



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

**BOR NİTRÜR ESASLI YENİ BİR HİBRİT ADSORBENT: SENTEZ,
KARAKTERİZASYON, YÜZEY ÖZELLİKLERİ VE ADSORPSİYON
KAPASİTESİNİN BELİRLENMESİ**

Proje No: FBA-2022-4033

Bağımsız Araştırma Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. Ali BİLİCİ

ÇOMÜ / Fen Fakültesi / Kimya

Araştırmacılar:

Dr. Öğr. Üyesi Eda GÖKIRMAK SÖĞÜT

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya

Prof. Dr. Özlem SELÇUK ZORER

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya

Prof. Dr. Necla ÇALIŞKAN KILIÇ

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya

Doç. Dr. Erhan BUDAK

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Kimya

Prof. Dr. Selehattin YILMAZ

ÇOMÜ / Fen Fakültesi / Kimya

Öğr. Gör. Deniz EMRE

ÇOMÜ / Fen Fakültesi / Kimya (Dr. Öğrencisi) ve SHMYO (Öğr. Gör.)

Temmuz 2023
ÇANAKKALE

TEŐEKKÖR

FBA-2022-4033 numaralı bu araştırma projesi Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Bu nedenle adı geçen kuruma teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ŞEKİLLER DİZİNİ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	1
3. GEREÇ VE YÖNTEM	3
3.1. Materyal	3
3.2. tBN Sentezi	3
3.3. PIn ve tBN/PIn Nanokompozitinin Hazırlanması	4
3.4. Adsorpsiyon Deneyleri	4
3.5. Sıfır Yük Noktası (<i>Point of zero charge</i> , pH_{PZC}) Tayini	4
4. BULGULAR	5
4.1. tBN, PIn ve tBN/PIn Sentezi ve Karakterizasyonu	5
4.2. Adsorpsiyon Uygulamaları	13
4.2.1. pH Etkisi	13
4.2.2. Temas Süresi Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği	15
4.2.3. İlk Konsantrasyon Etkisi ve Adsorpsiyon Dengesi	17
4.2.4. Sıcaklık Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği	21
4.2.5. Olası Adsorpsiyon Mekanizması	23
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	25
KAYNAKLAR	26

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1. tBN ve tBN/PIn sentezi.	5
Şekil 2. Etanoldeki tBN, PIn ve tBN/PIn dispersiyonlarının UV-vis spektrumları.	6
Şekil 3. tBN, PIn ve tBN/PIn FT-IR spektrumları.	6
Şekil 4. tBN, PIn and tBN/PIn Raman spektrumları.	7
Şekil 5. tBN, PIn and tBN/ PIn XRD spektrumları.	8
Şekil 6. tBN (a, b), PIn (c, d) ve tBN/PIn'nin (e, f) TEM görüntüleri (çubuk sol sütunda 50 nm ve sağ sütunda 100 µm ölçeğidir).	9
Şekil 7. tBN (a), PIn (b) ve tBN/PIn'nin adsorpsiyon sonrası (c, d) SEM görüntüleri.	10
Şekil 8. SEM görüntüsünün seçilen bir alanı için PIn (a), tBN (b) ve tBN/PIn'nin (adsorpsiyondan sonra) (c) EDX sonuçları (çubuk: (a) için 10µm ve (b,c) için 5µm).	11
Şekil 9. Adsorpsiyondan sonra tBN/PIn'nin EDS görüntüleri (bar: 2µm).	12
Şekil 10. pH'ın UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.	14
Şekil 11. tBN/PIn için pH_{PZC} eğrisi.	15
Şekil 12. Adsorbe edilmiş uranil iyonlarının temas zamanına bağlı miktarı (a), PFO (b'deki -▲-), PSO (b'deki -■-) ve IPD (c) $C_0=10$ mg/L'de tBN/PIn üzerinde UO_2^{2+} adsorpsiyonunun kinetik modelleri, pH=5.0-5.5, 25°C, m/V= 0.005 g adsorban/10 mL çözelti.	16
Şekil 13. Solüsyon konsantrasyonunun tBN/PIn üzerindeki UO_2^{2+} adsorpsiyonu ve doğrusal olmayan izoterm grafikleri üzerindeki etkisi.	19
Şekil 14. UO_2^{2+} iyonlarının tBN/PIn üzerinde adsorpsiyonu için Van't Hoff grafikleri.	22
Şekil 15. tBN/PIn yüzeyine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun olası mekanizması.	24

ÖZET

Bu araştırma projesinde turbostratik bor nitrür (tBN) yüzeyi, kolay bir polimerizasyon tekniği uygulanarak poliindol (PIn) ile modifiye edildi ve bu mezoporöz hibridin uranil adsorpsiyon etkinliği araştırıldı. Yüzey modifikasyonunun başarıyla uygulandığı FT-IR, Raman, XRD, TEM, SEM, EDX, EDS ve BET yüzey alanı ölçümleri ile doğrulandı. Adsorpsiyon performansını ölçmek için çeşitli sıcaklıklar, temas süreleri, pH'lar ve konsantrasyonlarda batch deneyleri gerçekleştirildi. Bu deneysel sonuçlar, eşdeğer regresyon katsayıları sunan Freundlich, Redlich-Peterson ve Langmuir izoterm modelleri kullanılarak değerlendirildi. Langmuir izotermi ile belirlenen nanoadsorbentin (tBN/PIn) maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 315,29 mg/g olarak hesaplandı. Uranil adsorpsiyonunun en iyi uyduğu kinetik modelin pseudo-ikinci derece model olduğu tespit edildi. tBN/PIn nanoadsorbent, son derece düşük UO_2^{2+} konsantrasyon aralığında (4-40 mg/L) ve düşük adsorban kütlelerinde (0,005 g) bile yüksek adsorpsiyon verimliliği sağladı. Araştırma projesinden elde edilen bu sonuçlar, sulu çözeltilerden uranyumun giderilmesi için tBN/PIn'ın iyi alternatif bir adsorban olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Turbostratik bor nitrür, poliindol, uranyum, adsorpsiyon, atık su arıtma

ABSTRACT

Turbostratic boron nitride (tBN) surface was modified with polyindole (PIn) by a facile polymerization technique and the uranyl adsorption efficiency of this mesoporous hybrid was investigated in this research project. The successful surface modification was confirmed by FT-IR, Raman, XRD, TEM, SEM, EDX, EDS mapping and BET surface area techniques. The batch experiments were performed in various temperatures, contact times, pH, and initial solution concentrations to evaluate its adsorption performance. These experimental results were evaluated using Freundlich, Redlich–Peterson, and Langmuir isotherm models, which presented equivalent regression coefficients. Maximum adsorption capacity (q_m) of the nanoadsorbent (tBN/PIn), determined by the Langmuir isotherm, was 315.29 mg/g. Uranyl adsorption kinetics are best explained by the pseudo-second-order kinetic model. tBN/PIn nanoadsorbent provides high adsorption efficiency even at exceptionally low UO_2^{2+} concentration range (4-40 mg/L) and low adsorbent mass (0.005 g). These results obtained from the research project suggest that tBN/PIn is a good alternative adsorbent for removing uranium from aqueous solutions.

