



## Uranil İyonu Adsorpsiyonu için Anyonik Hidrojellerin Sentezi

Yasemin IŞIKVER

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü 58140 Sivas, TÜRKİYE

Received: 13.01.2017; Accepted: 07.06.2017

<http://dx.doi.org/10.17776/csj.345147>

**Özet:** Bu çalışmada, anyonik hidrojeller, akrilamid ve 2-hidroksietil metakrilat gibi nötral, 2 karboksil grubu içeren mesakonik asit ya da 3 karboksil grubu içeren akonitik asit gibi anyonik komonomerler ile çapraz bağlayıcı (N, N'-metilenbisakrilamid) varlığında sulu çözeltide radikal katılma tepkimesiyle hazırlanmıştır.

Hidrojellerin FT-IR ile yapısal, DSC analizi ile ısıl analizleri yapılmıştır. Anyonik hidrojellere  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık, pH, adsorban kütlesi ve derişim etkileri araştırılmıştır.

Hazırlanan hidrojellere  $UO_2^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişmediği ve artan pH ile arttığı belirlenmiştir.

Anyonik hidrojellere sulu çözeltilerden  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonu, Giles, Langmuir ve Temkin izotermelerinin deneysel sonuçlara uygulanmasıyla değerlendirilmiştir.

Oluşturulan adsorpsiyon izotermelerinden hazırlanan hidrojellere  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonunun Giles adsorpsiyon izotermeleri sınıflamasına göre L tipi olduğu belirlenmiş ve Langmuir parametreleri hesaplanmıştır.

1000 mg L<sup>-1</sup>  $UO_2^{2+}$  iyonu derişimi için hesaplanan  $R_L$  değerlerinden hazırlanan hidrojellere  $UO_2^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun elverişli olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Akrilamid, 2-Hidroksietil metakrilat, Mesakonik asit, Akonitik asit, Uranil iyonu, Adsorpsiyon.

## Synthesis of Anionic Hydrogels for Uranyl Ion Adsorption

**Abstract:** In this study, the anionic hydrogels were prepared in existence of crosslinker (N, N'-methylenebisacrylamide) by free radical addition reaction in aqueous solutions of neutral acrylamide and 2-hydroxyethyl methacrylate monomers and anionic comonomers such as mesaconic acid with 2 carboxyl groups or aconitic acid with 3 carboxyl groups.

Hydrogels were characterized by FT-IR and DSC analysis. The effects of temperature, pH, adsorbent mass and concentration on uranyl ion adsorption onto the anionic hydrogels were investigated.

It was determined that adsorption of  $UO_2^{2+}$  ions to prepared hydrogels did not change with temperature and increased with increasing pH.

The adsorption of uranyl ion from aqueous solutions onto the anionic hydrogels was evaluated by applying Giles, Langmuir and Temkin isotherms to experimental results.

According to the Giles adsorption isotherms classification of hydrogels  $UO_2^{2+}$  ions adsorption prepared from adsorption isotherms formed, L type was determined and Langmuir parameters were calculated.

It was determined that adsorption of  $UO_2^{2+}$  ions to hydrogels prepared from  $R_L$  values calculated for 1000 mg  $L^{-1}$   $UO_2^{2+}$  ion concentration is favorable.

**Keywords:** Acrylamide, Hydroxyethyl methacrylate, Mesaconic acid, Aconitic acid, Uranyl ion, Adsorption.

## 1. GİRİŞ

Su kirliliği, istenmeyen zararlı maddelerin suyun niteliğini ölçülebilecek oranda bozacak miktarda suya karışma olayıdır. Konutlar, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler ve kimyasal mücadele ilaçları, tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ve maddeler su kirliliği oluşturan başlıca kaynaklardır. Bunların hepsi doğrudan veya dolaylı olarak insan ve canlı sağlığına zarar vermektedir.

Atık suların arıtımı için flokülasyon/ koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılabilir. Giderme veriminin atık sudaki kirleticinin türüne ve miktarına bağlı olarak değişiklik göstermesi atık sulardan giderim için en uygun yöntemin seçimini daha da zorlaştırmaktadır.

Adsorpsiyon işlemi kirleticilerin gideriminde en yaygın ve en etkili yöntemlerden biridir. En yaygın olarak kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte, zeolit, bentonit ve odun külü gibi bazı üretimi kolay ve ucuz adsorbanlarla da giderim çalışılmaktadır.

Son yıllarda ise, kompozit malzemeler ya da yapay adsorplayıcılarla yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir. Özellikle amin, hidroksil, karboksil ve sülfonil gibi fonksiyonel gruplar içeren çapraz bağlı, ağ yapılı hidrojeller sulu çözeltilerden kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorplayıcı olarak kullanılmaktadır [1-7].

**Çizelge 1.** Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan maddelerin mol miktarları.

Hidrojel	AAM/ mol	HEMA/mol	MeA/ mol	AA/ mol
P(AAm-MeA)	0.9	-	0.1	-
P(AAm-AA)	0.9	-	-	0.1
P(HEMA-MeA)	-	0.9	0.1	-
P(HEMA-AA)	-	0.9	-	0.1

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonu için maliyeti düşük ve adsorplama kapasitesi yüksek, akrilamid ve 2-hidroksietil metakrilat esaslı anyonik hidrojellerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve adsorpsiyonu etkileyen etkenlerin incelenmesi amaçlanmıştır.

