içeren polimerik adsorplayıcılar dikkat çekicidir [Başarır, 2010; Saraydın, 2001; Chi, 2013; Wang, 2019].

4. DENEYSEL TEKNİKLER

4.1. DENEYLERİN YAPILDIĞI YER ve TARİH

Hidrojellerin hazırlanması, şişme ve adsorpsiyon çalışmaları Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Hidrojel Araştırma Laboratuvarında, hidrojellerin infrared analizleri (FT-IR/ATR) Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde ve yüzey analizleri (SEM) Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde, hidrojellerin ısısal karakterizasyonu (TGA, DSC) Malatya İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Ocak 2015- Aralık 2020 tarihleri arasında yapılmıştır.

4.2. KULLANILAN MADDELER

Hidrojellerin hazırlanmasında suda çözünen ve anyonik özellik sağlayan 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (Aldrich, USA) monomeri ile suda çözünen ve yapısındaki amit grupları ile kimyasal düzenlenmeyi sağlayan akrilamid (Merck, Germany) monomeri kullanılmıştır. Kopolimerlerin çapraz bağlanmasında suda çözünen N, N'-metilenbis akrilamid (Sigma, USA) ve 1,4-bütandiol diakrilat (Sigma, USA) olmak üzere iki farklı çapraz bağlayıcı kullanılmıştır.

Sulu çözeltide radikalik katılma polimerleşmesi için başlatıcı olarak suda çözünen amonyum persülfat (Merck, Germany) ve hızlandırıcı olarak N,N,N',N'-tetrametiletildiamin (Sigma, USA) kullanılmıştır.

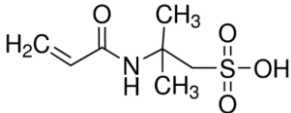
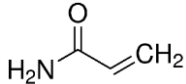
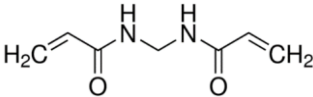
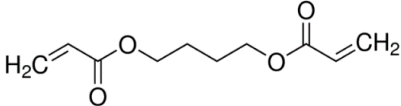
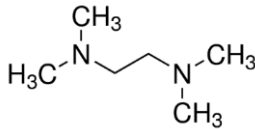
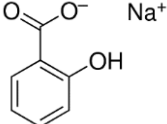
Hazırlanan kopolimerlerin kimyasal düzenlenmesinde ise hidroksil amin hidroklorür (Sigma, USA) kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında uranil iyonu kaynağı olarak uranil asetat (Merck, Germany) kullanılmıştır. Uranil iyonu derişiminin spektroskopik yöntemle belirlenmesi sırasında kompleksleştirici madde olarak sodyum salisilat (Merck, Germany) kullanılmıştır.

Deneylerin her aşamasında Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Su Damıtma Merkezi'nden temin edilen çift damıtık su kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin kimyasal yapıları ve gösterimleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1.Kullanılan maddelerin kimyasal yapıları

Adı	Gösterimi	Kimyasal Yapısı
2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit	AMPSA	
Akrilamid	AAm	
N, N'-metilenbis akrilamid	NNMBA	
1,4-bütandiol diakrilat	BDA	
Amonyum persülfat	APS	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
N,N,N',N'-tetrametiletildiamin	TEMED	
Hidroksil amin hidroklorür	-	$\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$
Uranil asetat	-	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2.2\text{H}_2\text{O}$
Sodyum salisilat	-	

4.3. HİDROJELLERİN HAZIRLANMASI

Bu çalışmada iki farklı çapraz bağlayıcı (N, N'-metilenbis akrilamid ya da 1,4-bütandiol diakrilat) kullanılarak anyonik hidrojeller ve bu hidrojellerin kimyasal düzenlenmesi ile de süper anyonik hidrojeller hazırlanmıştır.

Anyonik hidrojellerin hazırlanması

8.0 mol akrilamid ve 2.0 mol 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit monomerleri ile 0.5 mol çapraz bağlayıcı suda çözüldükten sonra başlatıcı olarak 0.01 mol amonyum persülfat ve hızlandırıcı olarak 0.01 mol N,N,N',N'-tetrametiletildiamin eklenerek plastik pipetlere doldurulmuştur. Jelleşen örnekler pipetlerden çıkarılarak 3-4 mm boyutunda kesildikten sonra çift damıtık su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

Süper Anyonik hidrojenlerin hazırlanması

Süper anyonik hidrojenlerin hazırlanması için 20 g anyonik hidrojel 300 mL suya konulmuş ve 3.0 M 100 mL hidroksil amin hidroklorür çözeltisi eklenerek 2 saat karıştırılmıştır. Süzülen jeller su ile iyice yıkanarak kurutulmuştur.

4.4. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU

4.4.1. Spektroskopik Analiz

Hazırlanan hidrojenlerin Bruker Alpha- Eco ATR model İnfrared Spektrofotometresi kullanılarak 4000-600 cm^{-1} dalga sayısı aralığında FT-IR/ATR spektrumları alınmıştır.

4.4.2. Şişme Deneyleri

Hazırlanan hidrojenlerin şişme denemeleri kütle ölçümü yöntemi ile yapılmıştır. Şişme çalışmalarında ± 0.0001 g duyarlılıkla ölçüm yapan Sartorius-BA 110S marka elektrikli terazi ve Shaking JSSI-100C model inkübatör kullanılmıştır.

Hidrojenlerin 25 °C’ de denge şişme çalışmaları yapılmıştır. Hidrojenlerin kuru kütleleri tartılarak damıtık su ve uranil asetat çözeltilerinde 25 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiştir. Dengeye kadar şiştikten sonra çözeltilerden alınan jellerin yüzeyindeki sıvı kurularak tartılmış ve denge kütlesi belirlenmiştir.

4.4.3. Isısal Analiz

4.4.3.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Hazırlanan hidrojenlerin termogravimetrik analizi Shimadzu marka 50 model alet ile yapılmıştır. Yaklaşık 10 mg kuru örnek azot gazı ortamında (25 mL dk^{-1}) ve 10 °C dk^{-1} ısıtma hızında ısıtılarak termogramlar alınmıştır.

4.4.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizi (DSC)

Hazırlanan hidrojenlerin DSC analizi Shimadzu marka 50 model bilgisayar bağlantılı diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılmıştır. Yaklaşık 10 mg kuru örnek azot gazı atmosferinde (25 mL dk^{-1}) ve 10 °C dk^{-1} ısıtma hızında ısıtılarak termogramlar alınmıştır.

4.4.4. Yüzey Analizi: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan hidrojenlerin yüzey morfolojisi Tescan-Mira 3 model taramalı elektron mikroskobu ile araştırılmıştır.

4.5. HİDROJELLERE URANİL İYONU ADSORPSİYONU

Hazırlanan hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonu spektroskopik, kinetik ve denge olmak üzere üç ana grupta incelenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında sıcaklık ve çalkalama (120 rpm) işlemleri Shaking JSSI-100C model inkübatör kullanılarak sağlanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları boyunca uranil iyonu çözeltilerinin derişimleri spektroskopik yöntemle belirlenmiştir. Dengedeki uranil iyonu çözeltilerinden alınan örnek üzerine aynı hacimde %1' lik sodyum salisilat çözeltisi eklenmiş ve 30 dakika sonra 347 nm dalga boyundaki soğurumları ölçülmüştür. Uranil iyonunun denge derişimleri, önceden hazırlanan çalışma grafiklerinden belirlenmiştir (EK1).

4.5.1. Hidrojellere Uranil İyonu Adsorpsiyonunun Spektroskopik İncelenmesi

Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla uranil iyonu ile etkileştirilmiş hidrojellerin Bruker Alpha- Eco ATR model İnfrared Spektrofotometresi kullanılarak 4000-600 cm^{-1} dalga sayısı aralığında FT-IR/ATR spektrumları alınmıştır.

4.5.2. Hidrojellere Uranil İyonu Adsorpsiyonunun Zamanla (Kinetik) Değişimi

0.1 g kuru hidrojel $7.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 100 mL uranil iyonu çözeltisine konularak 25 °C' da çalkalanmaya başlanmış ve bu an $t=0$ olarak alınmıştır. Belirli zaman aralıklarında çözeltilerden alınan örneklerin derişimleri spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir.

4.5.3. Hidrojellere Uranil İyonu Adsorpsiyonu Dengesi

Hazırlanan hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna derişim, sıcaklık, pH ve adsorplayıcı kütlesi etkileri incelenmiştir.

4.5.3.1. Derişim Etkisi

Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna derişimin etkisinin incelenmesi amacıyla 0.1 g kuru hidrojel 3.7×10^{-4} - $7.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ derişimlerdeki 50 mL uranil iyonu çözeltilerine konularak 25 °C' da 24 saat çalkalandıktan sonra denge derişimleri spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir.

4.5.3.2. Sıcaklık Etkisi

Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla 0.1 g kuru hidrojel $3.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ derişimindeki 50 mL uranil iyonu çözeltilerine konularak

20-40 °C aralığındaki sıcaklıklarda 24 saat çalkalanmış ve denge derişimleri spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir.

4.5.3.3. pH Etkisi

Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi amacıyla asetat tamponu ile sağlanan değişik pH daki (2,3,4,5,6) 3.7×10^{-3} mol L⁻¹ derişimindeki 50 mL uranil iyonu çözeltilerine 0.1 g kuru hidrojel konularak 25 °C' de 24 saat çalkalanmış ve denge derişimleri spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir.

4.5.3.4. Adsorplayıcı Kütlesi Etkisi

Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna adsorplayıcı kütlesinin etkisinin incelenmesi amacıyla 3.7×10^{-3} mol L⁻¹ derişimindeki 50 mL uranil iyonu çözeltilerine 0.05-0.40 g aralığındaki kütlelerde kuru hidrojeller konularak 25 °C' de 24 saat çalkalanmış ve denge derişimleri spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. HİDROJELLERİN HAZIRLANMASI

Hidrojellerin su tutma ve adsorpsiyon kapasiteleri yapılarında bulunan hidroksil, karboksil, sülfonil, amin ve amit gibi su sever grupların miktarına bağlı olarak artar. Poliakrilamid (PAAm) yapısındaki amit grupları nedeniyle oldukça yüksek su tutma kapasitesine sahiptir ancak nötral olması nedeniyle değişim adsorpsiyonunda kullanımı yoktur.

Hidroksamik asitlerin (HA) katyonlara olan yüksek ilgisinden dolayı hidroksamik asit grubu içeren polimerler (PHA) doğrudan adsorplayıcı olarak kullanılabilirler. PHA doğrudan HA grupları taşıyan monomerlerden elde edilebileceği gibi, PHA formuna dönüştürülebilecek fonksiyonel grupları taşıyan polimerlerden de elde edilebilir. Nötral bir polimer olan PAAm' in yapısındaki amit grupları hidroksil amin hidroklorür ile polihidroksamik asite dönüştürülerek pozitif yüklü iyonlara ilgisi yüksek bir adsorplayıcı hazırlanabilir [Işıkver, 2001].

Bu çalışmada iki farklı çapraz bağlayıcı (NNMBA ve BDA) kullanılarak akrilamid esaslı anyonik hidrojellerin (AH) hazırlanması ve hazırlanan bu hidrojeldeki amit gruplarının kimyasal düzenlenmesi ile PHA formuna dönüştürülerek süper anyonik hidrojellerin (SAH) hazırlanması amaçlanmıştır.

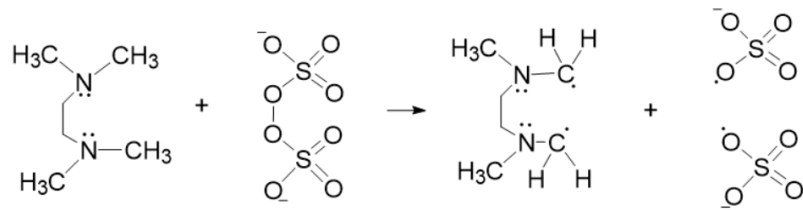
Anyonik hidrojellerin (AH) hazırlanması

Akrilamid (AAm) monomeri ile anyonik özellikteki 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPSA) monomerleri iki farklı çapraz bağlayıcı (NNMBA ya da BDA) kullanılarak çapraz bağlı anyonik P(AAm-AMPSA) polimerleri çözeltide serbest radikalik katılma polimerleşmesi ile hazırlanmış ve olası polimerleşme mekanizması Şekil 5.1' de sunulmuştur [Işıkver, 2001].

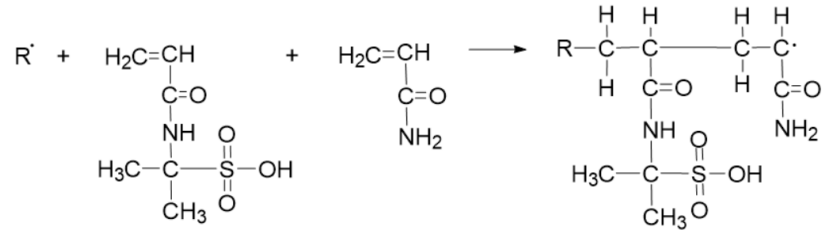
Sulu ortamda başlatıcıdan oluşan hidroksil ya da sülfat radikali kendisine monomeri katarak ilk monomerik radikali oluşturur. Sonra bu serbest radikallere monomerler katılması ile zincir büyür. Daha sonra radikalik zincir uçlarına radikalik polimer zincirleri ve çapraz bağlayıcılar katılarak polimer zinciri çapraz bağlı olarak büyümeye devam eder.

Sonlanma basamağında ise radikalik uçların birleşmesi sonucunda çapraz bağlı polimer oluşumu tamamlanır.

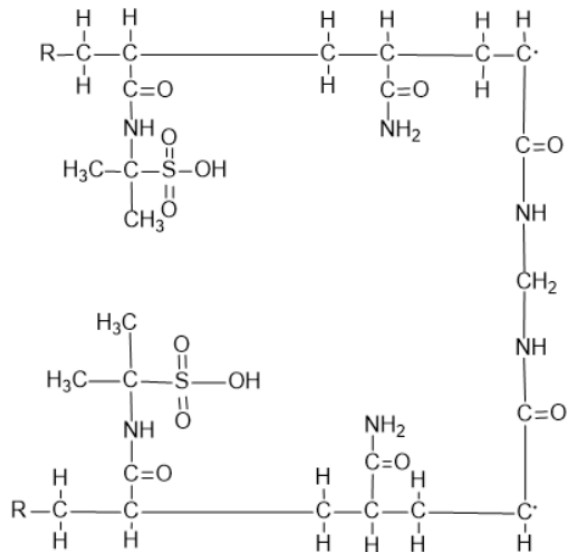
Serbest radikal oluşumu



Başlama adımı



Çapraz bağlanma



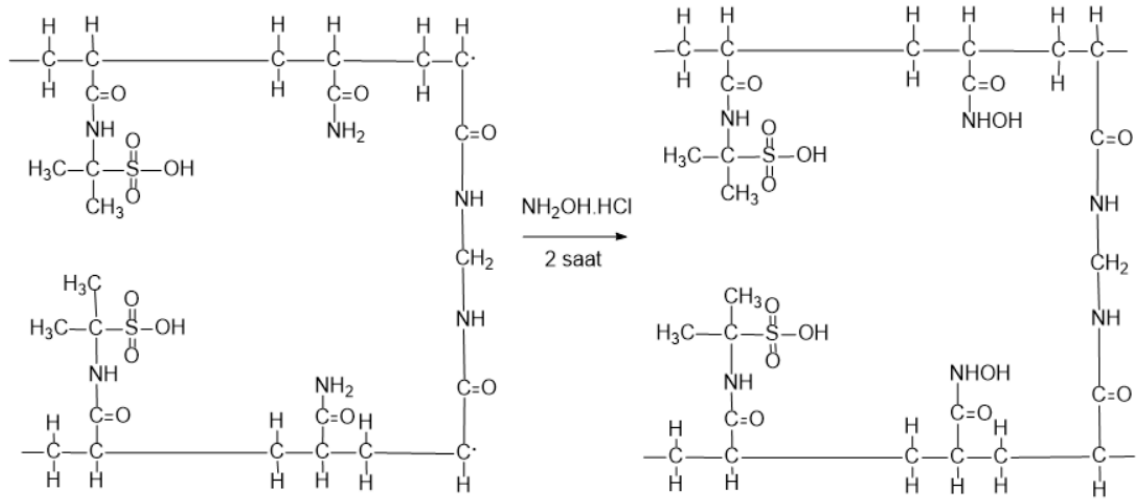
Şekil 5.1. P(AAm-AMPSA) polimerlerinin olası polimerleşme mekanizması.