Keywords: Turbostratic boron nitride, polyindole, uranium, adsorption, wastewater treatment

1. GİRİŞ

Uranyum radyonüklidleri, yüksek radyoaktiviteleri ve kimyasal toksisiteleri nedeniyle tehlikeli kirleticilerdir [1]. Dünya Sağlık Örgütü, içme suyunda maksimum 30 µg/L toplam uranyum içeriğine izin vermektedir [2]. Daha yüksek miktarlarda uranyum ciddi sağlık sorunlarına ve hatta ölüme neden olabilir [3]. Bu nedenle, uranyum atıklarının yeterince arıtılması gerekir [4]. Bu amaçla uranyumun atık sudan uzaklaştırılması için çeşitli ayırma ve saflaştırma işlemleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada, uranyumun atık sulardan adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması için yüksek performansa sahip olan yeni bir nanokompozit hazırlandı. Hazırlanan nanokompozitin karakterizasyonu yapılarak, adsorpsiyon kinetiği ve verimliliği incelendi.

2. GENEL BİLGİLER

Uranyumun atık sulardan uzaklaştırılması için çöktürme [5], adsorpsiyon [6], biyolojik arıtma [7], iyon değişimi [8] ve diğer çeşitli teknikler [9] kullanılmaktadır. Bunlar arasında adsorpsiyon yüksek seçiciliği, kullanım kolaylığı, uyarlanabilirliği, geri dönüştürülebilirliği ve çevre güvenliği nedeniyle su arıtma için yaygın olarak tercih edilen bir tekniktir [1,6]. Grafen, karbon nanotüpler, aktif karbon, metal organik çerçeveler [10,11], polimerler [12], MXenler [13], ve bunların türevleri dahil olmak üzere çok sayıda organik ve inorganik malzeme, su arıtma araştırmalarında etkili adsorbanlar olarak kullanılmıştır [9,14]. Bu adsorbanlar hem bazı avantajlara hem de dezavantajlara sahiptir [10]. Bu nedenle, bu tür etkili adsorban malzemelerin geliştirilmesine yönelik artan bir ihtiyaç ve ilgi devam etmektedir.

Beyaz grafit olarak da adlandırılan bor nitrür (BN), uranyumun adsorpsiyonu için ilgi çekici bir nanomalzemedir [15]. BN, hegzagonal-BN, kübik-BN, wurtzite-BN, amorf-BN ve turbostratik BN (tBN) gibi çeşitli kristal fazlara sahiptir [16]. İstenen BN yapısı, sentez koşulları ayarlanarak elde edilebilir [16]. tBN, yarı kristal bir yapıya sahiptir ve iki boyutlu altıgen katmanları, rastgele dönüşlerle kısmen paralel konumlarda üst üste istiflenen tabakalardan

oluşur [17]. BN nanomalzemeler, yüksek termal ve mekanik kararlılık, oksidasyon direnci, düşük yoğunluk ve geniş yüzey alanı gibi dikkate değer özelliklere sahiptir [6,14]. Bu özellikler, BN yapılarını hidrojen depolama, koruyucu kaplama ve gaz arıtma uygulamaları için tercih edilen malzemeler haline getirir [6]. BN bazlı malzemeler ayrıca ağır metal, boya ve organik bileşik giderimi için etkili adsorbanlar olarak kullanılır [6].

BN'nin uygulama alanları, yüzey modifikasyonları ile genişletilmiştir [18]. Örneğin amin, amino, hidroksil, akril ve karboksil gibi farklı fonksiyonel parçalar bu amaçlar için BN ana iskeletine bağlanır [19]. BN yüzeyinin işlevselleştirilmesi için bir başka yöntem, nanokompozitlerinin fonksiyonel polimerlerle hazırlanmasıdır. Böyle bir işlevselleştirme işlemi, BN'nin [19,20] uyumluluk ve dağılıbilirlik özelliklerini geliştirir. Bu amaçla polianilin ve poliakrilik asit içeren BN nanokompozitleri hazırlanır. Bu nanomalzemeler, çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması için verimli bir şekilde kullanılmıştır [21,22].

İletken polimerler, hem organik polimerlere hem de metallere ait ilginç fiziksel ve kimyasal özellikler sergiledikleri için araştırmacıların ilgisini çeken malzemelerdir. Çalışmalar özellikle polipirrol, polianilin ve bunların türevleri gibi nitrojen içeren heterosiklik iletken polimerlere odaklanmıştır [23]. PIn, heterosiklik iletken polimerlerin bir üyesidir ve pirrol ve benzen halkalarından oluşan aromatik bir yapıya sahiptir. Polianilin ve polipirole kıyasla özellikle iyi bir termal kararlılığa ve daha yavaş bir hidrolitik bozunma hızına sahiptir. PIn, sensör, elektrokataliz, korozyon önleyici, enerji depolama, süper kapasitör ve fotokataliz uygulamalarında kullanılmıştır [24]. Elektrostatik sayesinde yapısındaki nitrojen atomları ile metal iyonlarını şelatlayabildiği için su arıtımında da kullanılabilir [23]. PIn bazlı malzemeler son zamanlarda adsorban olarak kullanılmıştır [24]. Atık sulardan ağır metal adsorpsiyonu için PIn ve ZnO/MgO nanokompozitleri rapor edilmiştir [25].

Bu araştırma projesinde tBN yüzeyi, basit bir *in-situ* polimerizasyon işlemiyle PIn ile kaplandı. Literatürde bu tür bir BN nanokompozitine rastlanmadı. tBN/PIn su fazından uranil iyonlarının yakalanması için bir adsorban olarak kullanıldı. Maksimum adsorpsiyon elde etmek için

adsorpsiyon kapasitesini etkileyen parametreler optimize edildi. tBN/PIn, düşük uranyum konsantrasyonlarında ve düşük adsorban miktarlarında yüksek adsorpsiyon performansı sergiledi.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Üre (%99) ve B₂O₃ (%99,5) sırasıyla Tekim'den ve Carlo Erba'dan satın alındı. İndol monomeri (In) (≥%99) ve UO₂(CH₃COO)₂·2H₂O (uranil asetat) sırasıyla TCI ve Merck Co.'dan (Almanya) temin edildi. Adsorpsiyon çalışmalarında WTW pH metre (Series 720, Almanya) ve ultraviyole spektrofotometre (UV-Vis, Mecasys Optizen POP, Kore) kullanıldı. Malzemelerin karakterizasyonu, Fourier dönüşümlü kızılötesi (Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR), Raman (Witec Alpha 300RA) ve UV-Vis (PerkinElmer Win Lab-25) spektrometreleri aracılığıyla gerçekleştirildi. XRD testleri bir difraktometre (Bruker AXS) kullanılarak gerçekleştirildi. TEM analizleri, bir Tecnai G2 Spirit Biotwin cihazı ile gerçekleştirildi. Her numune ultrasonik banyoda 2 cm³ metanol içinde disperse edildi ve bakır grid üzerinde birkaç damla ilave edildi ve analiz öncesinde kurutuldu. Taramalı elektron mikroskobu analizleri (SEM) için bir Zeiss Sigma 300 cihazı kullanıldı. Testlerden önce numuneler metanol (yaklaşık 1 mg numune/1.5 mL çözücü) içinde disperse edildi. BET analizi için BET Micrometrics 3 Flex model cihaz kullanıldı. Gaz giderme 200°C'de 5 saat süreyle yapıldı.