## 2. GEREÇ ve YÖNTEMLER

### 2.1 Kimyasallar

Hidrojellerin hazırlanmasında, monomer olarak akrilamid (AAM; Merck, Germany), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA; Merck, Germany), mesakonik asit (MeA; Merck, Germany) ve akonitik asit (AA; Aldrich, USA), çapraz bağlayıcı olarak N, N'-metilenbisakrilamid (NNMBA; Merck, Germany), başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS; Merck, Germany) ve hızlandırıcı olarak N, N, N',N'-tetrametiletildiamine (TEMED; Sigma, USA) kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan uranil asetat  $[(CH_3COO)_2UO_2 \cdot 2H_2O]$  ise, Merck (Germany) firmasından sağlanmıştır. Deneylerin tamamında çift damıtık su kullanılmıştır.

### 2.2 Hidrojellerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Nötral AAM ve HEMA monomerlerine iki ve üç karboksilik asit grubu içeren MeA ve AA monomerleri eklenerek farklı adsorplama kapasitelerine sahip anyonik hidrojeller hazırlanması amaçlanmış ve kullanılan monomer miktarları Çizelge 1' de sunulmuştur.

Monomer karışımları ile 0.05 mol NNMBA suda çözülmüş, başlatıcı olarak 0.001 mol APS ve 0.001 mol TEMED eklenerek plastik pipetlere doldurulmuştur. Jelleşen örnekler pipetlerden çıkarılarak 3-4 mm boyutunda kesildikten sonra damıtık su ile yıkanmış ve önce havada sonra vakum etüvünde kurutulmuştur.

Hidrojeller öğütüldükten sonra KBr ile peletleri hazırlanmış ve Mattson- 1000 marka Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında FT-IR spektrumları alınmıştır.

Hidrojellerin DSC analizleri, Shimadzu marka 50 model diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılmıştır. Yaklaşık 10 mg kuru örnek azot gazı atmosferinde ( $25 \text{ mL dk}^{-1}$ ) ve  $2 \text{ }^\circ\text{C dk}^{-1}$  ısıtma hızında ısıtılarak termogramlar alınmıştır.

### 2.3 Adsorpsiyon Çalışmaları

Hazırlanan hidrojellerde  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonunun adsorpsiyonuna sıcaklık, pH, adsorplayıcı kütlesi ve başlangıç derişimi etkenleri incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları süresince  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonu derişimleri Shimadzu A160 model UV-VIS kullanılarak spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir. 2 mL uranil asetat çözeltisine 2 mL % 1' lik sodyum salisilat çözeltisi eklenmiş ve oluşan komplekslerin 340 nm deki soğurumları ölçülmüştür.  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonu derişimleri önceden hazırlanan çalışma grafiklerinden bulunmuştur.

Adsorpsiyona sıcaklık, pH ve adsorplayıcı kütlesi etkilerinin incelenmesi amacıyla, hidrojeller  $500 \text{ mg L}^{-1}$  derişimindeki uranil asetat çözeltisinde 24 saat bekletilmiş ve denge derişimleri belirlenmiştir. Adsorpsiyona başlangıç derişiminin etkisinin incelenmesi amacıyla, hidrojeller  $100\text{-}1000 \text{ mg L}^{-1}$  derişim aralığındaki uranil asetat çözeltilerinde  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  de 24 saat bekletilmiş ve denge derişimleri belirlenmiştir.

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

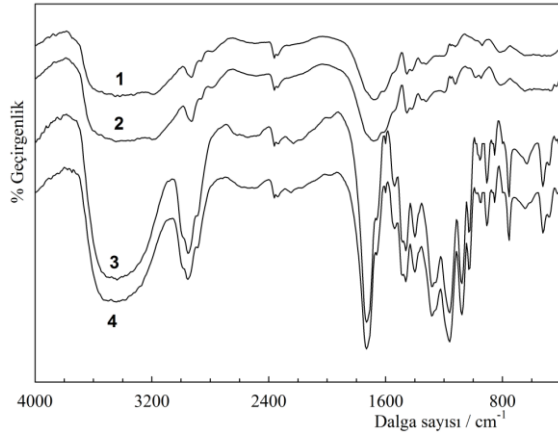
### 3.1 Hidrojellerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

AAm ve HEMA esaslı anyonik hidrojeller, akrilamid ve 2-hidroksietil metakrilat gibi nötral, 2 karboksil grubu içeren mesakonik asit ya da 3 karboksil grubu içeren akonitik asit gibi anyonik komonomerler ile çapraz bağlayıcı (N, N'-metilenbisakrilamid) varlığında sulu çözeltide serbest radikal katılma tepkimesi ile sentezlenmiştir.

Hazırlanan hidrojeller kuru iken camsı görünümde ve çok sert olmalarına karşın şişirildiklerinde yumuşamaktadırlar. Jeller kuru ve şişmiş durumda silindirik kalıbın geometrisini korumaktadır. Ayrıca şişmenin sonunda kopma ya da parçalanma olmamaktadır.