Çapraz bağlı P(AAm-AMPSA) anyonik polimerleri kuru iken şeffaf görünümde ve sert olmalarına karşın şişirildiklerinde yumuşamaktadırlar.

Hazırlanan NNMBA ile çapraz bağlı P(AAm-AMPSA) anyonik hidrojenleri AH-N ve BDA ile çapraz bağlı P(AAm-AMPSA) anyonik hidrojenleri AH-B kısaltması ile gösterilmiştir.

Süper Anyonik hidrojellerin (SAH) hazırlanması

Hazırlanan anyonik P(AAm-AMPSA) hidrojellerinin yapısında bulunan akrilamid birimlerindeki amit grupları hidroksil amin hidroklorürle kimyasal düzenlenme sonucu poli(hidroksamik asit) formuna dönüştürülmüş ve olası mekanizma Şekil 5.2' de sunulmuştur [Işıkver, 2001].



Şekil 5.2. P(AAm-AMPSA) polimerlerinin kimyasal düzenlenme mekanizması.

AH-N ve AH-B anyonik hidrojellerinin kimyasal düzenlenmesi sonucu hazırlanan süper anyonik hidrojeller sırasıyla SAH-N ve SAH-B kısaltması ile gösterilmiştir.

Hazırlanan süper anyonik hidrojeller kuru iken şeffaf görünümde ve sert olmalarına karşın şişirildiklerinde yumuşamaktadırlar.

5.2. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU

Hazırlanan anyonik ve süper anyonik hidrojellerin karakterizasyonu amacıyla yapılan spektroskopik, şişme denemeleri, ısısal ve yüzey analizlerine ilişkin sonuçlar bu bölümde sunulmuştur.

5.2.1. Spektroskopik Analiz

Hazırlanan hidrojellerin spektroskopik analizi için alınan FT-IR/ATR spektrumları Şekil 5.3' te ve değerlendirmeleri Çizelge 5.1' de sunulmuştur.

Çizelge 5.1. Hidrojellerin IR spektrumlarındaki soğurum bantları (cm⁻¹)

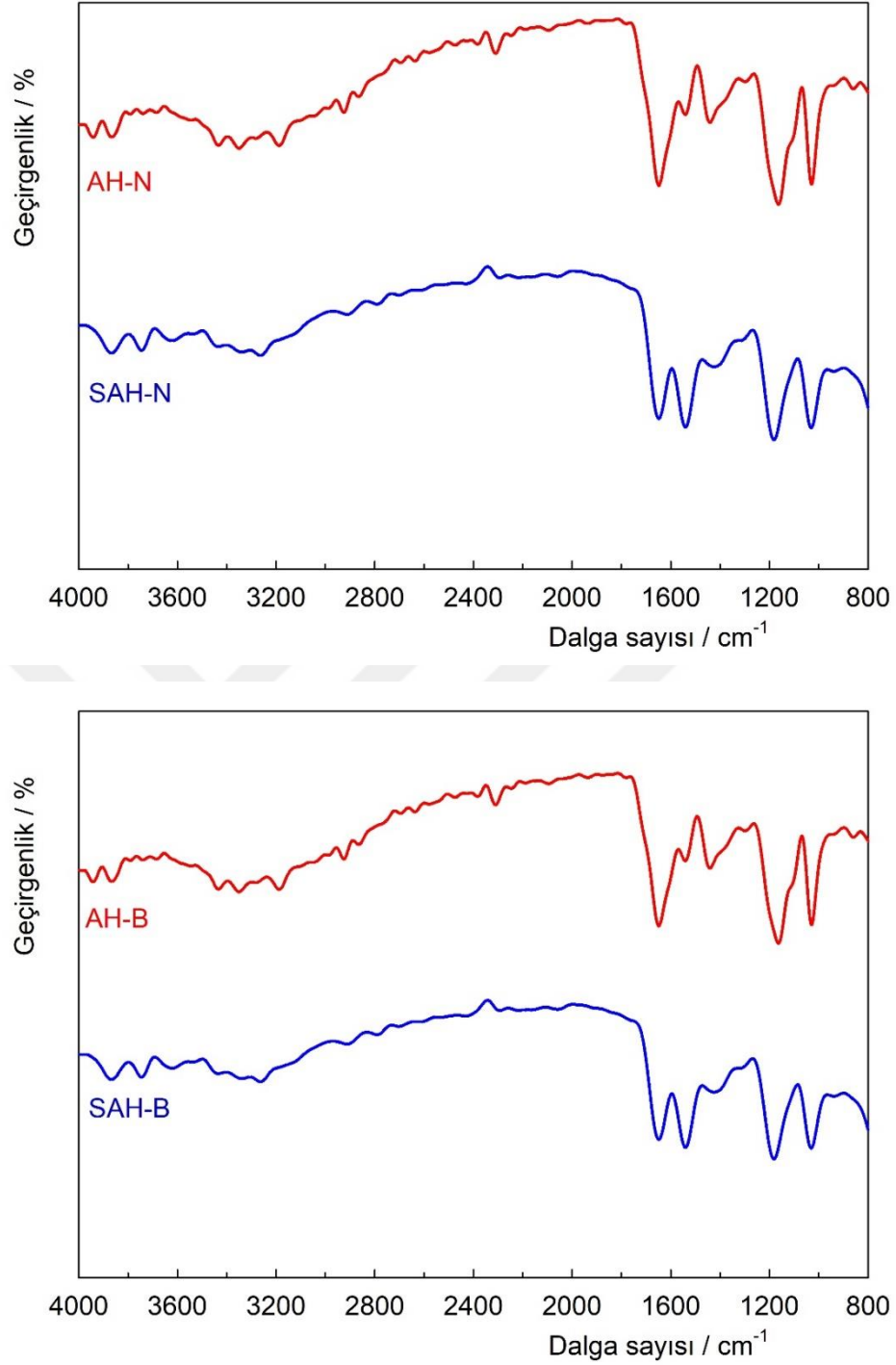
AH-N	SAH-N	AH-B	SAH-B	Karşılık gelen fonksiyonel gruplar
3000-3600	3000-3600	3000-3600	3000-3600	OH (su) ve NH ₂ (amid) gerilme titreşim frekansı
2910-2870	2910-2800	2910-2870	2910-2800	CH gerilme titreşim frekansı
1657	1657	1657	1657	C=O (amid grubuna bağlı) gerilme titreşim frekansı
1535	1535	1535	1535	–NH gerilme titreşim frekansı
1440	1440	1440	1440	CH ₂ gerilme titreşim frekansı
1190	1190	1190	1190	C–N (alifatik) gerilme titreşim frekansı
1040	1040	1040	1040	SO gerilme titreşim frekansı

Şekil 5.3’ te sunulan FT-IR/ATR spektrumlarında 3600 ile 3000 cm⁻¹ arasında gözlenen bantlar AAm birimlerinin N–H, AMPSA birimlerinin O–H gerilme titreşimi gösteren karakteristik bantlardır. 2910- 2800 cm⁻¹’ deki bandlar alkil grubundaki C–H gerilmesine aittir. 1657 cm⁻¹’ de görülen bandlar amid grubuna bağlı (–CO–NH–) karbonil gruplarına aittir.

1535 cm⁻¹’ de görülen bandlar –NH yapılarına aittir. Bu bandın şiddetinin süper anyonik hidrojellerde artması anyonik hidrojeldeki amid grubunun deformasyonunu yani hidroksamik asit formuna dönüştürüldüğü gösterir.

1440 cm⁻¹’ de görülen band CH₂ gerilme titreşimini, 1190 cm⁻¹’ de görülen band ise –C–N– gruplarına ilişkin gerilme titreşimini göstermektedir. AMPSA birimlerinin iki karakteristik bandı 1385 cm⁻¹’ de görülen –CH(CH₃)₂’ nin tipik C–H gerilme titreşim bandı ve 1040 cm⁻¹’ de görülen band sülfonik asit grubundaki SO gerilme titreşimine aittir. Ayrıca 900-1000 cm⁻¹’ de monomerik çift bağlara ait bant bulunmamaktadır.

Bu karakteristik bantların bulunması ve monomerik çift bağlara ait bant bulunmaması AAm ile AMPSA monomerlerinin kopolimerleştiği ve çapraz bağlı ağ yapısı oluşturduğunu göstermektedir [Işıkver, 2001; Kundakçı, 2008; Hazer, 2007; Nesic, 2016].



Şekil 5.3. Hazırlanan hidrojenlerin FT-IR/ATR spektrumu.

5.2.2. Şişme Deneyleri

Hidrojenlerin damıtık su ve 3.7×10^{-3} mol L⁻¹ derişimindeki 50 mL uranil iyonu çözeltilerinde 25 °C sıcaklıktaki denge şişme dereceleri (S , g g⁻¹_{polimer}) Eşitlik 5.1 ve denge sıvı içerikleri (% DSİ) Eşitlik 5.2 ile hesaplanarak Çizelge 5.2’ de sunulmuştur.

$$S = \frac{m_d - m_o}{m_o} \quad 5.1$$

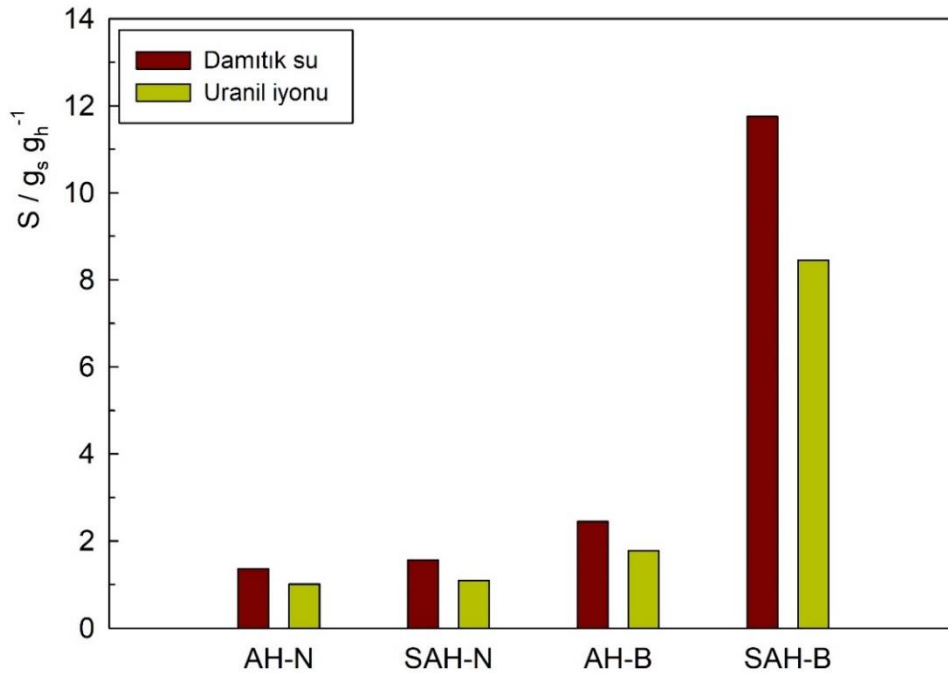
$$\% \text{ DSİ} = \frac{m_d - m_o}{m_d} \quad 5.2$$

m_o ve m_d sırasıyla jelin kuru ve şişmiş kütleleridir.

Çizelge 5.2. Hidrojellerin damıtık su ve uranil iyonu çözeltilerindeki denge şişme dereceleri ve denge sıvı içerikleri

Hidrojel	S/ g g ⁻¹ polimer (Damıtık su)	S/ g g ⁻¹ polimer (UO ₂ ²⁺ çözeltisi)	% DSİ (Damıtık su)	% DSİ (UO ₂ ²⁺ çözeltisi)
AH-N	1.36	1.01	59.4	50.3
SAH-N	1.56	1.09	60.9	52.3
AH-B	2.45	1.78	71.0	64.0
SAH-B	11.75	8.45	92.2	89.4

Çizelge 5.2' den görüleceği gibi hazırlanan anyonik ve süper anyonik polimerler yapılarına % 20' den fazla su alarak şişme özelliği gösterdiğinden *hidrojel* olarak tanımlanabilir.



Şekil 5.4. Hidrojellerin damıtık su ve uranil iyonu çözeltilerindeki şişme dereceleri.

Hazırlanan hidrojellerin yapısında bulunan su sever gruplar nedeniyle damıtık su ve uranil iyonu çözeltilerinde yüksek şişme değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Süper anyonik hidrojeller (SAH-N ve SAH-B), anyonik hidrojellere (AH-N ve AH-B) göre daha fazla şişmektedir. Uranil iyonu çözeltilerindeki hidrojellerin, bu iyonlar ile etkileşimi nedeniyle damıtık sudakine göre daha az şişme değerine sahip oldukları söylenebilir.

5.2.3. Isısal Analiz

Polimerlerin ısısal davranışlarının belirlenmesi kullanım amacı ve yerine göre seçilmesi açısından önemlidir.

Bu amaçla hazırlanan hidrojellerin ısısal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile incelenmiştir.

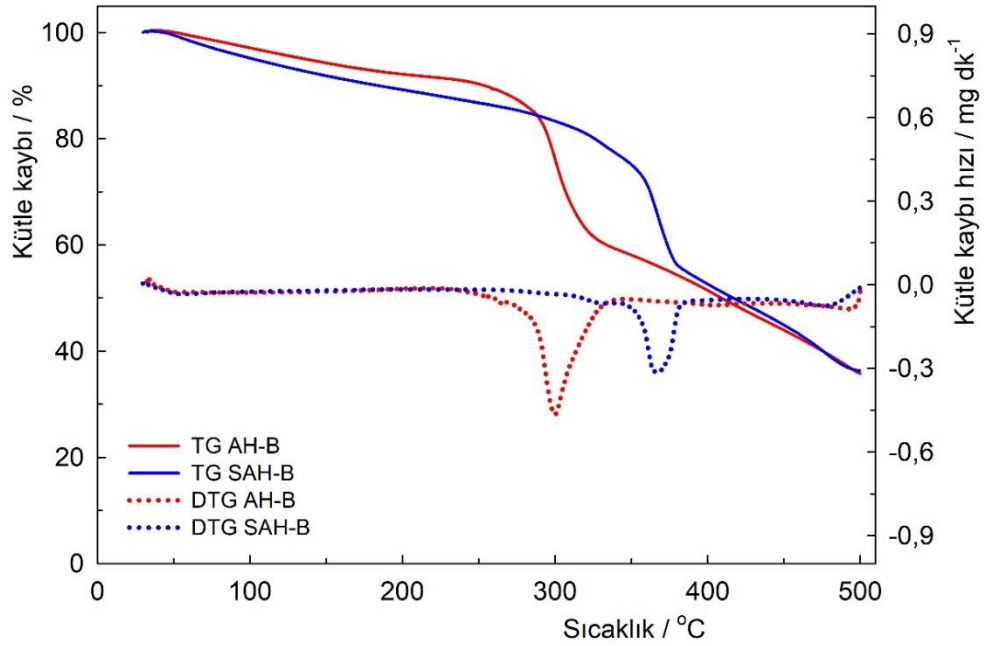
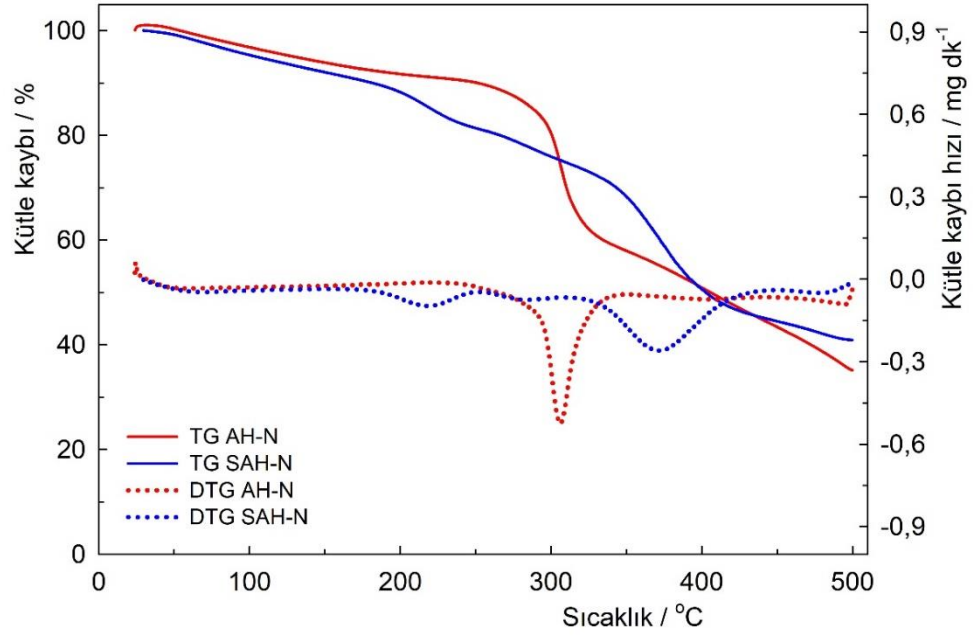
5.2.3.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Hidrojellerin ısısal bozunmasını incelemek için polimerlerin 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ve azot atmosferinde TG termogramları alınmış ve Şekil 5.5’ te sunulmuştur.