3.2. tBN Sentezi

Literatürdeki yöntemle tBN sentezlendi [26]. Sentez için 2 g bor oksit ve 4 g üre karıştırılarak havanda ince öğütüldü. Daha sonra bu toz karışım etüvde 220°C'de 2 saat ısıtıldı. Başlangıç malzemesi porselen krozede 900°C'de 2 saat ısıtıldı. Elde edilen ürün sırayla %10 HCl ve ardından etanol ile yıkandı, daha sonra 100°C etüvde kurutuldu.

3.3. PIn ve tBN/PIn Nanokompozitinin Hazırlanması

PIn/tBN'nin sentezi, tBN varlığında indol monomerinin (In) kimyasal oksidasyonu ile gerçekleştirildi [20]. Bunun için tBN dispersiyonu (320 mg/100 mL su) ve In çözeltisi (80 mg/20 mL metanol) 20 dakika ultrasonikasyona tabi tutuldu ve ardından karıştırıldı. Bu dispersiyon 5°C'nin altına soğutuldu ve üzerine amonyum persülfatın sudaki çözeltisi (200 mg/1 mL su) eklenip 6 saat karıştırıldı. Santrifüj işleminden sonra dört kez su ve metanol ile yıkandı. PIn sentezi, tBN kullanılmadan aynı koşullar altında gerçekleştirildi.

3.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Temas süreleri (2-90 dakika), pH (2.0-8.0), çözelti konsantrasyonları (4-40 mg/L) ve sıcaklıklar (297-336 K) gibi fiziksel parametrelerin tBN/PIn'ın adsorpsiyon performansı üzerindeki etkilerini incelemek için *batch* yöntemi kullanıldı. pH ayarlamaları CH₃COOH ve NaOH çözeltileri kullanılarak sağlandı. Deneyler, 0.005 g adsorban ve 100 mg/L uranil asetat standartından seyreltilen çözeltiler kullanılarak gerçekleştirildi. Adsorpsiyondan sonra nihai uranil konsantrasyonunu belirlemek için arsenazo-III kompleks yöntemi kullanıldı. Balon jojede 1 mL UO₂²⁺ çözeltisi kloroasetik asit/sodyum asetat tampon solüsyonu ve arsenazo-III reaktifi ile karıştırıldıktan sonra 25 mL distile su ile seyreltildi. 650 nm'deki absorbans kaydedildi [27,28]. Denge durumunda adsorbe edilen uranil miktarı Denklem (1) ile belirlendi.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (1)$$

Denklem (1)'deki q_e dengede adsorbe edilen uranil miktarıdır (mg/g). C_0 ve C_e sırasıyla başlangıç ve denge için uranil iyon konsantrasyonlarıdır (mg/L). V , ilk çözelti hacmidir (L) ve m adsorban kütlesidir (g).

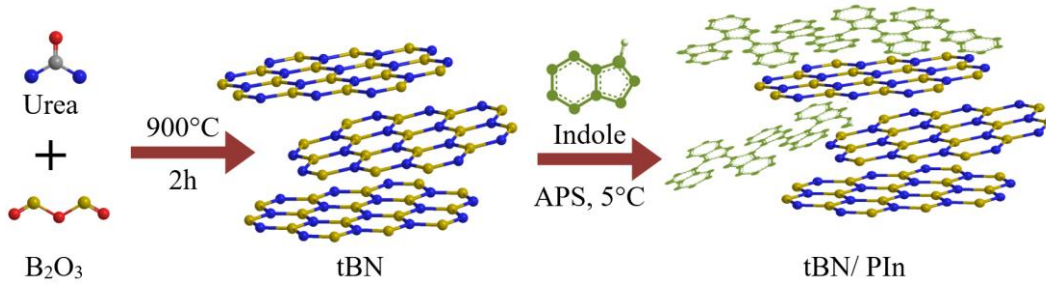
3.5. Sıfır Yük Noktası (*Point of zero charge*, pH_{PZC}) Tayini

pH_{PZC} değerleri drift yöntemi [29,30] kullanılarak belirlendi. Bunun için 0,01 M NaCl (pH 2-10) içerisine 0,05 g adsorban ilave edildi. 24 saat karıştırıldıktan sonra pH ölçüldü ve başlangıç pH'ına karşı grafiği çizildi.

4. BULGULAR

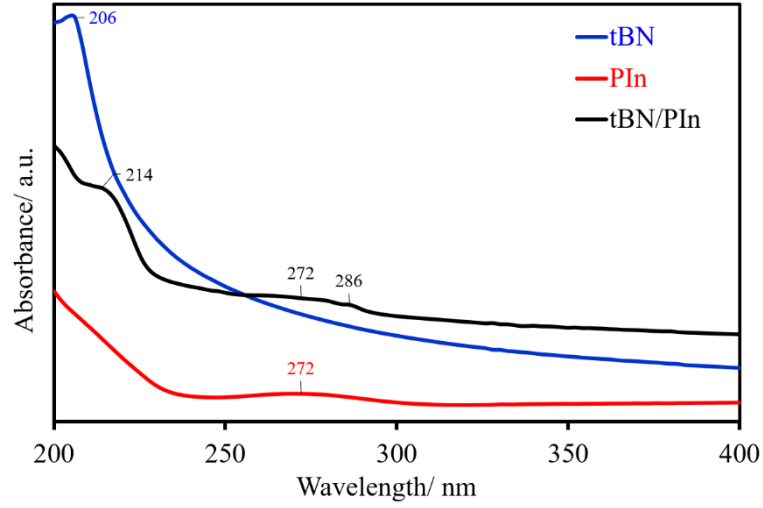
4.1. tBN, PIn ve tBN/PIn Sentezi ve Karakterizasyonu

tBN/PIn nanokompoziti *O'Connor* ve oksidatif polimerizasyon yöntemleriyle sentezlendi [26]. tBN sentezi için üre ve B_2O_3 $900^\circ C$ 'de 2 saat kalsine edilmesiyle beyaz renkli bir tortu elde edildi. tBN/PIn, APS varlığında tBN-PIn dispersiyonunun kimyasal oksidatif polimerizasyonu ile hazırlandı. Kahverengi renkli ürün çöktü. Şekil 1, tBN'nin PIn ile fonksiyonelizasyonunu şematik olarak göstermektedir.