Hazırlanan hidrojellerin kimyasal yapılarını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler, FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır.

Hidrojellerin FT-IR spektrumları Şekil 1' de sunulmuştur. FT-IR spektrumlarında; AAm, HEMA, MeA ve AA birimleri için soğurum bantları ile açıklanmıştır:  $3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki bantlar, amid grubuna ilişkin simetrik ve asimetrik N-H gerilme titreşimini gösteren karakteristik bant olup moleküller arası hidrojen bağı nedeniyle geniştir.  $1550 \text{ cm}^{-1}$ ' deki bantlar amid yapısındaki N-H gerilmesini ve  $1730 \text{ cm}^{-1}$  deki bantlar karboksilik asitlerdeki C=O gerilmesini göstermektedir.  $1470$  ve  $1380 \text{ cm}^{-1}$  deki bantlar zincirlerdeki  $-\text{CH}_2-$  gruplarıyla ilgilidir [8-11].



**Şekil 1.** Hazırlanan hidrojenlerin FT-IR spektrumları,  
1; P(AAm-MeA), 2; P(AAm-AA), 3; P(HEMA-MeA),  
4; P(HEMA-AA).

Polimerik malzemelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen en önemli büyüklüklerden biri de camı geçiş sıcaklığıdır. Hazırlanan hidrojenlerin DSC termogramlarından camı durumdan kauçuğumsu duruma geçişini karakterize eden camı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) değerleri bulunmuş ve Çizelge 2' de sunulmuştur.

**Çizelge 2.** Hazırlanan hidrojenlerin camı geçiş sıcaklıkları.

Hidrojel	$T_g$ / °C
P(AAm-MeA)	206
P(AAm-AA)	153
P(HEMA-MeA)	130
P(HEMA-AA)	104

Literatürde çapraz bağlı PAAm ve PHEMA homopolimerlerinin  $T_g$  değerleri sırasıyla 190 ° C ve 126 ° C olarak belirtilmektedir [13, 14]. Bu çalışmada hazırlanan hidrojenlerin  $T_g$  değerleri ise kopolimerizasyona bağlı olarak homopolimerlerinin değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. İki karboksil grubuna sahip P(AAm-MeA) ve P(HEMA-MeA) hidrojenlerinin  $T_g$  değerleri, üç karboksil grubu olan P(AAm-AA) ve P(HEMA-AA) hidrojenlerinin  $T_g$  değerlerinden daha yüksektir. P(AAm-AA) ve P(HEMA-AA) hidrojenlerindeki AA komonomerinin yapısında bulunan çok sayıdaki -COOH grupları plastikleştirici gibi davranmakta ve  $T_g$  değerlerinin azalmasına neden olmaktadır [13-15].

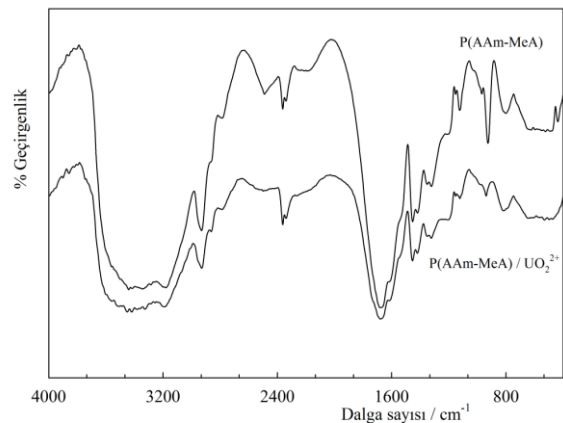
### 3.2 Adsorpsiyon Çalışmaları

AAm ve HEMA esaslı anyonik hidrojenlerde  $UO_2^{2+}$  iyonunun bağlanma mekanizmasını açıklayabilmek için, hidrojenler uranil asetat çözeltisinde 24 saat boyunca bekletilmiş ve FT-IR spektrumları alınmıştır. Örnek olarak P(AAm-MeA) hidrojeninin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumu Şekil 2' de sunulmuştur.

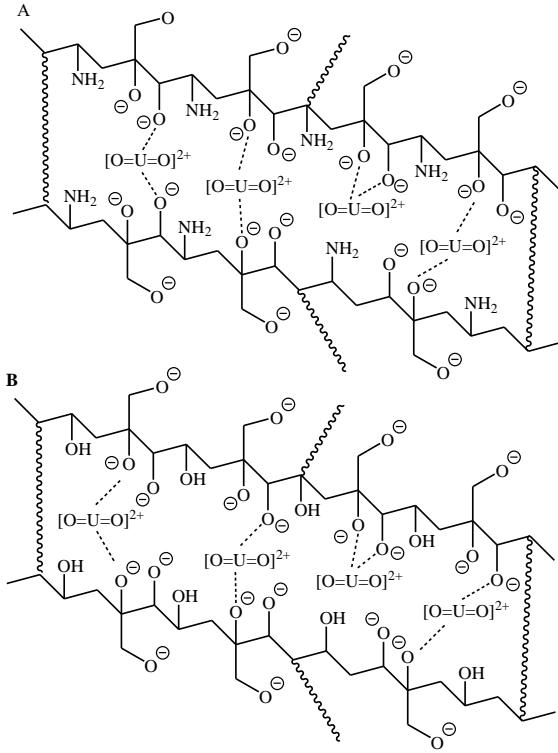
Hidrojenlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumlarında bir farklılık olmaması  $UO_2^{2+}$  iyonu -hidrojel etkileşmelerinin fiziksel olduğunu düşündürmektedir.