Hazırlanan hidrojellerin ısısal bozunmasına ilişkin tepkime başlama sıcaklığı (T_i), maksimum hız sıcaklığı (T_m), tepkime sonu sıcaklığı (T_f), yarı ömür sıcaklığı (T_h), maksimum bozunma hızı (r_m) ve maksimum hızda kalan madde miktarı (C_m) değerleri belirlenerek Çizelge 5.3’ te sunulmuştur.

Çizelge 5.3. Hidrojellerin termogravimetrik parametreleri

Hidrojel		T _i / °C	T _m / °C	C _m / %	r _m /mgdk ⁻¹	T _h / °C	T _f / °C
AH-N	1. pik	292	306	47.5	0.53	404	321
SAH-N	1. pik	237	222	78.3	0.12	400	410
	2. pik	352	371	75.0	0.28		
AH-B	1. pik	279	300	48.1	0.49	407	325
SAH-B	1. pik	316	330	58.3	0.08	415	378
	2. pik	359	368	54.1	0.33		



Şekil 5.5. Hazırlanan hidrojenlerin TG ve DTG termogramları.

Şekil 5.5’ te sunulan termogramlarda hazırlanan anyonik hidrojenlerin (AH-N ve AH-B) üç basamaklı ısısal bozunma tepkimesi verdiği görülmektedir. Yaklaşık 200 °C’ ye kadar olan sıcaklıklardaki ilk kütle kaybı, polimerlerin yapısındaki bağlı suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci basamaktaki bozunma sürecinde anyonik hidrojenlerde bulunan amit, sülfonik asit gibi yan grupların yapıdan ayrılması söz konusudur. 320 °C’ nin üzerindeki sıcaklıklarda ise, kalan polimerlerin ana zincir

kırılmasını içeren kütleli bozunması gerçekleşmektedir [Hazer, 2015]. Anyonik hidrojellerde % 50 kütle kaybının AH-N için 404 °C, AH-B için 407 °C olduğu görülmektedir. Yine AH-N ve AH-B anyonik hidrojellerinin maksimum hızda kalan madde miktarı sırasıyla % 47.4 ve % 48.1' dir.

Hazırlanan süper anyonik hidrojeller (SAH-N ve SAH-B) ise dört basamaklı ısısal bozunma tepkimesi vermektedir. Yaklaşık 200 °C' ye kadar olan sıcaklıklardaki ilk kütle kaybı, polimerlerin yapısındaki bağlı suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci basamaktaki bozunma sürecinde desülfonasyon, üçüncü basamakta ise anhidrit oluşumu söz konusudur [Hazer, 2015]. 400 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda ise, kalan polimerlerin ana zincir kırılmasını içeren kütleli bozunması gerçekleşmektedir. Süper anyonik hidrojellerde % 50 kütle kaybının SAH-N için 400 °C, SAH-B için 415 °C olduğu görülmektedir.

Süper anyonik hidrojellerin maksimum hızda kalan madde miktarı değerlendirildiğinde SAH-N' in SAH-B' ye göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

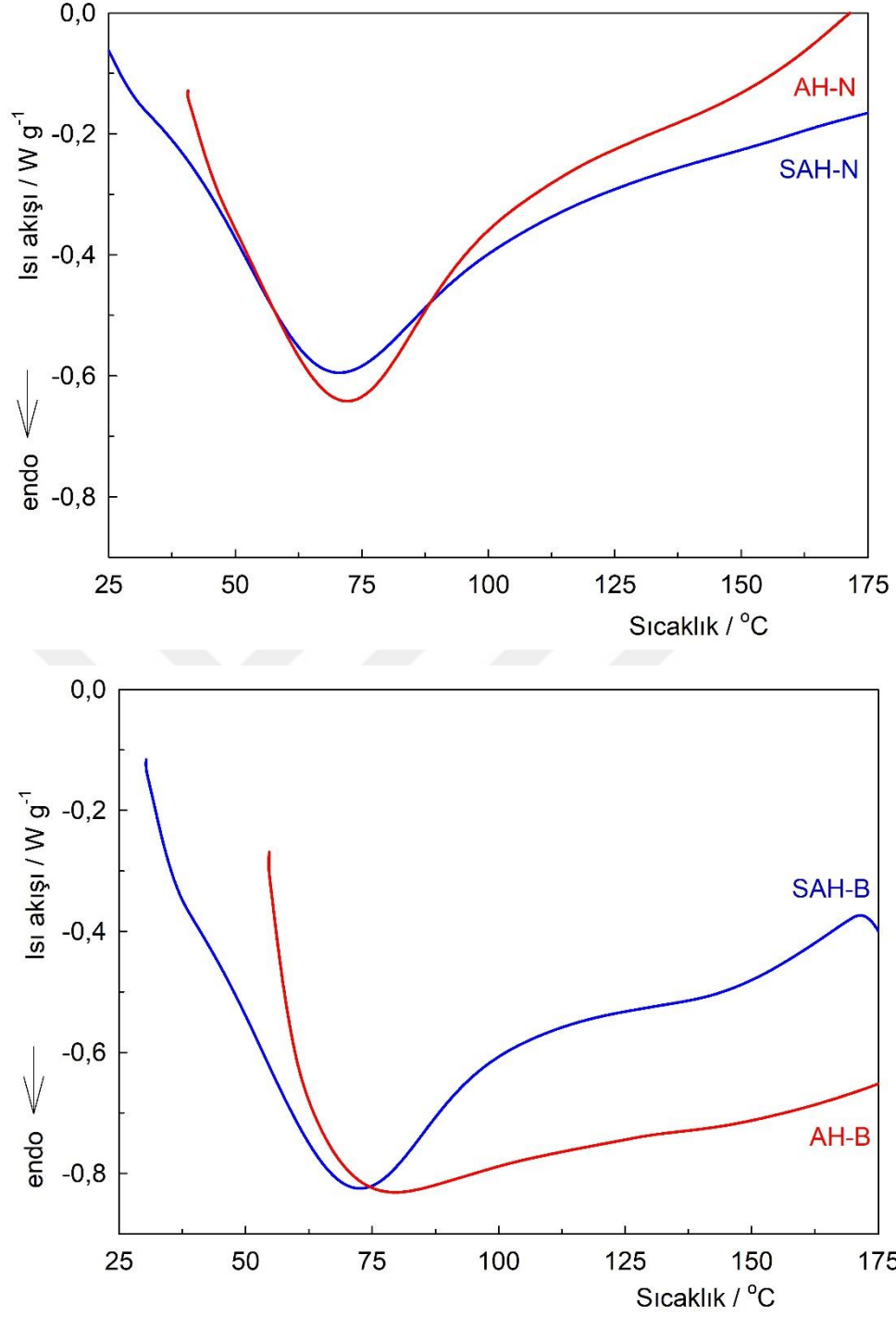
5.2.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizi (DSC)

Polimerik maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen en önemli özelliklerden biri olan camsı geçiş sıcaklığı, DSC analizleri ile belirlenebilmektedir. Hazırlanan hidrojellerin camsı geçiş sıcaklığının belirlenebilmesi amacıyla yaklaşık 10 mg kuru örnek azot gazı atmosferinde ve 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ısıtılarak DSC termogramı alınmış ve Şekil 5.6' da sunulmuştur. DSC termogramlarından belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları Çizelge 5.4' te sunulmuştur.

Çizelge 5.4. Hidrojellerin camsı geçiş sıcaklıkları

Hidrojel	Camsı Geçiş Sıcaklığı/ °C
AH-N	72
SAH-N	69
AH-B	76
SAH-B	71

Çapraz bağlı PAAm' in camsı geçiş sıcaklığı 140 °C' dir. AMPSA monomeri kullanılarak hazırlanan P(AAm-AMPSA) hidrojellerinin camsı geçiş sıcaklığı sülfonik asit gruplarının plastikleştirici etkisiyle PAAm' in camsı geçiş sıcaklığına göre oldukça düşük çıkmıştır [Öztop, 2020].

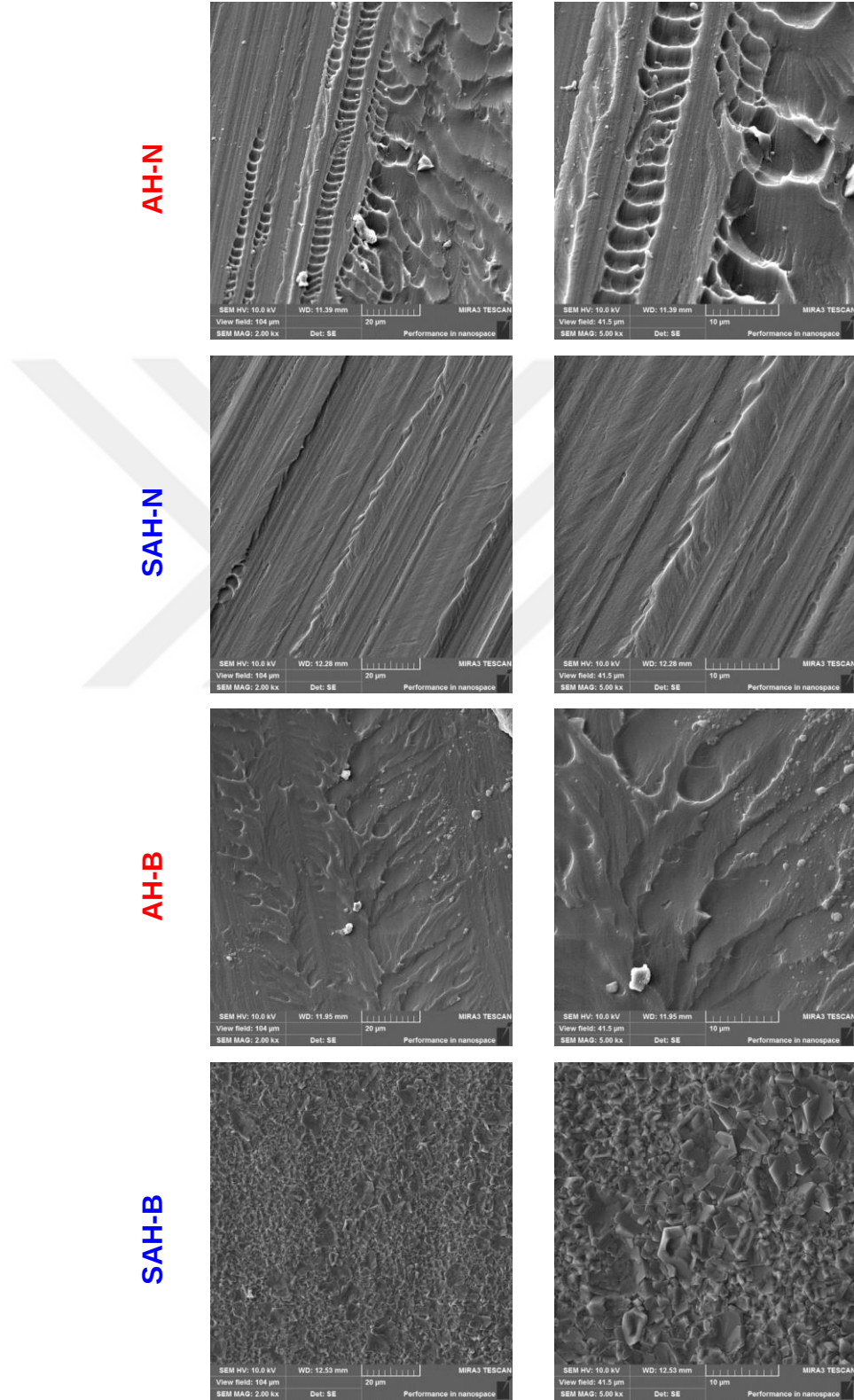


Şekil 5.6. Hazırlanan hidrojjelerin DSC termogramları.

Anyonik hidrojjelerin kimyasal düzenlenmesi ile hazırlanan süper anyonik hidrojjelerin (SAH-N ve SAH-B) camsı geçiş sıcaklıkları, anyonik hidrojjelerin (AH-N ve AH-B) camsı geçiş sıcaklıklarından düşüktür. Buna hidrojjelerin kimyasal düzenlenmesi sonucu oluşan poli(hidroksamik asit)' in $-NHOH$ gruplarının plastikleştirici etki yapmasının neden olduğu düşünülmektedir [Nesic, 2016].

5.2.4. Yüzey Analizi: Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Hazırlanan hidrojellerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 2.0 ve 5.0 kx büyütme değerlerindeki SEM görüntüleri alınmış ve Şekil 5.7’de sunulmuştur.



Şekil 5.7. Hazırlanan hidrojellerin SEM görüntüleri.

Hazırlanan hidrojellerin SEM görüntülerinde oldukça düzgün, düzenli ve homojen bir yüzey yapısı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca anyonik AH-N ve AH-B hidrojellerinin yapısında gözenekler olduğu, süper anyonik SAH-N ve SAH-B hidrojellerinin ise kırılkan yüzey yapısına sahip olduğu görülmektedir.

5.3. HİDROJELLERE URANİL İYONU ADSORPSİYONU

Hazırlanan hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonu spektroskopik, kinetik ve denge olmak üzere üç ana grupta incelenmiştir.