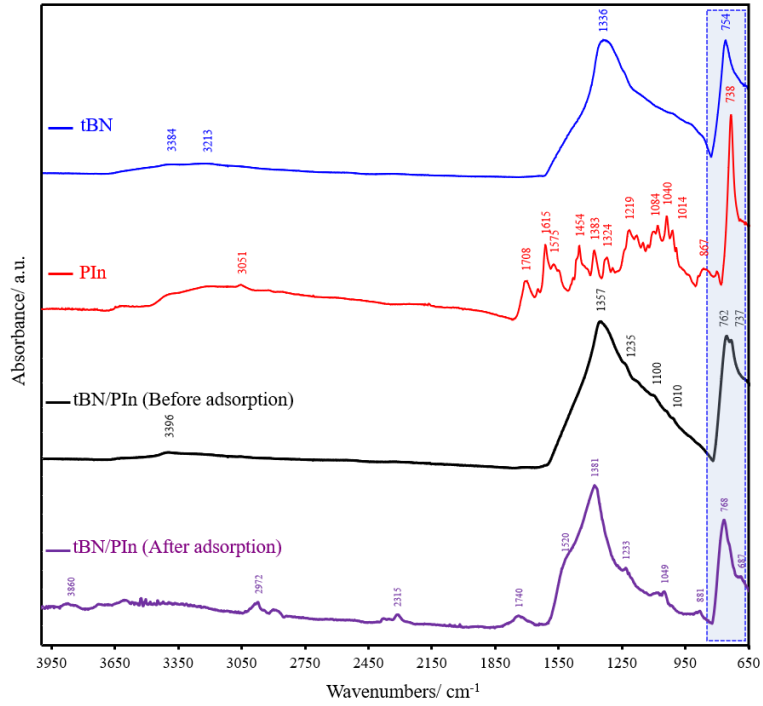
Şekil 1. tBN ve tBN/PIn sentezi.

PIn, tBN ve tBN/PIn sentezi UV (Şekil 2) ile doğrulandı ve elde edilen sonuçların literatür ile iyi bir şekilde eşleştiği görüldü. PIn, $\pi-\pi^*$ geçişine [31] bağlı olarak 272 nm'de bir absorpsiyon piki gösterdi. tBN, 206 nm'de absorpsiyon maksimumu ve 800 nm'ye kadar uzanan bir absorpsiyon bandı ile karakterize edildi [32]. tBN/PIn için 214, 272 ve 286 nm'de absorpsiyonlar gözlemlendi. Absorpsiyon maksimumları, PIn ve tBN bileşenleri arasındaki arayüzey etkileşiminin bir sonucu olarak kompozit oluşumundan sonra daha yüksek dalga boylarına kaydı [33].



Şekil 2. Etanoldeki tBN, PIn ve tBN/PIn dispersiyonlarının UV-vis spektrumları.

tBN, PIn ve tBN/PIn hibritinin FT-IR spektrumları Şekil 2'de verilmiştir.

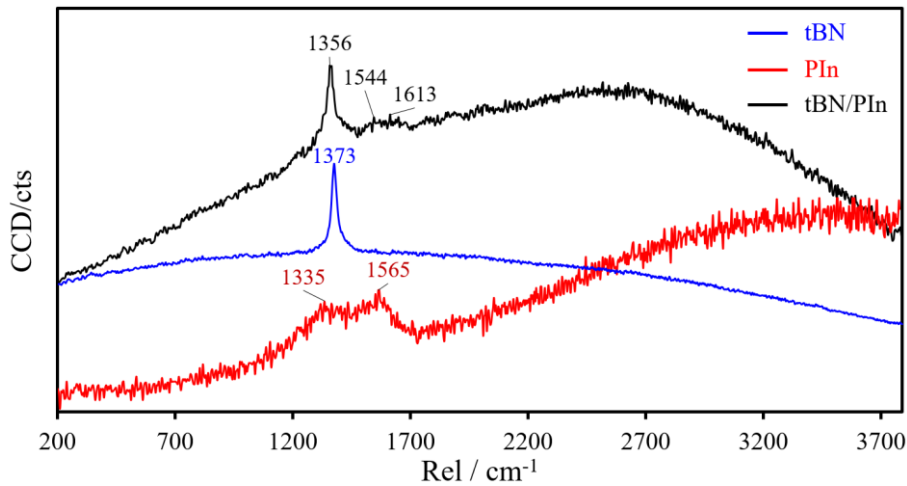


Şekil 3. tBN, PIn ve tBN/PIn FT-IR spektrumları.

tBN, 1336 cm^{-1} 'de (B-N gerilme titreşimleri) ve 754 cm^{-1} 'de (B-N-B bükülme titreşimleri) iki karakteristik pik sergiler [34]. PIn'in IR spektrumunda şu pikler gözlemlendi: 3420, 1708, 1615, 1575, 1454, 1383, 1084, 1040 ve 738 cm^{-1} . 3420, 1615 ve 738 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla N-H gerilmesi, N-H ve benzen halkası deformasyonları nedeniyle gözlemlendi [35]. 1454 ve 1575

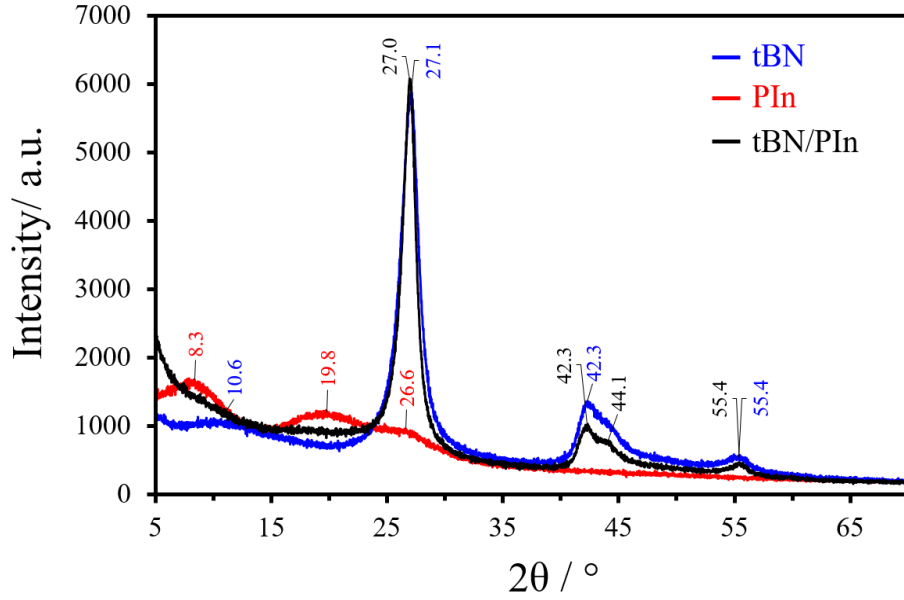
cm^{-1} 'deki pikler, PIn benzen halkalarındaki C-C bağlarının gerilme titreşimlerine aittir [36]. 1380 cm^{-1} 'deki zirve, C-N titreşim bağlarına karşılık gelir. 1708 cm^{-1} civarındaki pik, pirol halkasının (N-C=O) [35] karbonil gerilme titreşimlerine aittir. tBN bantlarının absorpsiyon yoğunlukları ve pozisyonları, PIn ve tBN matrisi arasındaki etkileşim nedeniyle oksidasyon işleminden sonra değişir. B-N germe (1336 cm^{-1}) ve B-N-B (754 cm^{-1}) eğilme titreşimleri sırasıyla 1357 ve 762 cm^{-1} 'e kaymıştır. FT-IR absorpsiyon piklerindeki bu kaymalar, PIn ve tBN [34] arasındaki ikincil etkileşimlerin sonucu olabilir. Bu benzer spektral bulgular, polipirol ile BN'nin bileşimi için de rapor edilmiştir [20].