Hazırlanan AAm ve HEMA esaslı anyonik hidrojenler ile  $UO_2^{2+}$  iyonu arasındaki önerilen etkileşim mekanizması Şekil 3' de sunulmuştur.

PAAm ve PHEMA nötral polimerlerdir ve genellikle moleküller ve iyonlarla etkileşime girmezler [13]. Bu çalışmada hazırlanan AAm ve HEMA esaslı anyonik hidrojenler ise, yapılarına eklenen MeA veya AA komonomerleri nedeniyle iyonlaşabilir -COOH grupları taşımaktadır. Hidrojel üzerindeki bu negatif yük grupları, pozitif yük grupları ( $UO_2^{2+}$  iyonu) ile elektrostatik kuvvetlerle etkileşime girebilirler.



**Şekil 2.** P(AAm-MeA) hidrojenine  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumu.



Şekil 3. Hazırlanan anyonik hidrojeller ile  $UO_2^{2+}$  iyonu arasındaki önerilen etkileşim mekanizması, A; AAm esaslı hidrojel, B; HEMA esaslı hidrojel.

Dengedeki bir adsorpsiyon sisteminde, toplam  $UO_2^{2+}$  iyonu derişimi ( $C$ ,  $mg L^{-1}$ )

$$C = C_B + C_d \quad (1)$$

ile gösterilebilir. Burada  $C_B$ ; hidrojel üzerindeki  $UO_2^{2+}$  iyonu denge derişimi ( $mg L^{-1}$ ) ve  $C_d$ ; çözelti içindeki  $UO_2^{2+}$  iyonu denge derişimi ( $mg L^{-1}$ )' dir.

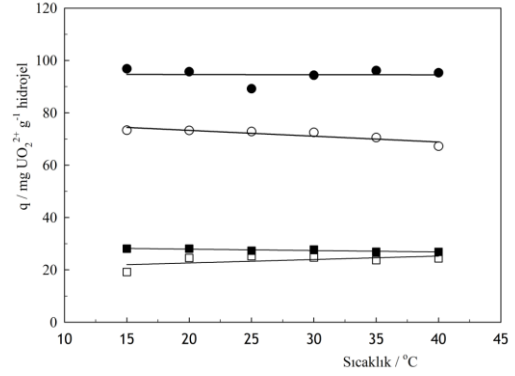
Hidrojelere adsorplanan madde miktarı ( $q$ ), Eşitlik 1 ve 2 ile hesaplanmıştır.

$$q = \frac{C_B \cdot V}{m} \quad (2)$$

Burada  $V$ ; çözeltilerin hacmi (L) ve  $m$ ; hidrojellerin kütlesi (g)' dir.

### Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyona sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla,  $500 mg L^{-1}$  derişiminde  $UO_2^{2+}$  iyonu içeren çözeltilerden adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimi Şekil 4' te sunulmuştur.



Şekil 4. Hazırlanan hidrojellerde  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi,

○; P(AAm-MeA), ●; P(AAm-AA), □; P(HEMA-MeA), ■; P(HEMA-AA).

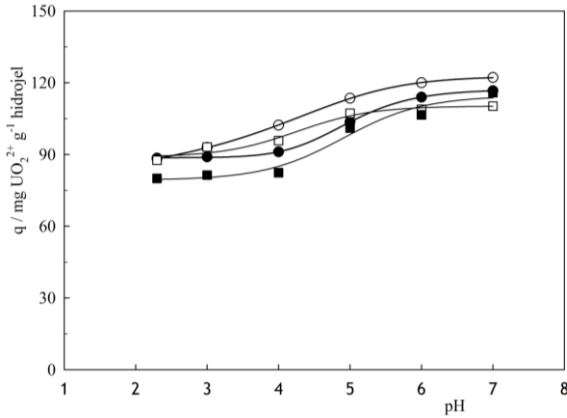
Şekil 4' te, hazırlanan AAm ve HEMA esaslı anyonik hidrojellerde adsorplanan  $UO_2^{2+}$  iyonu miktarının sıcaklıkla değişmediği görülmektedir.

Yine üç karboksil grubu içeren AA komonomeri ile hazırlanan hidrojellerin iki karboksil grubu içeren MeA komonomeri ile hazırlanan hidrojelere göre,  $UO_2^{2+}$  iyonunu daha çok adsorpladığı da görülmektedir. Artan  $-COOH$  grubu sayısı ile adsorplanan madde miktarının arttığı söylenebilir.

Ayrıca HEMA' ya göre daha çok susever gruplar içeren AAm' in daha fazla şişmesi ve bu sırada  $UO_2^{2+}$  iyonları ile daha fazla etkileşmesi nedeniyle de AAm esaslı anyonik hidrojeller HEMA esaslı anyonik hidrojelere göre daha fazla madde adsorplamaktadır.