5.3.1. Hidrojellere Uranil iyonu Adsorpsiyonunun Spektroskopik İncelenmesi

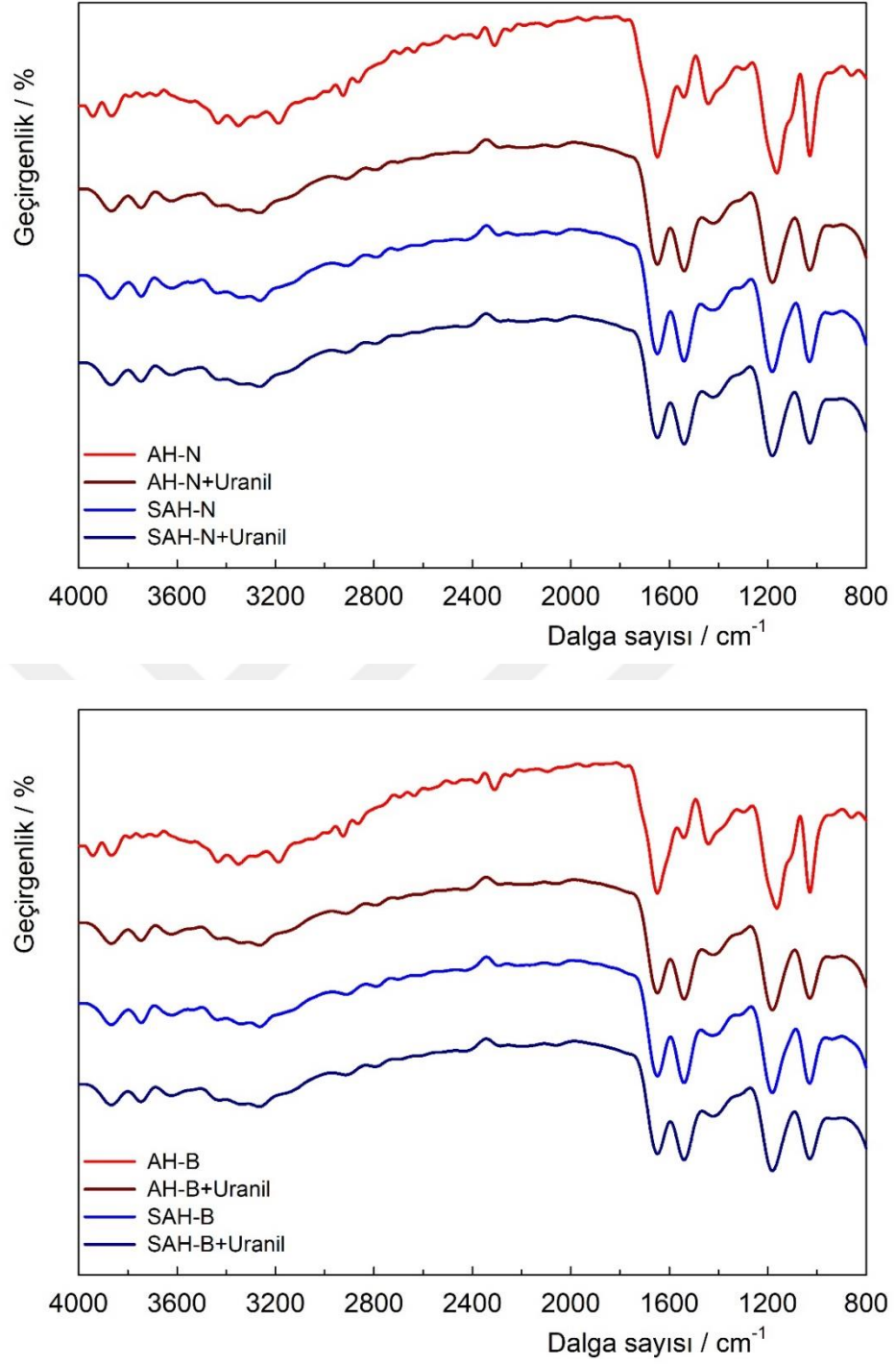
Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla uranil iyonu ile etkileştirilmiş hidrojellerin FT-IR/ATR spektrumları alınmış ve Şekil 5.8’ de sunulmuştur.

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası polimerlerin FT-IR/ATR spektrumları birbirine benzemektedir. Yeni bir band oluşumu ya da kayması gözlenmemiştir. Ancak adsorpsiyon sonrası spektrumlarda 1040 cm^{-1} ’ de görülen ve sülfonik asit grubuna ait SO gerilme titreşiminin şiddetindeki azalma uranil iyonu ile sülfonik asit grupları arasında bir elektrostatik etkileşim olduğunu düşündürmektedir.

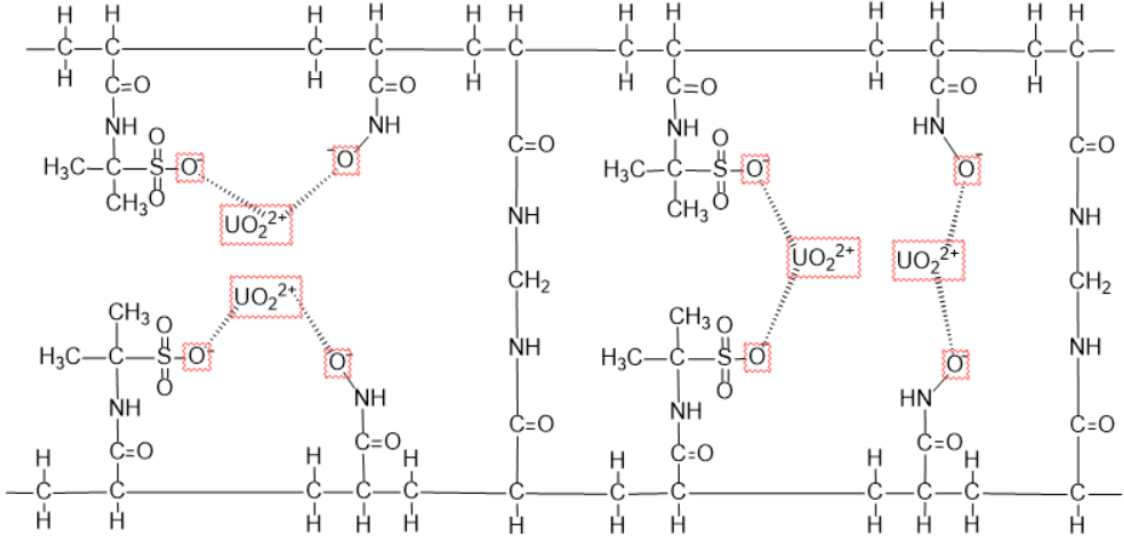
Hazırlanan hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna ilişkin olası etkileşimler Çizelge 5.5’ te sunulmuş ve olası bağlanma mekanizmaları Şekil 5.9’ da önerilmiştir [Işıkver, 2001].

Çizelge 5.5. Uranil iyonlarının hidrojellere bağlanmasına ilişkin olası etkileşimler

Birim	Grup	Etkileşim türü
AMPSA	$-\text{SO}_3^-$	Elektrostatik etkileşim
Hidroksamik asit	$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HNO}^- \end{array}$	
AAm	$-\text{NH}_2$	Hidrojen bağı
NNMBA	$-\text{NH}-$	Sulu çözeltide (UO_2^{2+}) dipol-iyon etkileşimi
BDA	$-\text{O}-$	Farklı pH’ lardaki çözeltilerde $[(\text{UO}_2)_n(\text{OH})^{m+}]$ hidrojen bağı



Şekil 5.8. Hidrojellerin adsorpsiyon sonrası FT-IR/ATR spektrumları.



Şekil 5.9. Hidrojellere uranil iyonu olası bağlanma mekanizması.

Sulu çözeltide pozitif yüklü durumda bulunan uranil iyonu ile hazırlanan anyonik hidrojenlerin yüzeyinde bulunan negatif yüklü hidroksamik asit ve sülfonik asit grupları arasında oluşan elektrostatik etkileşim sonucu tutunmanın gerçekleştiği düşünülmektedir. Yine hidrojenlerin yapısında bulunan çapraz bağlayıcılardaki azot ve oksijen atomları ile dipol-iyon etkileşimleri de adsorpsiyona katkı sağlamaktadır.

Hidrojenlere uranil iyonu adsorpsiyonu öncesi ve sonrası fotoğrafları Şekil 5.10’ da sunulmuştur.



Şekil 5.10. Hidrojellerin uranil iyonu adsorpsiyonu öncesi ve sonrası fotoğrafları.

Adsorpsiyon sonrası hidrojellerin sarı- kahverengi renk aldığı yani uranil iyonlarını adsorpladığı görülmektedir. AH hidrojellerinin yapısında sadece negatif yüklü sülfonik asit grupları uranil iyonları ile etkileşirken, SAH hidrojellerinin yapısında negatif yüklü hem sülfonik asit grupları hem de hidroksamik asit grupları uranil iyonları ile etkileşmektedir. SAH hidrojellerinde tutunan uranil iyonu miktarının fazlalığı nedeniyle daha koyu renklidir.

5.3.2. Hidrojellere Uranil İyonu Adsorpsiyonunun Zamanla (Kinetik) Değişimi

25 °C sıcaklıkta ve 7.4×10^{-3} mol L⁻¹ derişimindeki uranil iyonu çözeltisinden hazırlanan hidrojellere adsorpsiyonun zamanla değişimi incelenmiştir.

Adsorpsiyon hızının uygunluk gösterdiği kinetik modeli belirlemek için sözde birinci derece (Lagergren denkliği, Eşitlik 5.3) ve sözde ikinci derece (Eşitlik 5.4) hız ifadesi modelleri kullanılmıştır [Baybaş, 2012; Choudhary, 2020].

$$Q_t = Q_d(1 - e^{-k_1 t}) \quad 5.3$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_d^2} + \frac{t}{Q_d} \quad 5.4$$

Q_t ve Q_d (mol kg⁻¹) sırasıyla, hidrojellere t anında ve dengede adsorplanan madde miktarlarıdır. Q_t adsorpsiyon başlangıcından herhangi bir t süre sonra hidrojellere adsorplanan uranil iyonu miktarı, Q_d ise deneysel Q_t - t değerlerinin bu hız modellerine uyumundan hesaplanan adsorplanan uranil iyonu miktarıdır. k_1 (dk⁻¹), birinci derece adsorpsiyon hız sabitidir. k_2 (kg mol⁻¹ dk⁻¹), ikinci derece adsorpsiyon hız sabitidir. Uranil iyonu derişiminin zamanla değişimi değerlerinden yararlanılarak çizilen Q_t - t eğrilerine uygulanan sözde birinci derece ve sözde ikinci derece hız ifadesi modelleri Şekil 5.11’ de sunulmuştur.

Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonunun sözde birinci ve ikinci derece hız modeli için başlangıç hızı (r , mol kg⁻¹ dk⁻¹) ve yarılanma süreleri ($t_{1/2}$), Eşitlik 5.5 ve 5.6 ile hesaplanmıştır.

$$r_1 = k_1 Q_d \quad (t_{1/2})_1 = \frac{\ln 2}{k_1} \quad 5.5$$

$$r_2 = k_2 Q_d^2 \quad (t_{1/2})_2 = \frac{1}{k_2 Q_d} = \frac{Q_d}{r_2} \quad 5.6$$

Hazırlanan hidrojelere uranil iyonu adsorpsiyonunun sözde birinci ve ikinci derece hız modellerine uyumundan hesaplanan değerler Çizelge 5.6' da sunulmuştur.

Çizelge 5.6. Sözde birinci ve ikinci derece hız modeli kinetik parametreleri

Kinetik Modeller		Parametreler	Hidrojel			
			AH-N	SAH-N	AH-B	SAH-B
Sözde Derece	Birinci	$k_1 \times 10^2 / dk^{-1}$	2.53	3.49	5.35	11.88
		$Q_d / mol\ kg^{-1}$	2.39	3.39	2.37	4.52
		$r_1 / mol\ kg^{-1}\ dk^{-1}$	0.06	0.12	0.13	0.54
		$(t_{1/2})_1 / dk^{-1}$	27.4	19.8	12.9	5.8
		Korelasyon katsayısı, r	0.987	0.992	0.985	0.998
Sözde Derece	İkinci	$k_2 \times 10^2 / kg\ mol^{-1}\ dk^{-1}$	1.19	1.25	3.36	4.73
		$Q_d / mol\ kg^{-1}$	2.69	3.76	2.54	4.74
		$r_2 / mol\ kg^{-1}\ dk^{-1}$	0.09	0.18	0.22	1.06
		$(t_{1/2})_2 / dk^{-1}$	31.3	21.2	11.7	4.5
		Korelasyon katsayısı, r	0.991	0.997	0.990	0.990

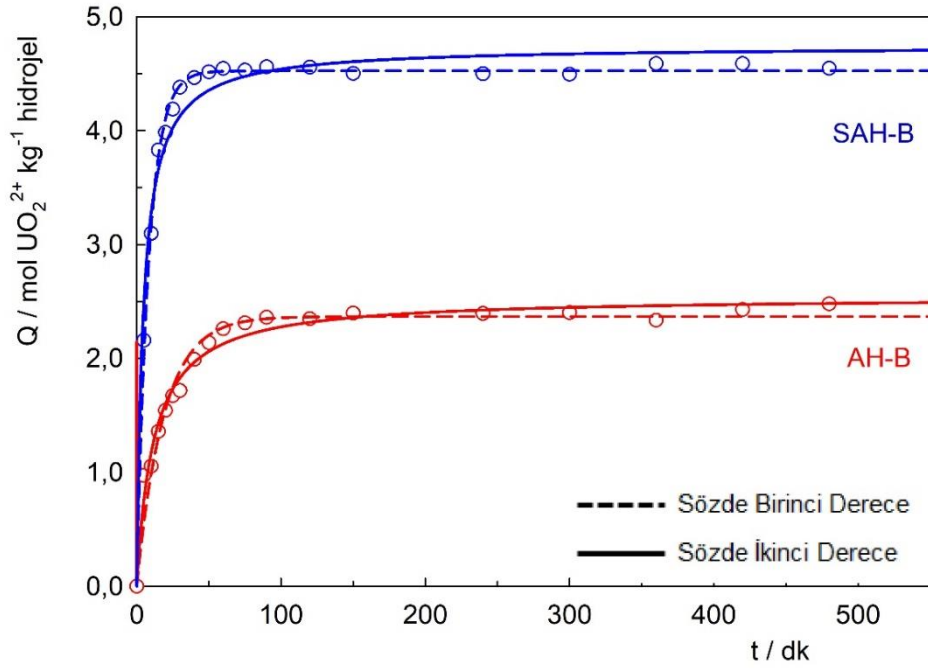
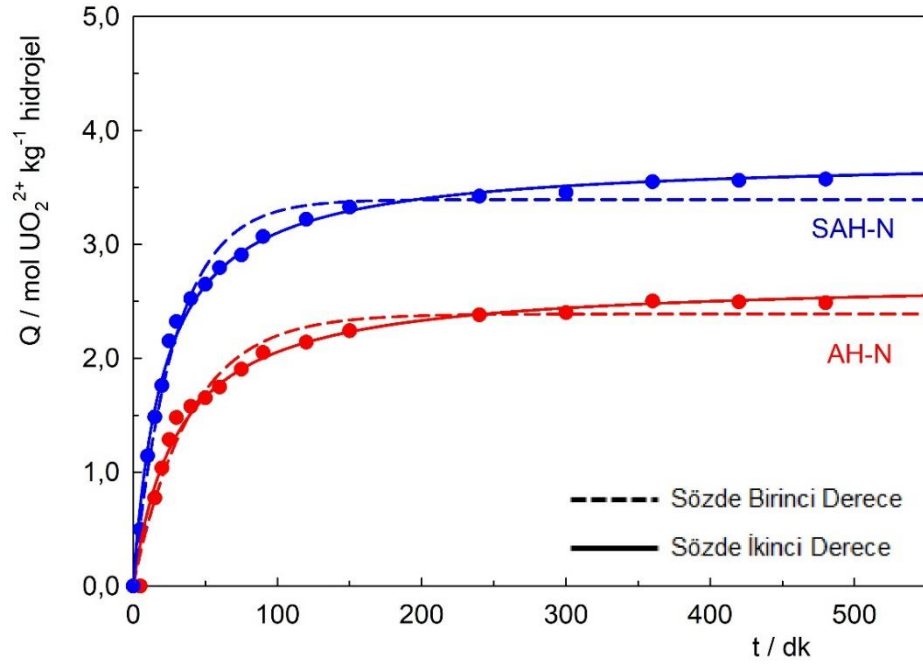
Hazırlanan AH-N ve SAH-N hidrojellerine uranil iyonu adsorpsiyonunun sözde ikinci derece adsorpsiyon kinetiğine uyduğu görülmektedir. Bir adsorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden olması, adsorpsiyonun derişime bağımlı olduğunu ve hız belirleyen basamağın iyon değişimi ya da kompleks oluşumu ilgili olduğunu göstermektedir.