tBN, PIn ve tBN/PIn Raman spektrumları Şekil 4'te verilmiştir. 1373 cm^{-1} 'deki saçılma piki, tBN için karakteristik titreşim bölgesindedir [37,38]. PIn için, 1335 cm^{-1} (C-N gerilme titreşimleri) ve 1565 cm^{-1} (C=N gerilme titreşimleri) merkezli geniş tepe noktaları gözlemlendi. tBN/PIn nanokompoziti, BN bileşenine ait 1356 cm^{-1} 'de büyük bir tepe noktası sergilerken, sırasıyla 1544 ve 1613 cm^{-1} 'de küçük ve zayıf pikler PIn bileşenine aittir. tBN ve PIn bileşenleri arasındaki etkileşim nedeniyle, tBN'nin ana saçılma tepe noktasının oksidatif polimerizasyon işleminden sonra 1356 cm^{-1} 'e kaydı. Bu sonuçlar, tBN yüzeyindeki başarılı indol oksidasyonunu doğruladı.



Şekil 4. tBN, PIn and tBN/PIn Raman spektrumları.

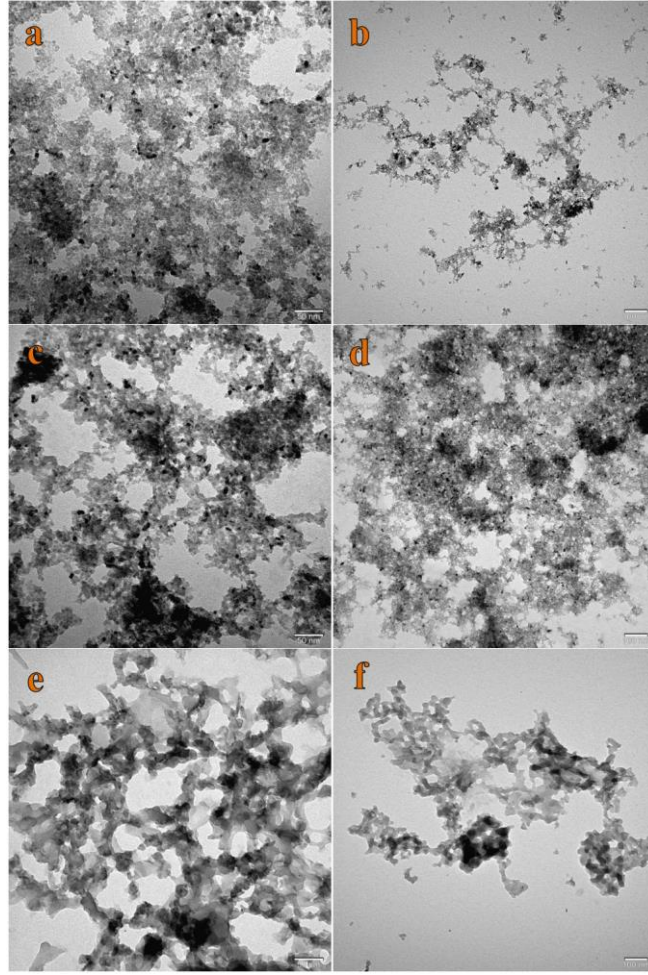
tBN, PIn ve tBN/PIn hibritinin XRD spektrumu Şekil 3'te yer almaktadır.



Şekil 5. tBN, PIn and tBN/ PIn XRD spektrumları.

PIn'nin XRD paterni, 2θ değerinde 8.3, 19.8 ve 26.6° olmak üzere üç geniş tepe ortaya çıkardı. Tahta kırınım tepe noktalarının varlığı, amorf bir polimer yapısının oluşumunu doğrular [39]. 8.3° 2θ değerinde gözlemlenen kırınım tepe noktası, nitrojen atomları ile katkı molekülleri arasındaki mesafeye bağlanır [40]. tBN iki ana kırınım tepe noktası ile karakterize edilir: 23-29° (27.0° merkezli) arasındaki 2θ değerindeki keskin kırınım tepe noktası ve 40-45°deki geniş tepe noktası (42.3° merkezli) Bragg açıları ile uyumludur (002) ve (10X) tBN'nin sırasıyla yansımaları ve tBN yapısının oluşumunu atar [41,42]. tBN'nin PIn ile yüzey modifikasyonundan sonra, $2\theta = 27.0^\circ$ 'de tepe konumunda hafif bir kayma meydana geldi. Ek olarak, tBN'ye karşılık gelen (10X) düzlem tepe yoğunluğunda (merkezli 42.3°) hafif zayıflama gözlemlendi. Bu durum tBN yüzeyinin PIn ile başarıyla kaplandığını gösterir. Nanokompozitin kırınım spektrumu, PIn'nin herhangi bir karakteristik tepe noktasını sergilemedi. Bu, PIn'nin tBN yüzeyinde homojen dağılımına veya düşük miktarına bağlanabilir [43].

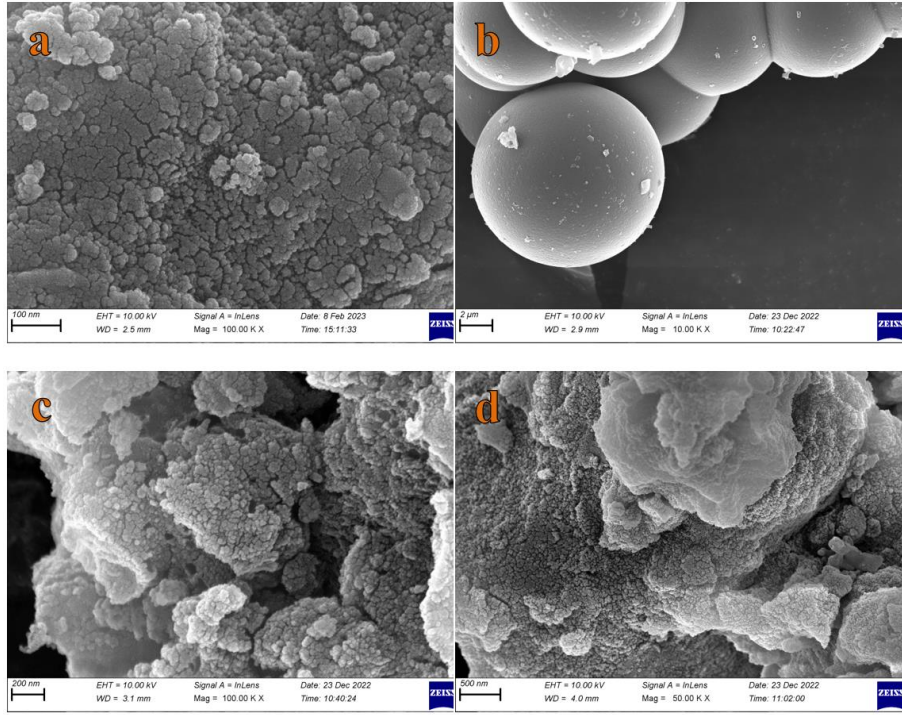
tBN, PIn ve tBN/PIn'nin morfolojik analizleri TEM ve SEM teknikleri ile incelenmiştir. Şekil 6, numunelerin TEM görüntülerine aittir.