### pH Etkisi

Adsorpsiyona pH' ın etkisinin incelenmesi amacıyla,  $500 mg L^{-1}$  derişiminde  $UO_2^{2+}$  iyonu içeren çözeltilerden adsorplanan madde miktarının pH ile değişimi Şekil 5' te sunulmuştur.



**Şekil 5.** Hazırlanan hidrojelerde  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi, ○; P(AAm-MeA), ●; P(AAm-AA), □; P(HEMA-MeA), ■; P(HEMA-AA).

Hazırlanan tüm hidrojelerde pH artışı ile adsorplanan  $UO_2^{2+}$  iyonu miktarının başlangıçta yavaş yavaş pH= 5' ten sonra daha belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Buna hazırlanan hidrojelerin yapısında bulunan ve pH artışı ile karboksilat anyonuna dönüşerek negatif yüklenen  $-COOH$  grupları neden olmaktadır. Kullanılan asidik komonomerlerin  $pK_a$  değerlerine (mesakonik asit için  $pK_{a1}=3.10$ ,  $pK_{a2}=4.75$ ; akonitik asit için  $pK_{a1}=2.80$ ,  $pK_{a2}=4.46$ ) bakılarak hidrojelerin yapısında bulunan  $-COOH$  gruplarının pH=5' ten sonra daha etkin bir şekilde iyonlaşacağını ve adsorplanan madde miktarının artacağı söylenebilir [8, 16, 17].

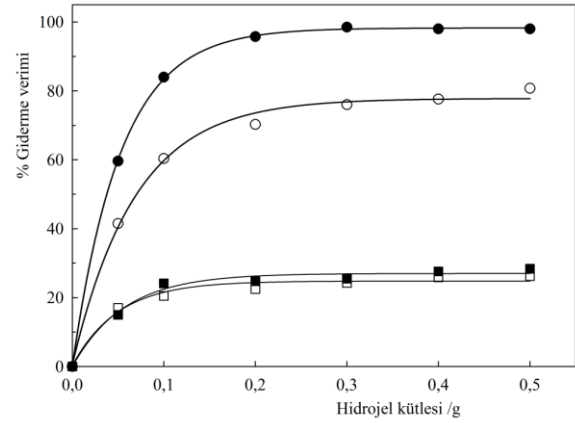
#### Adsorplayıcı Kütle Etkisi

Adsorpsiyona adsorplayıcı kütle etkisinin incelenmesi amacıyla,  $500 \text{ mg L}^{-1}$  derişiminde  $UO_2^{2+}$  iyonu içeren çözeltilerden adsorplanan madde miktarının adsorplayıcı kütle ile değişimi Şekil 6' da sunulmuştur.

Her bir adsorplayıcı kütle için giderme verimi yüzdesi,

$$\% \text{ Giderme verimi} = \frac{C_B}{C} \times 100 \quad (3)$$

eşitliği ile hesaplanmıştır.



**Şekil 6.** Hazırlanan hidrojelerde  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonuna adsorplayıcı kütle etkisi,

○; P(AAm-MeA), ●; P(AAm-AA), □; P(HEMA-MeA), ■; P(HEMA-AA).

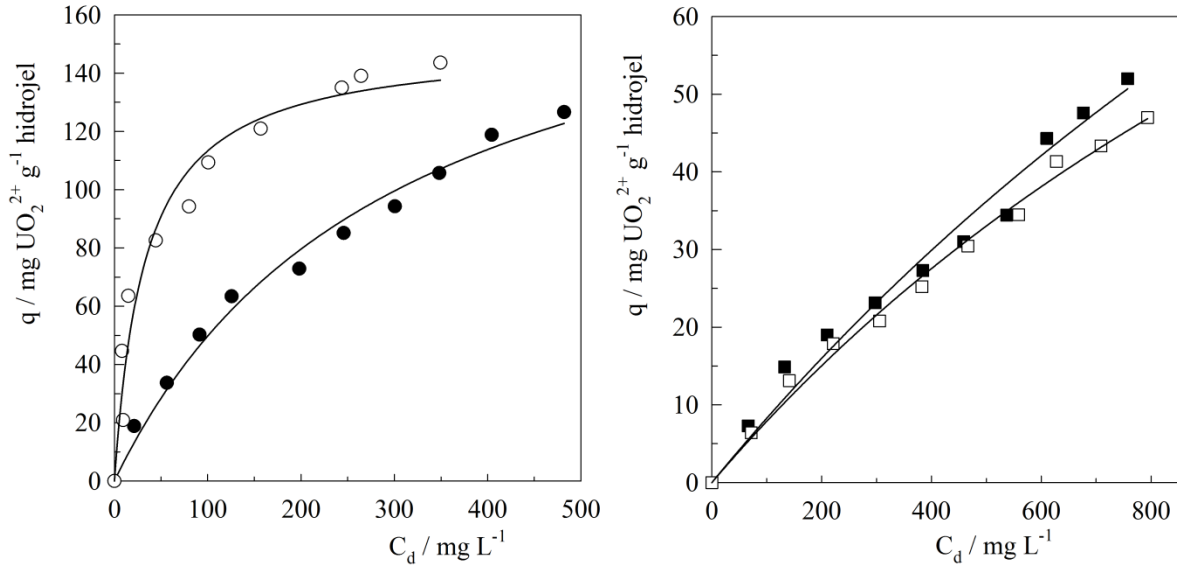
Adsorplayıcı kütle arttıkça adsorpsiyonu sağlayan aktif merkezlerin sayısı artacağından adsorplanan madde miktarı da artacaktır. Bu çalışmada da, yaklaşık 0.2 g hidrojel kütle kadar adsorplanan madde miktarı artmakta daha sonra değişmemektedir.