Hazırlanan AH-B ve SAH-B hidrojellerine uranil iyonu adsorpsiyonunun ise sözde birinci derece adsorpsiyon kinetiğine uyduğu görülmektedir.

Hidrojelere uranil iyonu adsorpsiyonuna ilişkin hız sabiti ve başlangıç hızı değerleri SAH-B> AH-B> SAH-N> AH-N sıralamasındadır.

Yine hidrojelere uranil iyonu adsorpsiyonuna ilişkin yarılanma süresi değerlerinden adsorpsiyonun hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.

Hidrojelere uranil iyonu adsorpsiyonunun kinetik değerlendirmeleri sonucunda tüm polimerlerde yaklaşık 150 dakikada adsorpsiyonun dengeye geldiği bulunmuştur.



Şekil 5.11. Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon kinetiği modelleri.

Sözde birinci ve ikinci dereceden hız eşitlikleri difüzyon mekanizmasını tam olarak açıklayamazlar. Adsorplayıcı içerisine difüzyonla taşınım, adsorpsiyon sürecinin bir parçasıdır ve Weber-Morris denkliği (Eşitlik 5.7) ile verilir.

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

5.7

k_i ($\text{kg mol}^{-1} \text{dk}^{-0.5}$), parçacık içi taşınım hız sabiti, c ise adsorpsiyon miktarını ifade eder.

Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonunun Weber-Morris kinetik modele uyumunun incelenmesi amacıyla çizilen $Q-t^{0.5}$ eğrileri Şekil 5.12’ de sunulmuştur.

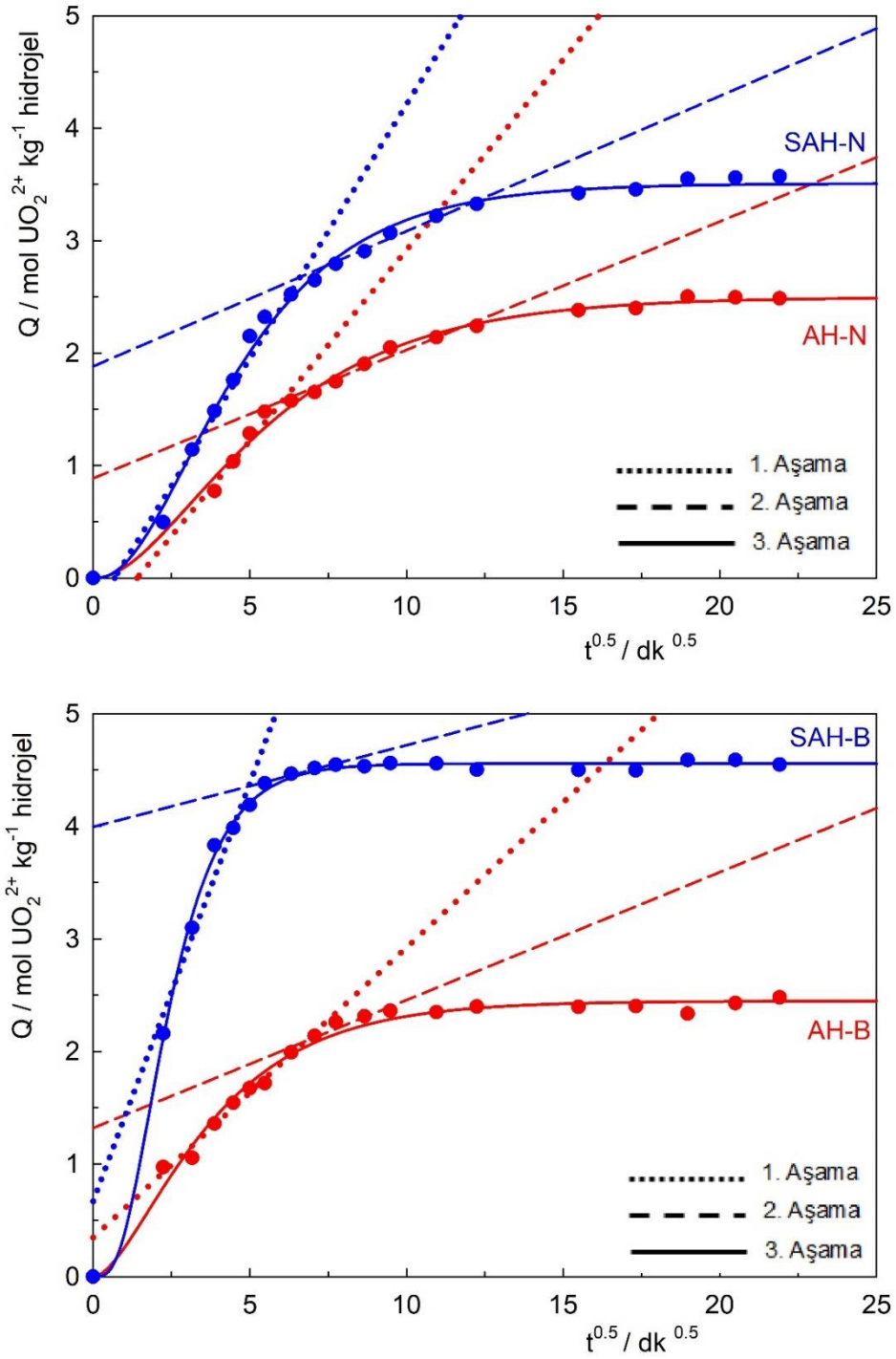
$Q_t - t^{0.5}$ arasındaki doğrusal ilişki parçacık içindeki taşınımın adsorpsiyon sürecine katıldığını gösterir. Şekil 5.12’ de olduğu gibi orijinden geçmeyen eğriler, parçacık içi difüzyonun ana kontrol süreci olmadığını ve diğer süreçlerin de benzer şekilde adsorpsiyon sürecini kontrol edebileceğini göstermektedir. Bu durumda elde edilen grafik iki ya da daha fazla adımı ifade eden bileşenden oluşur: Şekil 5.12’ den görüldüğü gibi hazırlanan hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonu üç aşamada gerçekleşmektedir.

- ✓ Birinci aşama, daha hızlı gerçekleşen sınır tabakası ve/veya katı yüzey üzerine adsorpsiyon yoluyla kütle transferidir.
- ✓ İkinci ve daha yavaş aşama, parçacık içine difüzyon olup ağ yapının dış yüzeyinden uranil iyonlarının, gözenek difüzyonu veya parçacık içi difüzyon mekanizması yoluyla hidrojellerin iç boşluklarına veya gözeneklerine aktarılması olarak tanımlanabilir.
- ✓ Üçüncü aşama ise, adsorpsiyon sonucu ortamda uranil iyonları derişiminin azalmasına bağlı olarak parçacık içi difüzyonun yavaşladığı denge aşamasıdır [Baybaş, 2012; Choudhary, 2020; Cirini, 2007].

Hazırlanan hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonunun Weber-Morris kinetik modeline uyumundan hesaplanan değerler Çizelge 5.7’ de sunulmuştur.

Çizelge 5.7. Weber-Morris hız modeli kinetik parametreleri

Kinetik Modeller	Parametreler	Hidrojel			
		AH-N	SAH-N	AH-B	SAH-B
Weber-Morris	I. Aşama				
	$k \times 10^2 / \text{kg mol}^{-1} \text{ dk}^{-0.5}$	33.9	45.2	25.8	74.3
	Korelasyon katsayısı, r	0.969	0.978	0.980	0.972
	II. Aşama				
	$k_i \times 10^2 / \text{kg mol}^{-1} \text{ dk}^{-0.5}$	11.4	12.0	11.4	7.3
	$c/ \text{mol kg}^{-1}$	0.886	1.88	1.32	3.99
	Korelasyon katsayısı, r	0.978	0.989	0.956	0.985



Şekil 5.12. Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris modeli.

5.3.3. Hidrojellere Uranil iyonu Adsorpsiyonu Dengesi

Hazırlanan hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna etki eden derişim, sıcaklık, pH ve adsorplayıcı kütlesi etkileri incelenmiştir.

5.3.3.1. Derişim Etkisi

Uranil iyonu derişiminin adsorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla 0.1 g kuru polimer 3.7×10^{-4} - 7.4×10^{-3} mol L⁻¹ derişimlerdeki uranil iyonu çözeltilerine konularak 25 °C’ da 24 saat çalkalandıktan sonra denge derişimleri belirlenmiştir.

Dengedeki bir adsorpsiyon sisteminde, toplam uranil iyonu derişimi (C, mol L⁻¹) ve hidrojelere adsorplanan madde miktarı (Q, mol UO₂²⁺ kg⁻¹ hidrojel) Eşitlik 5.8 ve Eşitlik 5.9 ile hesaplanmıştır.

$$C = C_b + C_d \quad 5.8$$

$$Q = \frac{C_b \cdot V}{m} \quad 5.9$$

C_b ve C_d; sırasıyla hidrojel üzerindeki ve çözelti içindeki uranil iyonu denge derişimi (mol L⁻¹), V; çözeltinin hacmi (L) ve m; hidrojel kütlesi (kg)' dir.

Adsorplanan uranil iyonu miktarının denge derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eş sıcaklık eğrileri Şekil 5.13’ te sunulmuştur.

Hazırlanan anyonik ve süper anyonik hidrojelere uranil iyonu adsorpsiyonu eş sıcaklık eğrileri Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırılmasına göre L tipi eğrilere benzemektedir. L tipi adsorpsiyon eğrilerinin en niteleyici özelliği, adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı ile kuvvetli moleküller arası etkileşime sahip olmasıdır.

Hazırlanan hidrojelere uranil iyonu adsorpsiyonuna ilişkin L-tipi adsorpsiyon izotermiinde modifiyeli hiperbol I bağıntısı (Eşitlik 5.10) kullanılarak adsorpsiyon parametreleri hesaplanmış ve Çizelge 5.8’ de sunulmuştur.

$$Q = \frac{Q_m K_L C_d}{1 + K_L C_d} \quad 5.10$$

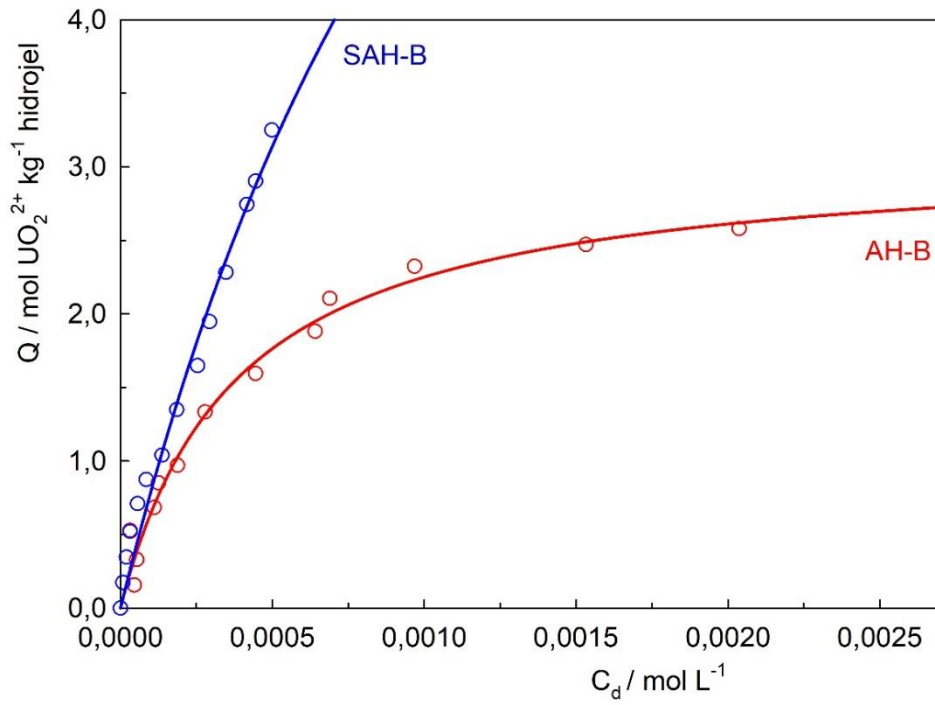
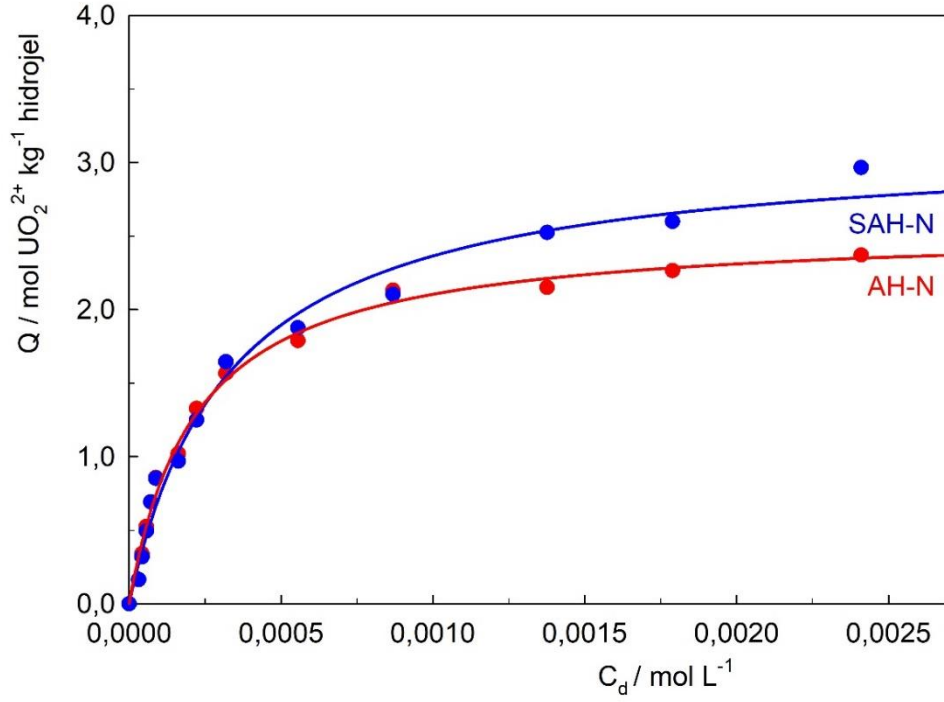
Q_m; yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mol kg⁻¹) ve K_L (L mol⁻¹); bağlanma sabitidir.

Dolum oranı yüzdesi (% f) ve 1 mol adsorplanan maddenin adsorpsiyonu için gerekli jel kütlesi (m_H) şöyle hesaplanır:

$$\% f = \frac{Q_{\text{maksimum deneysel}}}{Q_{\text{maksimum hesaplanan}}} \times 100$$

$$m_H = \frac{1}{Q_m}$$

5.11



Şekil 5.13. Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonu eş sıcaklık eğrileri.

Çizelge 5.8. Uranil iyonu adsorpsiyonuna ilişkin L-tipi adsorpsiyon parametreleri

L-tipi parametreler	AH-N	SAH-N	AH-B	SAH-B
$Q_m K_L \times 10^{-3} / \text{mol kg}^{-1}$	11.79	9.54	8.15	8.5
$K_L \times 10^{-3} / \text{L mol}^{-1}$	4.60	3.03	2.62	0.69
Korelasyon katsayısı, r	0.996	0.993	0.992	0.990
$Q_m / \text{mol kg}^{-1}$	2.56	3.14	3.11	12.16
$Q_{\text{maksimum deneysel}} / \text{mol kg}^{-1}$	2.37	2.96	2.58	3.25
% f_0	92.6	94.3	83.0	26.7
$m_H / \text{kg}_H \text{ mol}_{\text{uranil}}^{-1}$	0.390	0.318	0.321	0.082

Uranil iyonu hazırlanan süper anyonik hidrojellere daha fazla ve kuvvetli adsorplanmaktadır. SAH-B hidrojeli hazırlanan hidrojeller arasında en yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir. Hidrojellerin tek tabaka kaplanma miktarları arasında SAH-B>SAH-N> AH-B> AH-N sıralaması bulunmaktadır.