Şekil 6. tBN (a, b), PIn (c, d) ve tBN/PIn'nin (e, f) TEM görüntüleri (çubuk sol sütunda 50 nm ve sağ sütunda 100 μ m ölçeğidir).

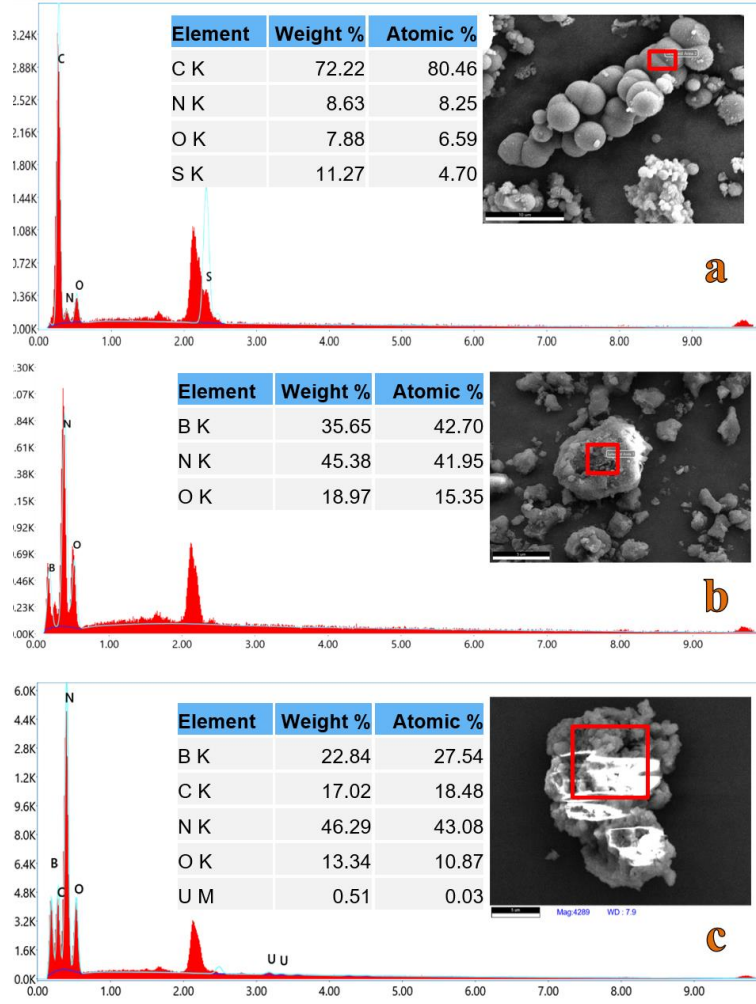
tBN (Şekil 6a ve 6b) kümelenmiş nanoparçacıklardan oluşur. Parçacık popülasyonu neredeyse homojen olup ve nanoparçacık boyutu 7 ile 10 nm arasındadır. PIn'in de benzer bir morfoloji sergilemesi ilginçtir. Şekil 6c ve 6d'de görüldüğü gibi, PIn da kümelenmiş nanoparçacıklardan oluşur. Parçacık boyutları 7 ile 10 nm arasında değişir. Bu görüntüler literatürdeki diğer indol polimerlerinin morfolojisi ile tutarlıdır [44]. Bununla birlikte, Şekil 6e ve 6f'den görüldüğü gibi, hibrit yapı, ağ benzeri daha düzenli bir morfoloji sergiledi. Bu, PIn'nin yerinde polimerizasyon sırasında tBN matrisinde dağıldığı anlamına gelir. tBN-polianilin kompoziti de benzer bir morfoloji sergilemiştir [45].

Şekil 7, numunelerin SEM görüntülerini göstermektedir.



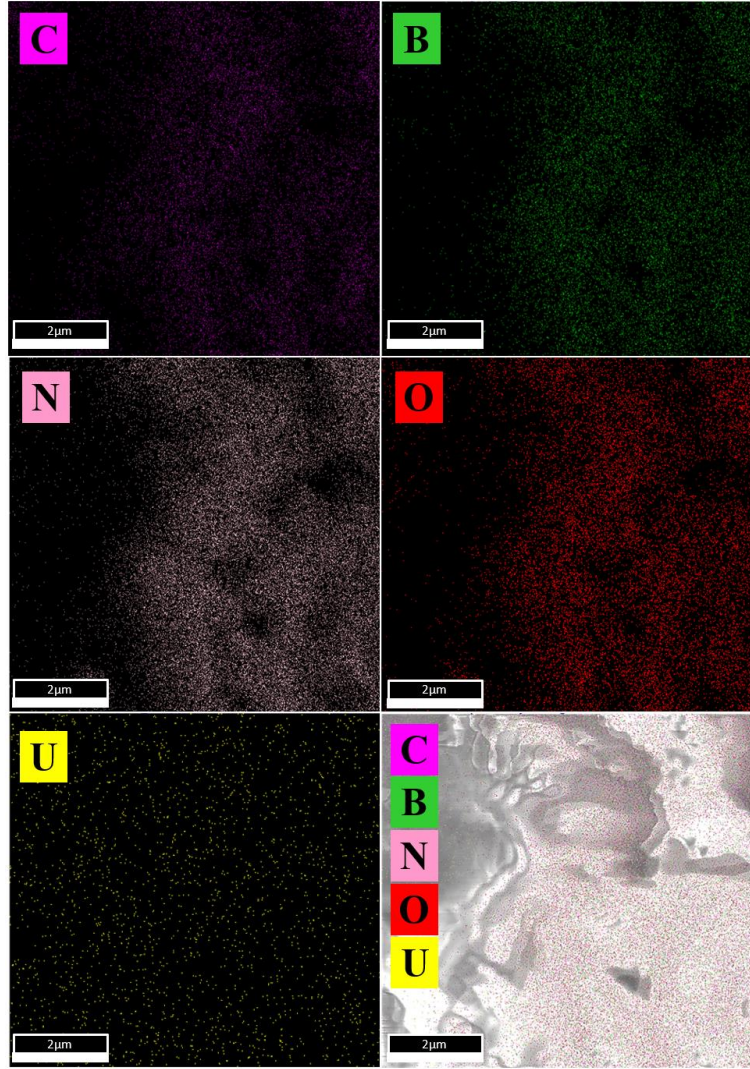
Şekil 7. tBN (a), PIn (b) ve tBN/PIn'nin adsorpsiyon sonrası (c, d) SEM görüntüleri.

tBN'nin SEM görüntüleri (Şekil 7a), sıkıca paketlenmiş ve çeşitli boyutlarda şekilsiz nanoparçacıkların varlığını göstermektedir. Bununla birlikte, PIn'nin şablonsuz sentezi, iyi tanımlanmış mikro küreler sunmuştur (Şekil 7b). Benzer SEM görüntüleri daha önce FeCl₃ [46] ve APS [41] için poliindol sentezini tetikledi. Oksidasyon işleminden sonra morfoloji kısmen değişir. tBN/PIn karnabahar benzeri bir morfoloji sergiledi (Şekil 7c ve 7d). Mikron altı boyutlu, heterojen ve sıkıca paketlenmiş parçacıklar gözlemlendi. Yalnızca SEM ve TEM analizi ile tBN matrisinde PIn varlığını belirlemenin zorluğu nedeniyle, EDX element analizi ve element haritalama teknikleri kullanıldı [34] (Şekil 8 ve 9).