#### Başlangıç Derişimi Etkisi: Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyona başlangıç derişiminin etkisinin incelenmesi amacıyla,  $100-1000 \text{ mg L}^{-1}$  aralığındaki derişimlerde  $UO_2^{2+}$  iyonu içeren çözeltilerden adsorplanan madde miktarının çözeltilerin denge derişimleri ile değişimi Şekil 7' de sunulmuştur.

Hidrojelerde  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonunun Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırmasına göre L tipi olduğu belirlenmiştir [18]. Bu tip adsorpsiyon eğrilerinin en niteleyici özelliği adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı ile kuvvetli moleküller arası etkileşime sahip olmasıdır.





○; P(AAm-MeA), ●; P(AAm-AA), □; P(HEMA-MeA), ■; P(HEMA-AA).

Şekil 7. Hazırlanan hidrojelde  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonuna ilişkin eş sıcaklık eğrileri.

### Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Langmuir izotermi aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir [19-22]:

$$q = \frac{X_L K_L C_d}{1 + K_L C_d} \quad (4)$$

Hidrojelde  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygunluğu, Şekil 7' de sunulan Langmuir eğrilerinden tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi ( $X_L / mg g^{-1}$ ) ve dağılım katsayısı ( $K_L / L mg^{-1}$ ) değerlerinin belirlenmesi ile araştırılmıştır.

Hidrojellere  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonuna ilişkin hesaplanan Langmuir parametreleri Çizelge 3' de sunulmuştur.

Çizelge 3. Hazırlanan hidrojelde  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonu için Langmuir parametreleri.

Hidrojel	$X_L / mg g^{-1}$	$K_L / L g^{-1}$	R
P(AAm-MeA)	152.7	30	0.981
P(AAm-AA)	221.0	3.0	0.994
P(HEMA-MeA)	162.7	0.51	0.996
P(HEMA-AA)	226.3	0.38	0.990

Hidrojellerin  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonu için verimliliği, başlangıç derişimine bağlı boyutsuz dağılım faktörü ya da denge parametresi olan  $R_L$  değerleri ile incelenmiş ve  $1000 mg L^{-1} UO_2^{2+}$

iyonu derişimi için hesaplanan  $R_L$  değerleri Çizelge 4' de sunulmuştur.

$$R_L = 1 / (1 + K_L C) \quad (5)$$

**Çizelge 4.** 1000 mg L<sup>-1</sup> başlangıç derişimine göre hesaplanan R<sub>L</sub> ve adsorban dozu değerleri.

Hidrojel	R <sub>L</sub>	Adsorban dozu/ g L <sup>-1</sup>
P(AAm-MeA)	0.232	3.5
P(AAm-AA)	0.033	3.8
P(HEMA-MeA)	0.664	15.1
P(HEMA-AA)	0.727	13.8

R<sub>L</sub> değerleri 0 < R<sub>L</sub> < 1 aralığında olduğundan, hazırlanan anyonik hidrojelere UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonunun elverişli olduğu belirlenmiştir.

Adsorban dozu (m/V; g L<sup>-1</sup>) olarak tanımlanan ve 1000 mg L<sup>-1</sup> UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> iyonu içeren hipotetik çözeltiden % 50 giderim için gerekli adsorban kütlesi değerleri Langmuir parametreleri yardımıyla Eşitlik 6' dan hesaplanmış [2] ve Çizelge 4' de sunulmuştur.

$$\frac{m}{V} = \frac{C - C_d}{q} = \frac{C - C_d}{(K_L X_L C_d)/(1 + K_L C_d)} \quad (6)$$

Giderim için gerekli adsorban miktarları maliyet açısından önemlidir. Bu çalışmada hazırlanan anyonik hidrojellerin düşük maliyetle giderim sağlayacağı hesaplanan adsorban doz değerlerinden görülmektedir.

### Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorbent-adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı etkilerini gösteren bir adsorpsiyon izotermdir. Temkin izotermine göre, tabakadaki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı doğrusal olarak azalmaktadır. Temkin (Eşitlik 7) ve doğrusallaştırılmış Temkin izotermi (Eşitlik 8) ile gösterilmektedir [19-22].

$$\theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(K_o C_d) \quad (7)$$

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_o + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_d \quad (8)$$

Burada  $\theta$ ; kaplanma kesri ( $\theta=q/X_L$ ), R; evrensel gaz sabiti (8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), T; mutlak sıcaklık (K),  $\Delta Q$ ; adsorpsiyon enerji değişimi (J mol<sup>-1</sup>), K<sub>o</sub>; Temkin denge sabiti (L mg<sup>-1</sup>) dir.