Uranil iyonunun hidrojellere bağlanma sabiti AH-N> SAH-N> AH-B>SAH-B sırasıyla artmaktadır. Ayrıca 1 mol uranil iyonu adsorpsiyonu için gerekli hidrojel kütlesi, SAH-B<SAH-N<AH-B<AH-N sırasıylaadır. Yani süper anyonik hidrojeller anyonik hidrojellere göre daha az miktarda kullanılarak aynı miktarda uranil iyonu adsorplanmaktadır.

AH-N ve SAH-N hidrojelleri ile AH-B hidrojeli oldukça yüksek dolum oranı yüzdelere sahiptir. SAH-B hidrojelinde ise dolum oranı yüzdesi çok düşüktür. Bu değer SAH-B hidrojelinin oldukça yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğunu ve başlangıç derişimi $7.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nin üzerindeki derişimlerde uranil iyonu çözeltiğinde de yüksek verimle kullanılabileceğini göstermektedir.

Hidrojellerin adsorpsiyon kapasiteleri çapraz bağlayıcı türüne göre karşılaştırıldığında BDA ile çapraz bağlı hidrojellerin NNMBA ile çapraz bağlı hidrojellere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna BDA ile çapraz bağlı hidrojellerde gözenek büyüklüğünün daha fazla olması neden olmaktadır. Ayrıca uranil iyonları ile BDA daki $(-O-(CH_2)_4-O-$ ara birimlerindeki) oksijen atomları arasındaki iyon-dipol etkileşimleri, NNMBA deki $(-NH-CH_2-NH-$ ara birimlerindeki) azot atomları arasındaki iyon-dipol etkileşimlerine oranla daha güçlüdür.

Uranil iyonu adsorpsiyonu için hazırlanan hidrojellerin verimliliğini ifade eden başlangıç derişimine bağı boyutsuz dağılma faktörü (denge parametresi, R_L) değerleri (Eşitlik 5.12) ile hesaplanmıştır [Işıkver, 2017b].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_d} \quad 5.12$$

Başlangıç derişimi $7.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ olan uranil iyonu derişimi için hesaplanan R_L değerleri Çizelge 5.9’ da sunulmuştur.

Çizelge 5.9. Boyutsuz dağılma faktörü (R_L) değerleri

Hidrojel	R_L
AH-N	0.083
SAH-N	0.237
AH-B	0.158
SAH-B	0.742

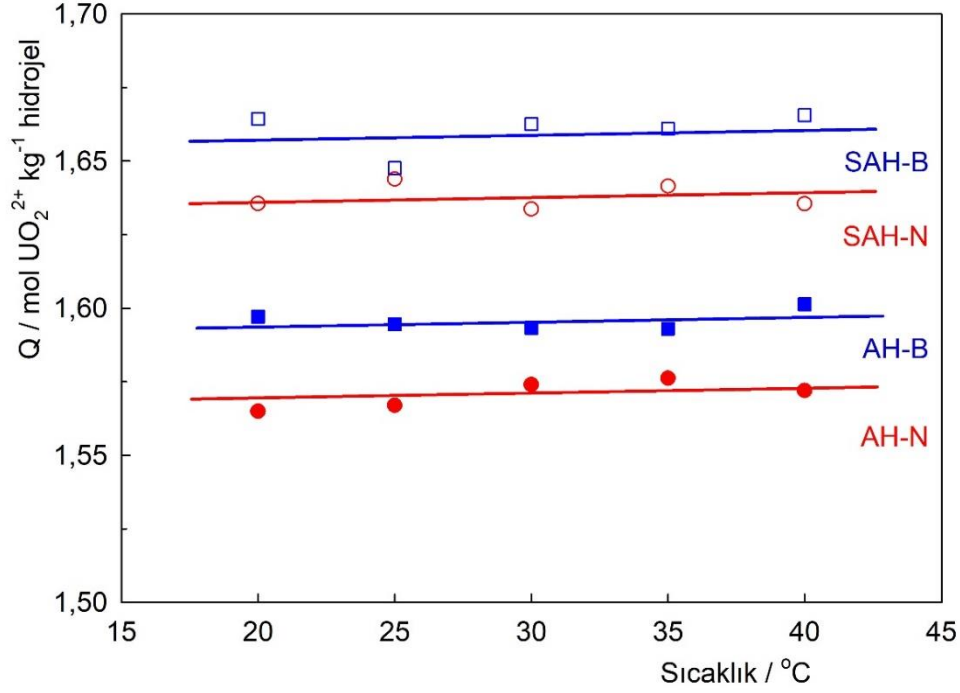
R_L değerleri $0 < R_L < 1$ aralığında olduğundan, hazırlanan anyonik ve süper anyonik hidrojellerine uranil iyonu adsorpsiyonunun elverişli olduğu belirlenmiştir.

5.3.3.2. Sıcaklık Etkisi

0.1 g kuru polimer $3.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ derişimindeki uranil iyonu çözeltilerine konularak 20-40 °C aralığında değişen sıcaklıklarda 24 saat çalkalanmış ve denge derişimleri belirlenmiştir.

Adsorplanan madde miktarının (Q) sıcaklık ile derişimini gösteren grafikler Şekil 5.14’ te sunulmuştur.

Şekil 5.14’ten de görüleceği gibi hazırlanan hidrojellere adsorplanan uranil iyonu miktarı sıcaklıkla derişmemektedir. Bu da hazırlanan hidrojellerin her sıcaklıkta verimli olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 5.14. Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

5.3.3.3. pH Etkisi

Çözelti pH'sının hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla 0.1 g kuru polimer değişik pH'daki (2, 3, 4, 5, 6) 3.7×10^{-3} mol L⁻¹ derişimindeki uranil iyonu çözeltilerine konularak 25 °C'de 24 saat çalkalanmış ve denge derişimleri belirlenmiştir. Her pH için adsorplanan madde miktarı (Q) hesaplanmıştır.

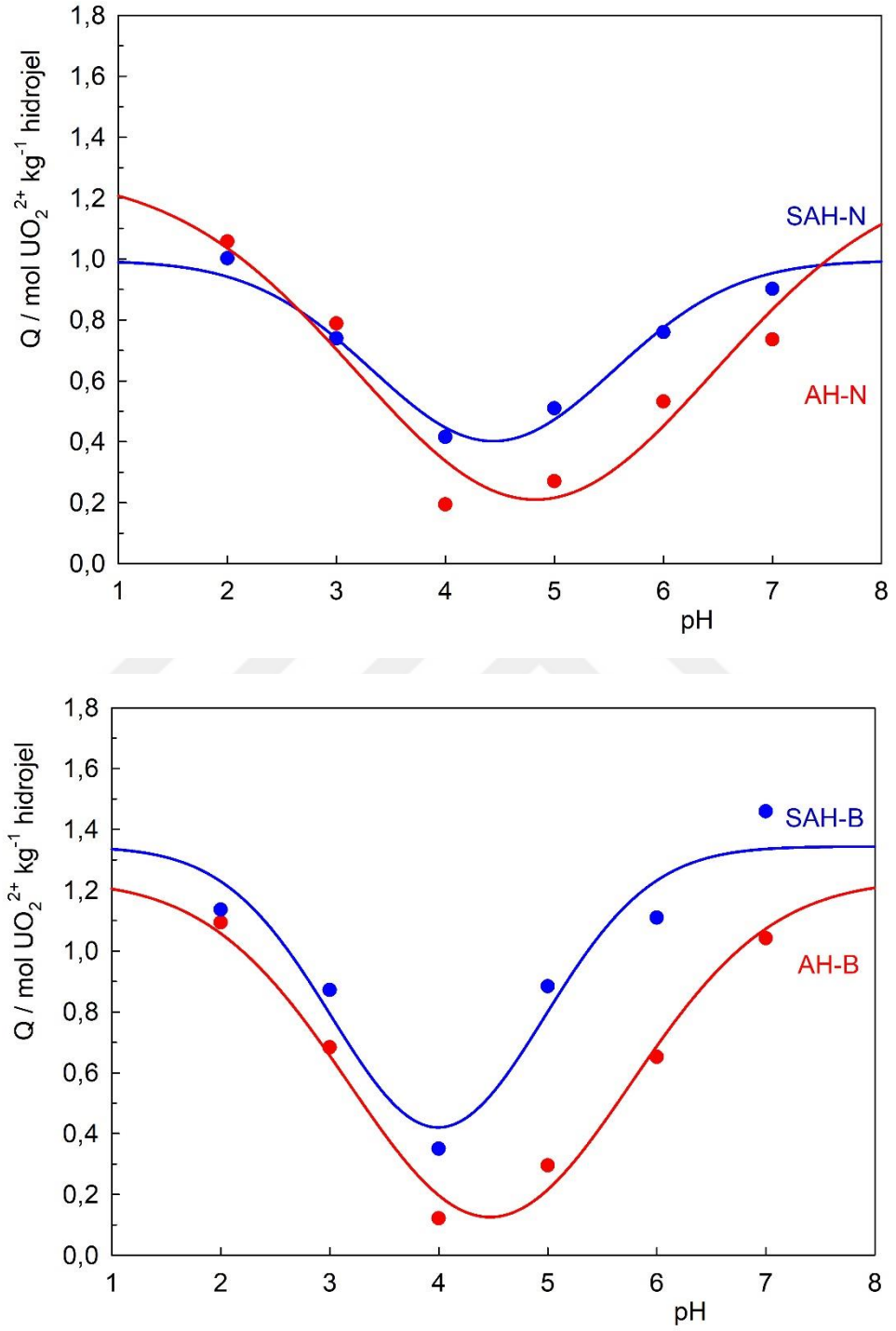
Adsorplanan madde miktarının pH ile derişimini gösteren grafikler Şekil 5.15'te sunulmuştur.

Şekil 5.15'ten görüleceği gibi pH=2-4 aralığında hidrojellere adsorplanan uranil iyonu miktarı azalmakta, pH=4-7 aralığında ise kademeli olarak artmaktadır.

Kuvvetli asidik çözeltilerde, U(VI) esas olarak uranil katyonu UO_2^{2+} olarak bulunur. Düşük pH değerlerinde, hidronyum (H_3O^+) ve uranil [UO_2^{2+}] iyonları yüzeydeki adsorpsiyon bölgeleri için yarışma halindedir. Bu nedenle pH=2-4 aralığında uranil iyonlarının hazırlanan hidrojellere adsorplanan miktarı çok düşüktür.

pH artışı ile H^+ iyonlarının asidik gruplardan ayrışma derecesi artar. Böylece zincir üzerinde artan negatif yüklü gruplar birbirini iter ve yapılar daha fazla kıvrılamaz hale gelir. Bu durumda uranil iyonlarının adsorpsiyonu için daha fazla sayıda aktif bölge

kullanılabilir hale gelir [Zhirong, 2010; Tatarchuk, 2019]. Bu nedenle pH=4' ten sonra uranil iyonlarının hazırlanan hidrojellere adsorplanan miktarı artmaktadır.



Şekil 5.15. Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi.

Dikkate alınması gereken bir diğer nokta, yine çözelti pH' sına bağlı olarak sulu ortamda bulunabilecek U(VI) iyon türleridir. Çözelti pH' ındaki artış, çeşitli hidrolize uranil katyonlarının oluşumuna neden olur: pH değeri 4' ün üzerinde uranil iyonları hidrolize olarak $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$, $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_2^+$ ve $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ gibi uranil hidrokso iyon türlerini oluşturur.

pH=1-4 aralığında U(VI) iyonunun baskın formu UO_2^{2+} iken nötr koşullarda $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ formu en fazladır.

pH=7' nin üzerinde UO_2^{2+} iyonları izlenemez, çünkü hidroksit iyonlarının oluşumu nedeniyle çökme başlar [Tatarchuk, 2019; Ye, 2020].

5.3.3.4. Adsorplayıcı Kütlesi Etkisi

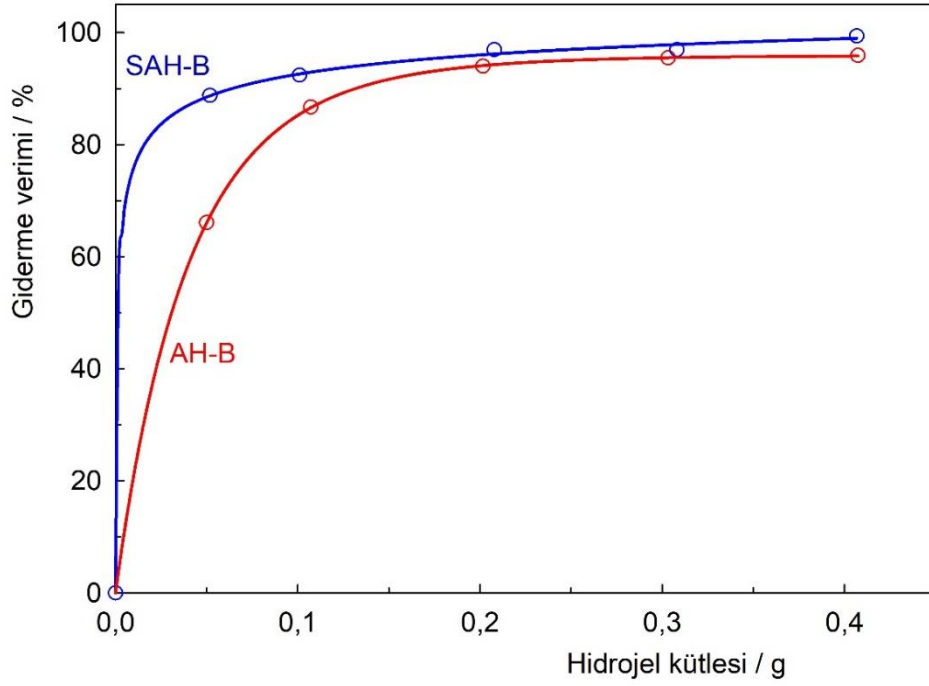
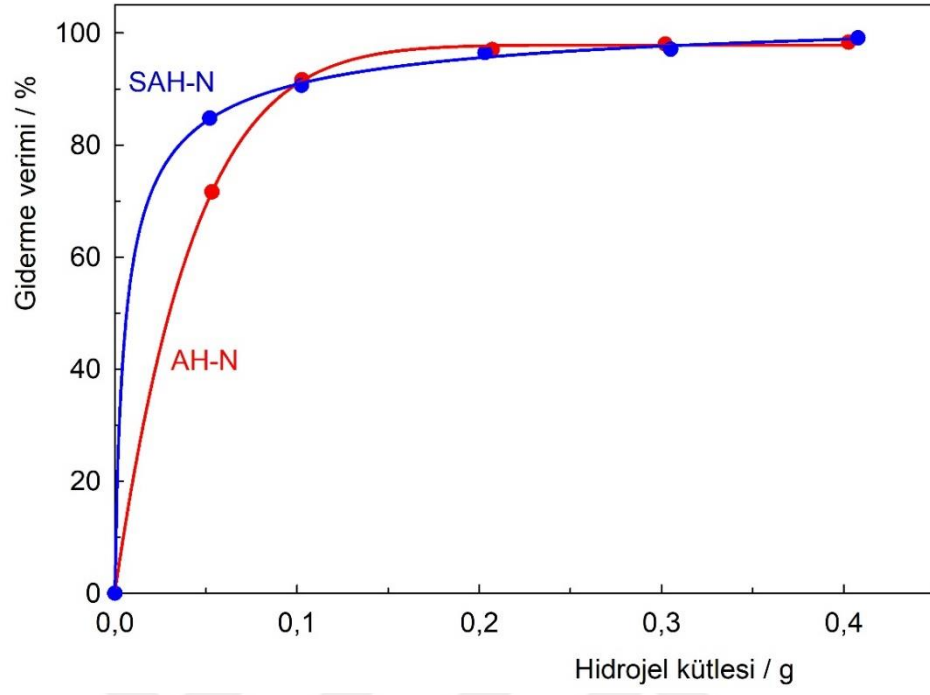
3.7×10^{-3} mol L^{-1} derişimindeki uranil iyonu çözeltilerine değişik kütlelerde kuru polimerler konularak 25 °C' de 24 saat çalkalanmış ve denge derişimleri belirlenmiştir. Giderme verimi yüzdesi Eşitlik 5.13 ile hesaplanmış ve adsorplayıcı kütlesi ile derişimini gösteren grafikler Şekil 5.16' da sunulmuştur.

$$\% \text{ Giderme verimi} = \frac{C_b}{C} \times 100 \quad 5.13$$

Bilindiği gibi adsorplayıcı kütlesi artışı ile adsorplayıcı yüzeyde bulunan aktif merkezlerin sayısı artacağından adsorplanan madde miktarı artacaktır.