Şekil 8. SEM görüntüsünün seçilen bir alanı için PIn (a), tBN (b) ve tBN/PIn'nin (adsorpsiyondan sonra) (c) EDX sonuçları (çubuk: (a) için 10µm ve (b,c) için 5µm).

EDX analizinde PIn'nin C, N, O ve S element oranları (ortalama ağırlık %'si olarak) sırasıyla 72.22, 8.63, 7.88 ve 11.27 olarak bulundu. tBN için B, O ve N oranları sırasıyla 36.65, 45.38 ve 18.97 bulundu. tBN/PIn (adsorpsiyon işlemi sonrası) için ise B, C, N ve O element oranları sırasıyla 22.84, 17.02, 46.23 ve 13.34 olarak bulundu. C atomlarının varlığı (Şekil 8c), tBN yüzeyinin PIn ile başarılı bir şekilde kaplandığını gösterir. Ek olarak, hibritin yüksek N içeriği (ortalama ağırlık olarak %46.29), adsorban yüzeyinin alkali doğasının bir göstergesi olabilir. Elementlerin t-BN matrisi üzerindeki dağılımı EDS tekniği ile izlendi (Şekil 9).



Şekil 9. Adsorpsiyondan sonra tBN/PIn'nin EDS görüntüleri (bar: 2μm).

Şekil 8 ve 9'da görüldüğü gibi, karbon ve azot elementleri tBN yüzeyinde düzgün bir şekilde dağılmıştır. Bu durum, tBN üzerindeki homojen PIn dağılımını gösterir.

PIn, tBN ve tBN/PIn'nin toplam gözenek hacimleri, ortalama gözenek çapları ve spesifik yüzey alanları, çok noktalı BET analizi ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi ile belirlendi ve Tablo 1'de verildi.

Tablo 1. PIn, tBN ve tBN/PIn'nin yapısal özelliklerinin değişimi.

Yapısal özellikler	PIn	tBN	tBN/PIn
--------------------	-----	-----	---------

Çoklu BET Yüzey Alanı (m^2/g)	2.867	156.221	78.783
Toplam por hacmi (cm^3/g)	0.0047	0.157	0.196
Ortalama por çapı (Å)	32.522	20.06	49.815
BJH Yüzey Alanı (m^2/g)	1.566	83.093	70.078
BJH por çapı (Å)	24.844	15.526	48.096
BJH por hacmi (cm^3/g)	0.005	0.111	0.189

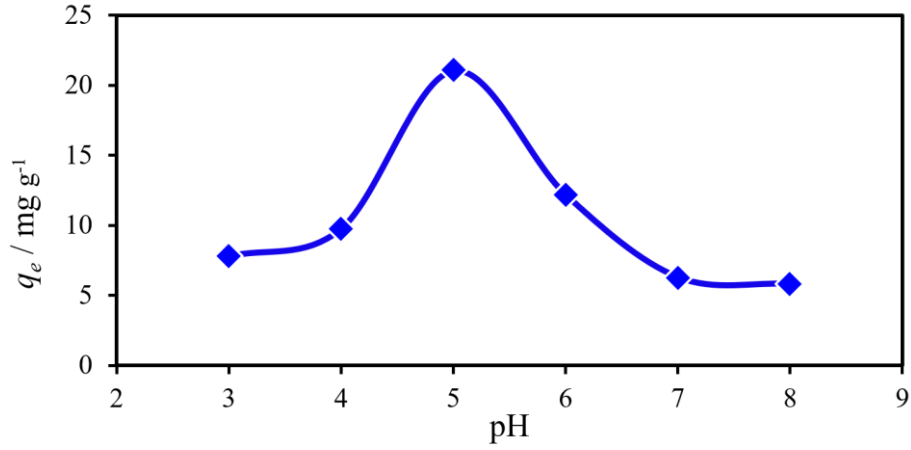
BET analiz verilerine göre hibrit malzemenin yüzey alanında tBN'ye göre azalma gözlenmektedir. Aksine, toplam por hacminde ve ortalama por çapında artış vardır. PIn, tBN ve tBN/PIn'in ortalama por çapları sırasıyla 32.522, 20.06 ve 49.815 Å idi. Aynı oransal değişimler BJH yönteminden elde edilen verilerde de mevcuttur. Bu durum, hibrit yapının por duvar kalınlıklarının azalması ve duvarlarının tahrip olmasından kaynaklanmış olabilir [47].

4.2. Adsorpsiyon Uygulamaları

Adsorpsiyon testlerinde pH, başlangıç uranil konsantrasyonu, adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın uranil iyonu adsorpsiyon performansı üzerindeki etkileri kesikli yöntem kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon testleri boyunca karıştırma hızı 720 rpm, adsorban miktarı 0,005 g/10 mL uranil solüsyonu olmuştur.

4.2.1. pH Etkisi

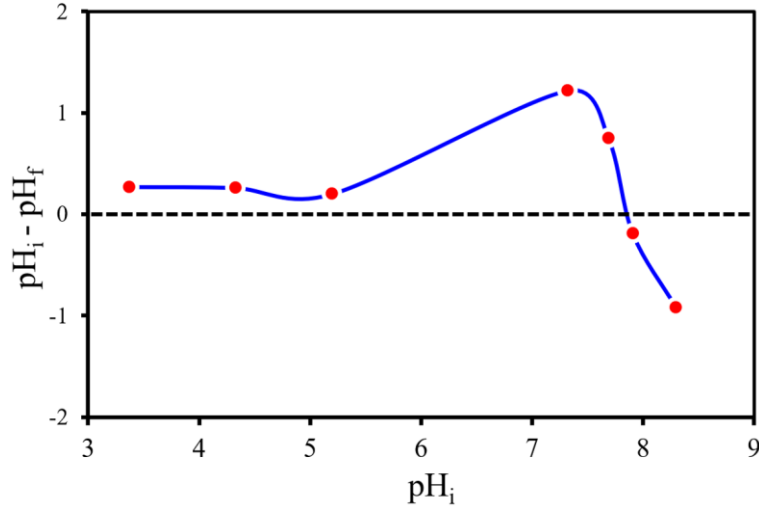
Hem adsorbanın yüzey özellikleri hem de adsorbatın kimyasal özellikleri adsorpsiyon işlemlerini etkiler. Adsorbanın adsorpsiyon performansı ve etkinliği, çözeltinin pH'ından etkilenir. Çünkü pH'daki değişiklikler hem yüzey yükünü hem de bağlanma bölgelerini etkileyebilir [48]. pH değişiminin tBN/PIn üzerine uranil adsorpsiyonunu nasıl etkilediğini belirlemek için çalışmalar 3.0-8.0 aralığındaki pH değerlerinde, 10 mg/L uranil konsantrasyonunda 1 saat temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Dengede (q_e) en yüksek adsorbe uranil miktarına pH 5.0-5.5 aralığında ulaşılmıştır (Şekil 10).