Hazırlanan hidrojelere UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu için Temkin izoterminde hesaplanan  $\Delta Q$  ve K<sub>o</sub> değerleri Çizelge 5' de sunulmuştur.

**Çizelge 5.** Hazırlanan hidrojelere UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu için Temkin parametreleri.

Hidrojel	$\Delta Q$ / kJ mol <sup>-1</sup>	K <sub>o</sub> / L mg <sup>-1</sup>	R
P(AAm-MeA)	13.84	0.530	0.994
P(AAm-AA)	15.58	0.055	0.970
P(HEMA-MeA)	23.82	0.015	0.960
P(HEMA-AA)	32.18	0.017	0.940

Temkin izotermlerinden hesaplanan adsorpsiyon enerji değişimlerinin ( $\Delta Q$ ), 0 <  $\Delta Q$  < 100 olması adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu ve fiziksel etkileşmelerle gerçekleştiğini göstermektedir [19, 20]. Bu sonuç, hazırlanan AAm ve HEMA esaslı anyonik hidrojellerle UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> iyonu arasındaki etkileşimin elektrostatik kuvvetlerle olduğu önerisini doğrulamaktadır.

UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu ile ilgili daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırma amacıyla, AAm esaslı bazı adsorbentlerin maksimum adsorption kapasiteleri Çizelge 6' da sunulmuştur.



Çizelge 6.  $UO_2^{2+}$  adsorpsiyonu için AAm esaslı bazı adsorbentlerin maksimum adsorption kapasiteleri.

Adsorbent	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi	Kaynak
CAMA/EGDMA	$15.87.10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	7
CAMA/BDMA	$13.67.10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	
PHA/ EGDMA	$126 \text{ mmol (mol jel)}^{-1}$	4
PHA/ NNMBA	$62.5 \text{ mmol (mol jel)}^{-1}$	
P(AAm/HPMA/MA)	$21 \text{ mmol (mol jel)}^{-1}$	23
AAm/SA	$11.10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	24
AAm/SA/GEL	$10.7.10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	
AAm/SA/PVA	$11.1.10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	
AAm/SA/GEL/PVA	$11.8.10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	
P(AAm-MeA)	$152.7 \text{ mg g}^{-1}$	Bu çalışmada
P(AAm-AA)	$221.0 \text{ mg g}^{-1}$	
P(HEMA-MeA)	$162.7 \text{ mg g}^{-1}$	
P(HEMA-AA)	$226.3 \text{ mg g}^{-1}$	

Hazırlanan hidrojellerin  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonu için kullanılan diğer adsorbentlere göre oldukça iyi olduğu görülmektedir. Özellikle akonitik asit komonomeri ile hazırlanan hidrojellerin maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin daha iyi olduğu ve düşük maliyetle hazırlanmaları nedeniyle hazırlanan tüm hidrojellerin bu alanda uygulanabilir olduğu söylenebilir.

#### 4. SONUÇLAR

- ✓ Hazırlanan AAm esaslı anyonik hidrojellerin HEMA esaslı anyonik hidrojellere göre  $UO_2^{2+}$  iyonunu daha iyi adsorpladığı görülmüştür.
- ✓ Üç karboksil gruplu akonitik asit komonomeri ile hazırlanan hidrojellerin iki karboksil gruplu mesakonik asit komonomeri ile hazırlanan hidrojellere göre,  $UO_2^{2+}$  iyonunu daha çok adsorpladığı görülmüştür.
- ✓ Hazırlanan hidrojellere  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişmediği ve artan pH ile arttığı belirlenmiştir.
- ✓ Hazırlanan hidrojellere  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonunun Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırmasına göre L tipi olduğu belirlenmiş, Langmuir eğrilerinden

tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır.

- ✓  $1000 \text{ mg L}^{-1}$   $UO_2^{2+}$  iyonu derişimi için hesaplanan  $R_L$  değerlerinden hazırlanan hidrojellerde  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonunun elverişli olduğu belirlenmiştir.
- ✓ Langmuir parametrelerinden hesaplanan adsorban doz değerlerinden hazırlanan anyonik hidrojellerin düşük maliyetle giderim sağlayacağı belirlenmiştir..
- ✓ Temkin izotermiinden hesaplanan adsorpsiyon enerji değişimleri değerlerinden adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu ve fiziksel etkileşmelerle gerçekleştiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, hazırlanan AAm ve HEMA esaslı anyonik hidrojellerin sulu çözeltilerden  $UO_2^{2+}$  iyonu uzaklaştırılmasında iyi bir adsorplayıcı olarak kullanılabileceği söylenebilir.