Bu çalışmada hazırlanan anyonik hidrojellerde 0.1 g ve süper anyonik hidrojellerde 0.05 g adsorplayıcı kütesine kadar adsorplanan uranil iyonu miktarı artmakta sonra çok fazla değişmemektedir.

Giderim için gerekli adsorplayıcı miktarları maliyet açısından önemlidir. Bu çalışmada hazırlanan hidrojellerin özellikle de SAH-B hidrojelinin yüksek verim ve düşük maliyetle uranil iyonu gideriminde kullanılabileceği görülmektedir.



Şekil 5.16. Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna adsorplayıcı kütlesi etkisi.

6. SONUÇLAR

✓ NNMBBA ya da BDA ile çapraz bağlı anyonik P(AAm-AMPSA) hidrojenleri serbest radikal polimerleşmesi ile çözelti ortamında hazırlanmış ve sırasıyla AH-N ve AH-B olarak adlandırılmışlardır.

✓ AH-N ve AH-B hidrojenlerinin kimyasal düzenlenmesiyle sırasıyla SAH-N ve SAH-B süper anyonik hidrojenler hazırlanmıştır.

✓ Hazırlanan anyonik AH ve süper anyonik SAH hidrojenleri kuru iken şeffaf ve sert olmalarına karşın şişirildiklerinde yumuşamaktadırlar.

✓ İnfrared spektrumlarında 3600 ile 3000 cm^{-1} arasında gözlenen bantlar AAm birimlerinin N-H, AMPSA birimlerinin O-H gerilme titreşimi gösteren karakteristik bantlardır. $2910-2800\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar alkil grubundaki C-H gerilmesine aittir. 1657 cm^{-1} de görülen bantlar amid grubuna bağlı ($-\text{CO}-\text{NH}-$) karbonil gruplarına aittir. 1535 cm^{-1} de görülen bantlar -NH yapılarına aittir. Bu bantın şiddetinin süper anyonik hidrojenlerde artması anyonik hidrojeldeki amid grubunun deformasyonunu yani hidroksamik asit formuna dönüştürüldüğü gösterir. 1440 cm^{-1} de görülen band CH_2 gerilme titreşimini, 1190 cm^{-1} de görülen band ise $-\text{C}-\text{N}-$ gruplarına ilişkin gerilme titreşimini göstermektedir. AMPSA birimlerinin iki karakteristik bandı 1385 cm^{-1} de görülen $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ nin tipik C-H gerilme titreşim bandı ve 1040 cm^{-1} de görülen SO grubuna ait banttır. Ayrıca $900-1000\text{ cm}^{-1}$ de monomerik çift bağlara ait bant bulunmamaktadır. Bu karakteristik bantların bulunması ve monomerik çift bağlara ait bant bulunmaması AAm ile AMPSA monomerlerinin kopolimerleştiği ve çapraz bağlı ağ yapıyı oluşturduğunu göstermektedir.

✓ TGA termogramlarından hazırlanan anyonik hidrojenlerin (AH-N ve AH-B) üç basamaklı ısısal bozunma tepkimesi verdiği görülmektedir. Yaklaşık $200\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar olan sıcaklıklardaki ilk kütle kaybı, polimerlerin yapısındaki bağlı suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci basamaktaki bozunma sürecinde anyonik hidrojenlerde bulunan amit, sülfonik asit gibi yan grupların yapıdan ayrılması söz konusudur. $320\text{ }^\circ\text{C}$ nin üzerindeki sıcaklıklarda ise, kalan polimerlerin ana zincir kırılmasını içeren kütleli bozunması gerçekleşmektedir. Anyonik hidrojenlerde % 50 kütle kaybının AH-N için $404\text{ }^\circ\text{C}$, SAH-B için $407\text{ }^\circ\text{C}$ olduğu görülmektedir.

✓ TGA termogramlarından hazırlanan süper anyonik hidrojenlerin (SAH-N ve SAH-B) dört basamaklı ısısal bozunma tepkimesi verdiği görülmektedir. Yaklaşık 200 °C' ye kadar olan sıcaklıklardaki ilk kütle kaybı, polimerlerin yapısındaki bağlı suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci basamaktaki bozunma sürecinde anhidrit oluşumu, üçüncü basamakta ise desülfonasyon söz konusudur. 400 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda ise, kalan polimerlerin ana zincir kırılmasını içeren kütleli bozunması gerçekleşmektedir. Süper anyonik hidrojenlerde % 50 kütle kaybının SAH-N için 400 °C, SAH-B için 415 °C olduğu görülmektedir.

✓ DSC termogramlarından hazırlanan hidrojenlerin camsı geçiş sıcaklıkları 69-76 °C arasında bulunmuştur. Süper anyonik hidrojenlerin (SAH-N ve SAH-B) camsı geçiş sıcaklıkları, anyonik hidrojenlerin (AH-N ve AH-B) camsı geçiş sıcaklıklarından daha düşüktür. Buna hidrojenlerin kimyasal düzenlenmesinin neden olduğu düşünülmektedir.

✓ Hazırlanan hidrojenlerin SEM görüntülerinde oldukça düzgün, düzenli ve homojen bir yüzey yapısı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca anyonik AH-N ve AH-B hidrojenlerinin yapısında gözenekler olduğu, süper anyonik SAH-N ve SAH-B hidrojenlerinin ise kırılma yüzey yapısına sahip olduğu görülmektedir.

✓ Hazırlanan hidrojenlerin yapısında bulunan su sever gruplar nedeniyle damıtık su ve uranil iyonu çözeltilerinde yüksek şişme değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Süper anyonik hidrojenler (SAH-N ve SAH-B), anyonik hidrojenlere (AH-N ve AH-B) göre daha fazla şişmektedir. Uranil iyonu çözeltilerindeki hidrojenlerin, bu iyonlar ile etkileşimi nedeniyle damıtık sudakine göre daha az şişme değerine sahip oldukları söylenebilir.

✓ Adsorpsiyon öncesi ve sonrası polimerlerin FT-IR/ATR spektrumları birbirine benzemekte olup yeni bir band ya da band kayması olmamıştır. Ancak adsorpsiyon sonrası spektrumlarında 1040 cm⁻¹' de görülen ve sülfonik asit grubuna ait SO gerilme titreşiminin şiddetindeki azalma uranil iyonu ile sülfonik asit grupları arasında bir elektrostatik etkileşim olduğunu düşündürmektedir.

✓ Hazırlanan AH-N ve SAH-N hidrojenlerine uranil iyonu adsorpsiyonun sözde ikinci derece, hazırlanan AH-B ve SAH-B hidrojenlerine uranil iyonu adsorpsiyonun ise sözde birinci derece adsorpsiyon kinetiğine uyduğu görülmektedir.

- ✓ Hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna ilişkin hız sabiti ve başlangıç hızı değerleri SAH-B> AH-B> SAH-N> AH-N sıralamasındadır. Ayrıca hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonuna ilişkin yarılanma süresi değerlerinden adsorpsiyonun hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.
- ✓ Hazırlanan hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonu Weber-Morris modeline göre üç aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşama, daha hızlı gerçekleşen sınır tabakası ve/veya katı yüzey üzerine adsorpsiyon yoluyla kütle transferidir. İkinci ve daha yavaş aşama, parçacık içine difüzyon olup ağ yapının dış yüzeyinden uranil iyonlarının, gözenek difüzyonu veya parçacık içi difüzyon mekanizması yoluyla hidrojellerin iç boşluklarına veya gözeneklerine aktarılması olarak tanımlanabilir. Üçüncü aşama ise, adsorpsiyon sonucu ortamda uranil iyonları derişiminin azalmasına bağlı olarak parçacık içi difüzyonun yavaşladığı denge aşamasıdır.
- ✓ Hazırlanan anyonik ve süper anyonik hidrojellere uranil iyonu adsorpsiyonu eş sıcaklık eğrileri Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırılmasına göre L tipi eğrilere benzemektedir. L tipi adsorpsiyon eğrilerinin en niteleyici özelliği, adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı ile kuvvetli moleküller arası etkileşime sahip olmasıdır.
- ✓ Uranil iyonu hazırlanan süper anyonik hidrojellere daha fazla ve kuvvetli adsorplanmaktadır. SAH-B hidrojel hazırlanan hidrojeller arasında en yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir. Hidrojellerin tek tabaka kaplanma miktarları SAH-B>SAH-N> AH-B> AH-N sırasıyla artmaktadır.
- ✓ Uranil iyonunun hidrojellere bağlanma sabiti AH-N> SAH-N> AH-B>SAH-B sırasıyla artmaktadır. Ayrıca 1 mol uranil iyonu adsorpsiyonu için gerekli hidrojel kütlesi, SAH-B<SAH-N<AH-B<AH-N sırasıylaadır. Yani süper anyonik hidrojeller anyonik hidrojellere göre daha az miktarda kullanılarak aynı miktarda uranil iyonu adsorplanmaktadır.
- ✓ AH-N ve SAH-N hidrojelleri ile AH-B hidrojel oldukça yüksek doluluk oranı yüzdelere sahiptir. SAH-B hidrojelinde ise doluluk oranı yüzdesi çok düşüktür. Bu değer SAH-B hidrojelinin oldukça yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğunu ve başlangıç derişimi 7.4×10^{-3} mol L⁻¹ nin üzerindeki derişimlerde uranil iyonu çözeltiğinde de yüksek verimle kullanılabileceğini göstermektedir.

- ✓ Hidrojellerin adsorpsiyon kapasiteleri çapraz bağlayıcı türüne göre karşılaştırıldığında BDA ile çapraz bağlı hidrojellerin NNMBA ile çapraz bağlı hidrojellere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna BDA ile çapraz bağlı hidrojellerde gözenek büyüklüğünün daha fazla olması neden olmaktadır.
- ✓ $7.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ uranil iyonu derişimi için hesaplanan boyutsuz dağılma faktörü R_L değerleri $0 < R_L < 1$ aralığında olduğundan, hazırlanan anyonik ve süper anyonik hidrojellerine uranil iyonu adsorpsiyonunun elverişli olduğu belirlenmiştir.
- ✓ Hazırlanan hidrojellere adsorplanan uranil iyonu miktarı sıcaklıkla değişmemektedir. Bu da hazırlanan hidrojellerin her sıcaklıkta verimli olarak kullanılabileceğini göstermektedir.
- ✓ pH=2-4 aralığında hidrojellere adsorplanan uranil iyonu miktarı azalmakta, pH=4-7 aralığında ise kademeli olarak artmaktadır. Düşük pH değerlerinde, hidronyum (H_3O^+) ve uranil [UO_2^{2+}] iyonlarının yüzeydeki adsorpsiyon bölgeleri için yarışma halinde olması nedeniyle pH=2-4 aralığında uranil iyonlarının hazırlanan hidrojellere adsorplanan miktarı çok düşüktür. pH artışı ile H^+ iyonlarının asidik gruplardan ayrışma derecesi artar. Böylece zincir üzerinde artan negatif yüklü gruplar birbirini iter ve yapılar daha fazla kıvrılamaz hale gelir. Bu durumda uranil iyonlarının adsorpsiyonu için daha fazla sayıda aktif bölge kullanılabilir hale gelir Bu nedenle pH=4' ten sonra uranil iyonlarının hazırlanan hidrojellere adsorplanan miktarı artmaktadır.
- ✓ Hazırlanan anyonik hidrojellerde 0.1 g ve süper anyonik hidrojellerde 0.05 g adsorplayıcı kütesine kadar adsorplanan uranil iyonu miktarı artmakta daha sonra çok fazla değişmemektedir.
- ✓ Hazırlanan hidrojellerin özellikle de SAH-B hidrojelinin yüksek verim ve düşük maliyetle uranil iyonu gideriminde kullanılabileceği görülmektedir.

7. DEĞERLENDİRME ve SONUÇ

Uranil iyonu adsorpsiyonuna ait çalışmalardaki adsorplayıcıların maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırması Çizelge 7.1’ de sunulmuştur.

Çizelge 7.1. Uranil iyonu adsorpsiyonuna ait bazı maksimum adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorplayıcı	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi/ mg g^{-1}	Kaynak
amidoksimleşmiş hidroksipropil metilselüloz	765	Başarır, 2010
poliakrilamid-hidroksiapatit kompoziti	256.5	Baybaş, 2012
poli(vinil alkol-amidoksim)	42.84	Choudhary, 2019
polivinilpirolidon/kitosan karışıklı nanolifler	167	Christou, 2019
doğal kaolin	2.16	Guerra, 2010
modifiye kaolin	3.51	
amidoksim aşılanmış kitosan manyetik partiküller	405	Hamza, 2018
poli(akrilamidoksim-co-2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit)	39.5	Hazer, 2007
P(AAm-MeA)	152.7	Işıkver, 2017a
P(AAm-AA)	221.0	
P(HEMA-MeA)	162.7	
P(HEMA-AA)	226.3	
akrilamid/2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit	180.9-569.7	Kundakcı, 2009
manyetik biyokömür	52.63	Li, 2019
amidoksimleşmiş poliakrilonitril, kitosan ve grafen oksit karışımı	247	Lu, 2020
p(4-vinil piridin)	147.06	Ozay, 2011
p(4-vinil piridin-2-hidroksietilmetakrilat)	98.98	
p (4-VP)-manyetik	129.06	
karboksimetil selüloz ile çapraz bağı N-izopropil akrilamid ve akrilik asit hidrojelieri	14.69	Tan, 2020
hidroksillenmiş SBA-15	709	Wang, 2019
AH-N	640.0	Bu çalışma
SAH-N	799.2	
AH-B	690.7	
SAH-B	1220.4	

Çizelge 7.1’ den görüleceği gibi bu çalışmada hazırlanan anyonik (AH) ve süper anyonik (SAH) hidrojenlerin adsorpladığı uranyum iyonunu miktarı diğer adsorptayıcılara göre oldukça yüksektir. Özellikle anyonik hidrojenlerin kimyasal düzenlenmesi ile hazırlanan süper anyonik hidrojenlerin uranyum iyonlarını daha yüksek miktarda adsorpladığı görülmektedir. Bu nedenle hazırlanan süper absorbant hidrojenlerin uranyum iyonlarının atık sularından uzaklaştırılması veya ön deriştirilmesi için ideal bir malzeme olduğu söylenebilir.

Web of Science (WOS) veri tabanında 1970 yılından Ocak 2021 tarihine kadar 563638 adet adsorpsiyon çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmaların 5281 tanesi hidrojenlere adsorplanan çeşitli molekül ve iyonlarla ilgilidir. Yine bu makalelerden 328 tanesi anyonik hidrojenlerle ilgilidir. Ayrıca 2536 tanesinde uranyum (VI) anahtar kelimeli çalışma bulunmaktadır. WOS üzerinden verilen bu değerlendirmenin sonucunda, bu projede hazırlanan anyonik ve süper anyonik hidrojenlerinin uranyum iyonlarının adsorpsiyonunda yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip özgün hidrojenler olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak bu çalışmada hazırlanan süper absorbant polimerler moleküler mimaride ve belirlenen organik/inorganik kimyasal türlerin giderilmesi ya da zenginleştirilmesinde bir model olarak kullanılabilir.

8. DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ

1. Başarır, S. Ş., 2010. Amidoksim Grubu Takılı Selülozik Polimerlerin Uranil İyonu Adsorpsiyonunda Kullanılması. Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
2. Baybaş, D., 2009. Poliakrilamit-aluminosilikat Kompozitlerin Karakterizasyonu ve Toryum için Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Doktora Tezi, Sivas.
3. 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. doi:10.1016/j.jssc.2012.07.039
4. Bayraktar, İ., 2013. Manyetik Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Adnan Menderes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Aydın.
5. Choudhary, S., Sharma, K., Kumar, V., Bhatia, J. K., Sharma, S., & Sharma, V. (2019). Microwave-assisted synthesis of gum gellan-cl-poly(acrylic-co- methacrylic acid) hydrogel for cationic dyes removal. *Polymer Bulletin*, 77(9), 4917–4935. doi:10.1007/s00289-019-02998-3
6. Christou, C., Philippou, K., Krasia-Christoforou, T., & Pashalidis, I. (2019). Uranium adsorption by polyvinylpyrrolidone/chitosan blended nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, 219, 298–305. doi:10.1016/j.carbpol.2019.05.041
7. Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30(1), 38–70. doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002
8. Crini G, Peindy HN, Gimbert F, Robert C (2007). Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, 53(1), 97–110. doi:10.1016/j.seppur.2006.06.018
9. Chi, F., Hu, S., Xiong, J., & Wang, X. (2013). Adsorption behavior of uranium on polyvinyl alcohol-g-amidoxime: Physicochemical properties, kinetic and thermodynamic aspects. *Science China Chemistry*, 56(11), 1495–1503. doi:10.1007/s11426-013-5003-9

- 10.** El-Hag Ali, A., Shawky, H. A., Abd El Rehim, H. A., & Hegazy, E. A. (2003). Synthesis and characterization of PVP/AAc copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. *European Polymer Journal*, 39(12), 2337–2344. doi:10.1016/s0014-3057(03)00150-2
- 11.** Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973. doi:10.1039/jr9600003973
- 12.** Guerra, D. L., Leidens, V. L., Viana, R. R., & Airoidi, C. (2010). Application of Brazilian kaolinite clay as adsorbent to removal of U(VI) from aqueous solution: Kinetic and thermodynamic of cation–basic interactions. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(5), 1141–1149. doi:10.1016/j.jssc.2010.03.021
- 13.** Hamza, M. F., Roux, J.-C., & Guibal, E. (2018). Uranium and europium sorption on amidoxime-functionalized magnetic chitosan micro-particles. *Chemical Engineering Journal*, 344, 124–137. doi:10.1016/j.cej.2018.03.029
- 14.** Hazer, O., Soykan, C., & Kartal, Ş. (2007). Synthesis and Swelling Behavior Analysis of Poly(acrylamidoxime-co-2-acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid) Hydrogels. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 45(1), 45–51. doi:10.1080/10601320701683223
- 15.** Hazer, O., & Kartal, Ş. (2010). Use of amidoximated hydrogel for removal and recovery of U(VI) ion from water samples. *Talanta*, 82(5), 1974–1979. doi:10.1016/j.talanta.2010.08.023
- 16.** Hu, X.-S., Liang, R., & Sun, G. (2018). Super-adsorbent hydrogel for removal of methylene blue dye from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(36), 17612–17624. doi:10.1039/c8ta04722g
- 17.** Isikver, Y., Saraydin, D., & Sahiner, N. (2001). Poly(hydroxamic acid) hydrogels from poly(acrylamide): preparation and characterization. *Polymer Bulletin*, 47(1), 71–79. doi:10.1007/s002890170023

- 18.** Işıker, Y., 2005. Çevre Duyarlı Hidrojellerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Biyomolekül Adsorpsiyonunda Kullanımı. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Doktora Tezi, Sivas.
- 19.** Işıker, Y. (2017a). Removal of some cationic dyes from aqueous solution by acrylamide- or 2-hydroxyethyl methacrylate-based copolymeric hydrogels. *Fibers and Polymers*, 18(11), 2070–2078. doi:10.1007/s12221-017-7215-7
- 20.** Işıker, Y. (2017b). Synthesis of Anionic Hydrogels for Uranyl Ion Adsorption. *Cumhuriyet Science Journal* 38 (4), 770-780.
- 21.** Karadağ, E., Üzüm, Ö. B., Kundakci, S., & Saraydin, D. (2007). Polyelectrolyte CASA hydrogels for uptake of uranyl ions from aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(1), 200–204. doi:10.1002/app.25397
- 22.** Kundakci, S., Üzüm, Ö. B., & Karadağ, E. (2008). Swelling and dye sorption studies of acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite highly swollen composite hydrogels. *Reactive and Functional Polymers*, 68(2), 458–473. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2007.11.008
- 23.** Kundakci, S., Üzüm, Ö. B., & Karadağ, E. (2009). Behaviors of Chemically Crosslinked CAAMPS Hydrogels in Uptake of Uranyl Ions from Aqueous Solutions. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48(1), 69–74. doi:10.1080/03602550802539775
- 24.** Li, M., Liu, H., Chen, T., Dong, C., & Sun, Y. (2019). Synthesis of magnetic biochar composites for enhanced uranium(VI) adsorption. *Science of The Total Environment*, 651, 1020–1028. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.09.259
- 25.** Lu, W., Dai, Z., Li, L., Liu, J., Wang, S., Yang, H., Zhang, P. (2020). Preparation of composite hydrogel (PCG) and its adsorption performance for uranium(VI). *Journal of Molecular Liquids*, 303, 112604. doi:10.1016/j.molliq.2020.112604
- 26.** Manju, G. ., Anoop Krishnan, K., Vinod, V. ., & Anirudhan, T. . (2002). An investigation into the sorption of heavy metals from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron(III) oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 91(1-3), 221–238. doi:10.1016/s0304-3894(01)00392-2

27. Nesic, A., Panic, V., Ostojic, S., Micic, D., Pajic-Lijakovic, I., Onjia, A., & Velickovic, S. (2016). Physical-chemical behavior of novel copolymers composed of methacrylic acid and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid. *Materials Chemistry and Physics*, 174, 156–163. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.02.063
28. Osada, Y. and Khorlov, A. R. 2001. *Polymer Gels and Networks*. Marcel Dekker Inc., New York.
29. Othmer, K., 1997. *Kirk Othmer Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
30. Ozay, O., Ekici, S., Baran, Y., Aktas, N., & Sahiner, N. (2009). Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. *Water Research*, 43(17), 4403–4411. doi:10.1016/j.watres.2009.06.058
31. Ozay, O., Ekici, S., Aktas, N., & Sahiner, N. (2011). P(4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of and Th⁴⁺ from aqueous environments. *Journal of Environmental Management*, 92(12), 3121–3129. doi:10.1016/j.jenvman.2011.08.004
32. Öztop, H. N., Akyildiz, F., & Saraydin, D. (2020). Poly(acrylamide/vinylsulfonic acid) hydrogel for invertase immobilization. *Microscopy Research and Technique*, 83(12), 1487–1498. doi:10.1002/jemt.23542
33. Peppas, N.A., Mikos, A.G. 1986. Preparation methods and structure of hydrogels. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, vol: 1, Fundamentals, CRC Pres, Florida.
34. Peppas N. A., Mikos A. G., 1986, *Hydrogels in medicine and pharmacy*; Peppas N. A. ed., Preparation methods and structure of hydrogels, 1, 1-25.
35. Rabek J. F., 1980, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, John Wiley, NewYork.
36. Roorda W. E., Bodde H. E., De Boer A. G., Jun Ginger H. E., 1986, *Phar. Weekbl. Sci.* 8. Ed., 165-180.
37. Saçak M., 2018, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.

- 38.** Saraydin, D., Isikver, Y., & Sahiner, N. (2001). Uranyl ion binding properties of poly(hydroxamic acid) hydrogels. *Polymer Bulletin*, 47(1), 81–89. doi:10.1007/s002890170024
- 39.** Saraydin, D., Işıkver, Y., & Karadağ, E. (2018a). A Study on the Correlation Between Adsorption and Swelling for Poly(Hydroxamic Acid) Hydrogels-Triarylmethane Dyes Systems. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(9), 3924–3936. doi:10.1007/s10924-018-1257-9
- 40.** Saraydin, D., Işıkver, Y., & Karadağ, E. (2018b). Adsorption of phenazine dyes using poly(hydroxamic acid) hydrogels from aqueous solutions. *Polymer Engineering & Science*, 58(3), 310–318. doi:10.1002/pen.24574
- 41.** Saraydin, D., Işıkver, Y., & Karadağ, E. (2018c). Adsorption of phenazine dyes using poly(hydroxamic acid) hydrogels from aqueous solutions. *Polymer Engineering & Science*, 58(3), 310–318. doi:10.1002/pen.24574
- 42.** Sahiner, N., Ozay, H., Ozay, O., & Aktas, N. (2010). A soft hydrogel reactor for cobalt nanoparticle preparation and use in the reduction of nitrophenols. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(1-2), 137–143. doi:10.1016/j.apcatb.2010.09.022
- 43.** Tan, J., Xie, S., Wang, G., Yu, C. W., Zeng, T., Cai, P., & Huang, H. (2020). Fabrication and Optimization of the Thermo-Sensitive Hydrogel Carboxymethyl Cellulose/Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) for U(VI) Removal from Aqueous Solution. *Polymers*, 12(1), 151. doi:10.3390/polym12010151
- 44.** Tatarchuk, T., Shyichuk, A., Mironyuk, I., & Naushad, M. (2019). A review on removal of uranium(VI) ions using titanium dioxide based sorbents. *Journal of Molecular Liquids*, 293, 111563. doi:10.1016/j.molliq.2019.111563
- 45.** Tayyaba, R., Zainab, N., Sumiyyajavaid, Nayab, S., Madeeha, F. (2020). Hydrogels; A Novel Drug Delivery System. *American Journal of Engineering, Science and Technology (AJEST)*, 6.
- 46.** Wang, X., Ji, G., Zhu, G., Song, C., Zhang, H., & Gao, C. (2019). Surface hydroxylation of SBA-15 via alkaline for efficient amidoxime-functionalization and enhanced uranium adsorption. *Separation and Purification Technology*, 209, 623–635.

doi:10.1016/j.seppur.2018.07.039

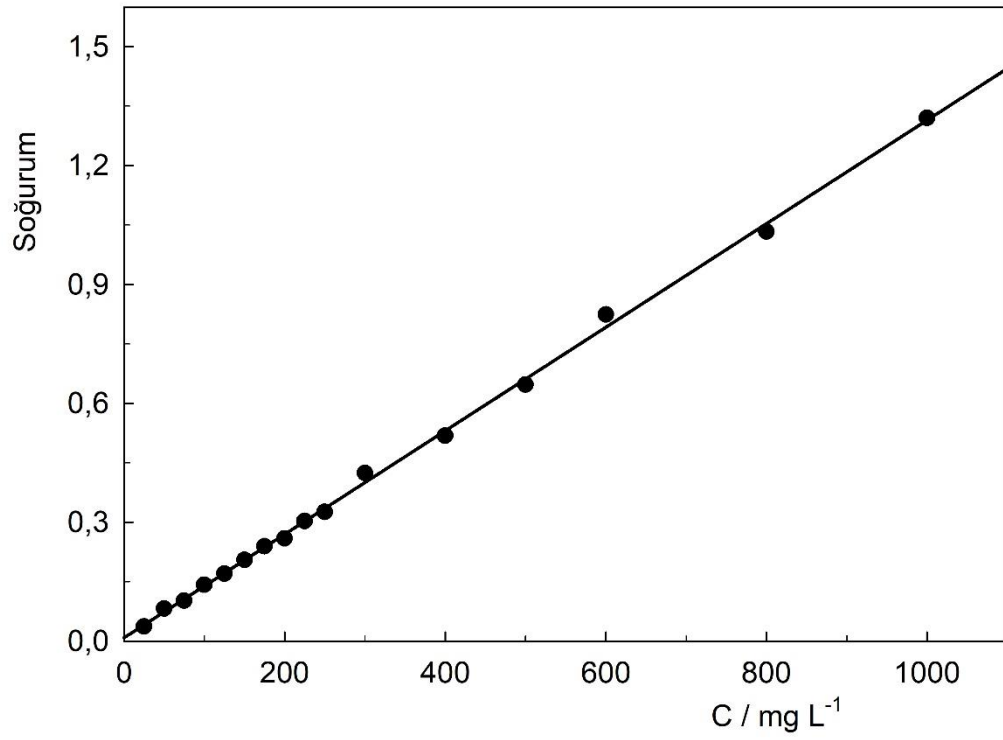
47. Wendland W. W. M., 1984, Thermal Methods of Analysis, 2. ed., Wiley-Interscience, New York, USA.

48. Wichterle, O., Lim, D. (1960). Hydrophilic gels for biological use. Nature 185, 117-118. doi.org/10.1038/185117a0

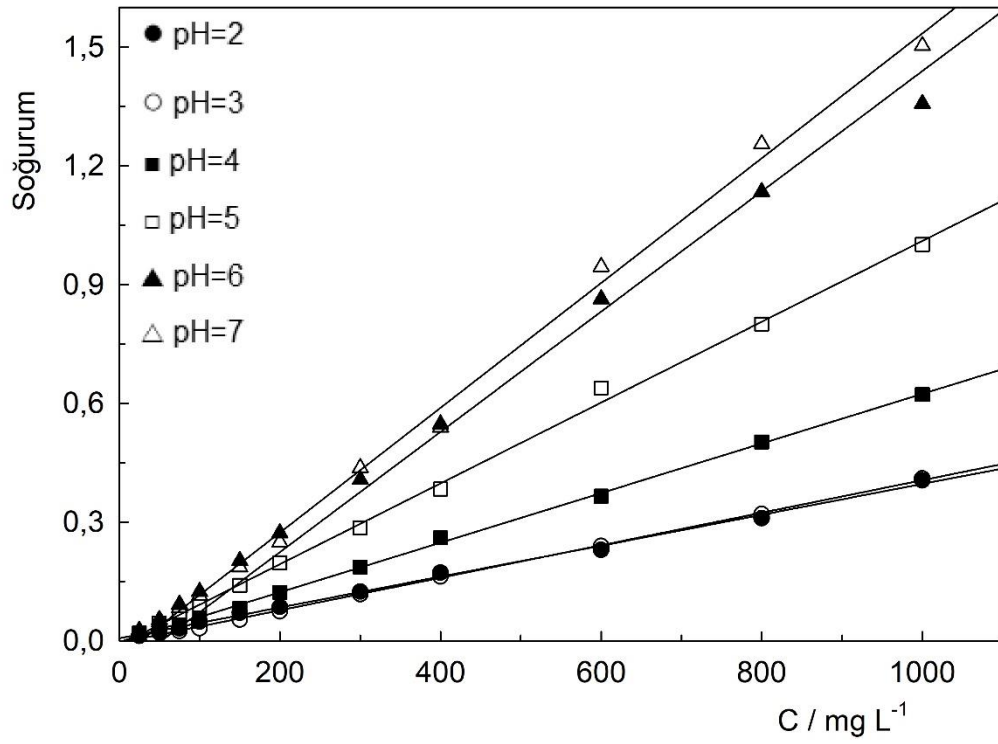
49. Ye, T., Huang, B., Wang, Y., Zhou, L., & Liu, Z. (2020). Rapid removal of uranium(VI) using functionalized luffa rattan biochar from aqueous solution. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 606, 125480. doi:10.1016/j.colsurfa.2020.125480

50. Zhirong, L., & Shaoqi, Z. (2010). Effect of pH on the Adsorption of Uranyl Ions by Peat Moss. Adsorption Science & Technology, 28(3), 243–251. doi:10.1260/0263-6174.28.3.243

9. EKLER



EK1. Uranil iyonu çözeltisi için çalışma eğrisi.



EK2. Farklı pH lardaki uranil iyonu çözeltileri için çalışma eğrileri.