**KAYNAKLAR**

- [1]. Anirudhan T.S., Tharun A.R. Preparation and adsorption properties of a novel interpenetrating polymer network (IPN) containing carboxyl groups for basic dye from aqueous media *Chemical Engineering Journal* 2012; 181- 182: 761- 769.
- [2]. Baybaş D., Ulusoy U. Polyacrylamide–clinoptilolite/Y-zeolite composites: Characterization and adsorptive features for terbium *Journal of Hazardous Materials* 2011; 187: 241-249.
- [3]. Doğan M., Alkan M. Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite, *Journal of Colloid and Interface Science* 2003; 267: 32-41.
- [4]. Işıkver Y., Saraydın D., Şahiner N. Uranyl ion binding properties of poly(hydroxamic acid) hydrogels *Polymer Bulletin* 2001; 47: 81-89.
- [5]. Karadag E., Saraydın D., Işıkver Y. Swelling characterization of polyelectrolyte poly (hydroxamic acid) hydrogels in aqueous thiazin dye solutions *Polym.-Plas. Techn. and Eng.* 2006; 45: 729-734.
- [6]. Işıkver Y., Ecevit T. Preparation and characterization of nicotine-selective hydrogels *Polym. Eng. Sci.* 2016; 56: 1004-1011.
- [7]. Uzüm Ö. B., Kundakci S., Karadag E. Uranyl Ion Uptake from Aqueous Solutions by Chemically Cross-linked Polyelectrolyte CAMA Hydrogels *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2007; 46: 775-780.
- [8]. Işıkver Y., Saraydın D. Environmentally sensitive hydrogels: N-isopropyl acrylamide/Acrylamide/Mono-, Di-, Tricarboxylic acid crosslinked polymers *Polym. Eng. Sci.* 2015; 55: 843-851.
- [9]. Skoog D. A, Leary J. J. *Principles of Instrumental Analysis*, Fort Worth, Tex.: Saunders College Pub., 1992.
- [10]. Perova T.S., Vij J.K., Xu H. Fourier transform infrared study of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) PHEMA *Colloid Polym. Sci.* 1997; 275: 323-332.
- [11]. Karadag E., Saraydın D., Güven O. Radiation induced superabsorbent hydrogels. Acrylamide/itaconic acid copolymers *Macromol. Mater. Eng.* 2001; 286: 34-42.
- [12]. Çaykara T., Özyürek C., Kantoğlu Ö., Erdoğan B. Thermal behavior of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-maleic acid) Networks *Polym. Degrad. Stab.* 2003; 80: 339-343.
- [13]. Saraydın D., Karadag E., Caldiran Y., Güven O. Nicotine-selective radiation–induced poly (acrylamide/maleic acid) hydrogels, *Radiat. Phys. and Chem.* 2001; 60: 203-210.
- [14]. Roorda W. E., Bouwstra J. A., de Vries M. A., Junjinger H. E. Thermal Behavior of Poly Hydroxy Ethyl Methacrylate (pHEMA) Hydrogels *Pharm. Res.* 1988; 5: 722-725.
- [15]. Pena E. D., Garrido I. Q., Rienda J.M. On water swelling behavior of poly(N-isopropylacrylamide) [P(N-iPAAm)], poly(methacrylic acid) [P(MAA)], their random copolymers and sequential interpenetrating polymer network (IPNs) *Polymer* 2002; 43: 4341-4348.
- [16]. Peppas L. B., Peppas N. A. Equilibrium swelling behavior of pH-sensitive hydrogels *Chemical Engineering Science* 1991; 46: 715-722.
- [17]. Yoo M. K., Sung Y. K., Lee Y. M., Cho C. S. Effect of polyelectrolyte on the lower critical solution temperature of poly(N-isopropyl acrylamide) in the poly(NIPAAm-co-acrylic acid) hydrogel *Polymer* 2000; 41: 5713-5719.
- [18]. Giles C. H.; MacEwan T. H.; Nakhwa S. N.; Smith D. J. *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* *Chem. Soc.* 1960; 3973-3993.
- [19]. Yabo W., Yi X., Yongkui Z., Siyang T., Chencen G., Jiansheng W., Raymond L. Anionic and cationic dyes adsorption on porous poly-melamine-formaldehyde

- polymer Chemical Engineering Research and Design 2016; 114: 258-267.
- [20]. Nechifor G., Pascu D. E., Pascu M., Traistaru G. A., Albu P. C. Comparative study of Temkin and Flory- Huggins isotherms for adsorption of phosphate anion on membranes U.P.B. Sci. Bull. Series B 2015; 77: 63-72.
- [21]. Salem M. A., Elsharkawy R. G., Hablas M. F. Adsorption of brilliant green dye by polyaniline/silver nanocomposite: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies European Polymer Journal 2016; 755: 77-590.
- [22]. Marwa F., Elkady M. F., El-Aassar M. R., Hassan H. S. Adsorption Profile of Basic Dye onto Novel Fabricated Carboxylated Functionalized Co-Polymer Nanofibers Polymers 2016; 8: 177-190.
- [23]. Saraydin D., Solpan D., Işıkver Y., Ekici S., Güven O. Radiation crosslinked poly (acrylamide/2-hydroxypropyl methacrylate/maleic acid) and their usability in the uptake of uranium Journal of Macromolecular Science, Part A 2002; 39: 969-990.
- [24]. Karadağ E., Kundakçı S. Uranyl Ion Uptake Properties of Highly Swollen AAm/SA/GEL/PVA Semi IPNs as Novel Biosorbent Polymer-Plastics Technology and Engineering 2015; 55: 15-24.