Şekil 10. pH'ın UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.

Uranil iyonları, farklı pH'larda karbonat, sülfat ve nitrat ile kolayca birleşerek kompleksler oluşturma eğilimindedir. Hidronyum iyonları, pH 1.0-4.0 aralığında sulu uranil solüsyonunda adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplara bağlanmada daha aktif rol oynar ve bu durum iki iyon (hidronyum ve uranil iyonları) arasındaki elektrostatik itme nedeniyledir. Bu nedenle, bu aralıkta genellikle düşük adsorpsiyon meydana gelir. Çözelti pH'ını 5'e yükseltmek, elektrostatik itici güçleri zayıflatır ve uranil iyonunun aktif bölgelere bağlanma olasılığını artırır. Deprotonasyon nedeniyle, artan uranil adsorpsiyonuna ve negatif yüklü bir adsorban yüzeyine yol açar [48,49]. Artan pH ile uranil iyonlarının hidrolizi, polimerizasyonu ve kompleksleşme reaksiyonları oluşmaya başlar. pH 7'nin üzerine çıktığında uranil komplekslerinin anyon formları oluşmaya başlar ve adsorpsiyonda önemli bir azalma gözlenir [50].

Şekil 11'de yüzey yükünün sıfır olduğu pH (*pH Point of Zero Charge*, pH_{PZC}) grafiği görülmektedir.

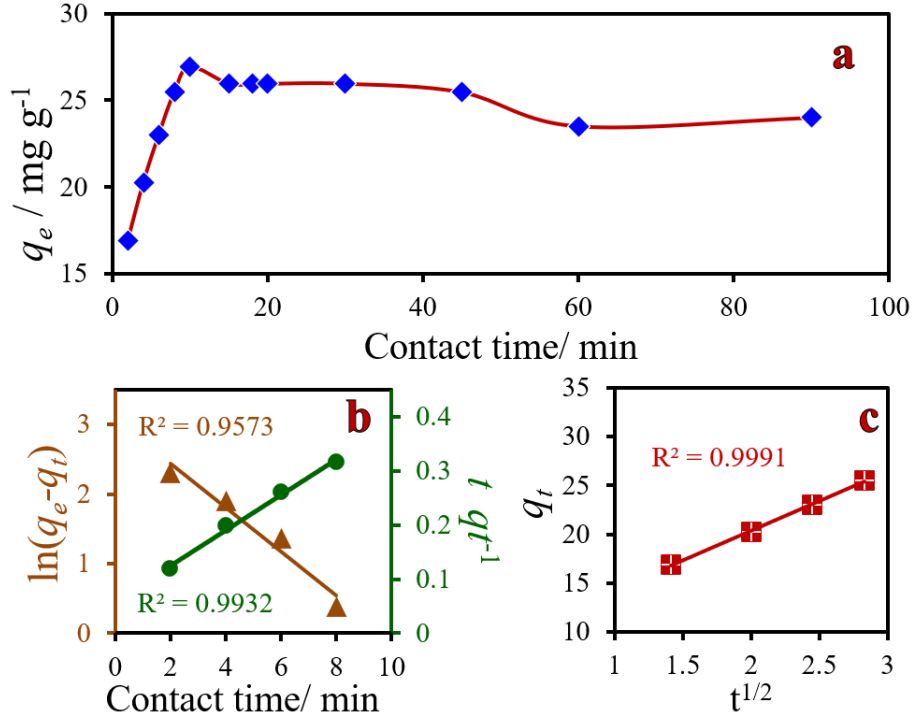


Şekil 11. tBN/PIIn için pH_{PZC} eğrisi.

Şekil 11’de görüldüğü üzere, düşük pH değerlerinde adsorban yüzeyi pozitif, yüksek pH değerinde ise negatif yüklüdür. pH_{PZC} belirlenirken düşük pH için çözeltideki proton ve katyonlar yüzeyde daha fazla adsorbe olurken, pH yükseldikçe adsorbent yüzeyinde deprotonasyon başlar ve hidroksil iyonlarının yüzeyde tutulması artar.

4.2.2. Temas Süresi Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği

2 ve 90 dakika arasındaki temas süresinin adsorpsiyon işlemine etkisi diğer parametreler sabit tutularak incelenmiştir. Adsorpsiyon dengesi 10. dakikada kurulmuş ve en yüksek adsorpsiyon verimi bu sürede elde edilmiştir (Şekil 6).



Şekil 12. Adsorbe edilmiş uranil iyonlarının temas zamanına bağlı miktarı (a), PFO (b'deki - $\blacktriangle$ -), PSO (b'deki - $\blacksquare$ -) ve IPD (c) $C_0=10$ mg/L'de tBN/PIn üzerinde UO_2^{2+} adsorpsiyonunun kinetik modelleri, pH=5.0-5.5, 25°C, m/V= 0.005 g adsorban/10 mL çözelti.

Uranil adsorpsiyon kinetiğini tayin etmek için, çeşitli temas sürelerinde deneysel verilere farklı kinetik modeller (pseudo birinci derece (PFO), pseudo ikinci derece (PSO) ve parçacık içi difüzyon (IPD)) uygulandı. İlgili denklemler (2-4) aşağıda verilmiştir [51–53].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + I \quad (4)$$

Bu denklemlerde, q_t ve q_e sırasıyla bir t süresi ve denge için adsorbe edilen radyonüklid miktarıdır (mg/g). k_1 (1/dk), k_2 (g/mg·min) ve K_{id} (mg/g·min^{1/2}) sırasıyla PFO, PSO ve IPD hız sabitleridir.

Denklemler (2-4) kullanılarak hesaplanan kinetik parametreler Tablo 1'de verilmiştir. Şekil 12 ve Tablo 1'deki veriler, uranil adsorpsiyon kinetiklerinin PSO kinetik modeline uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 1. UO_2^{2+} iyonlarının tBN/PIn üzerine adsorpsiyonunun kinetik parametreleri.

Pseudo birinci derece			Pseudo ikinci derece			İntra-partikül difüzyon		
k_1	q_{e1}	R^2	k_2	q_{e2}	R^2	K_{id}	I	R^2
(1/min)	(mg/g)		(g/mg.min)	(mg/g)		(mg/g.min ^{1/2})		
0.315	21.46	0.957	0.018	30.488	0.993	6.062	8.232	0.999
DeneySEL sonuç			q_{exp} (mg/g)			26.95		

PSO kinetik modeli, düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon olgusunu açıklamak için uygundur [54]. Azizian [55], çözelti konsantrasyonu (C_0) düşük olduğunda adsorpsiyon kinetiğinin PSO kinetiği ile daha iyi açıklanabileceğini ve C_0 değerleri arttıkça adsorpsiyonun PFO kinetiğini takip ettiğini bildirmiştir. Ayrıca IPD modelinde çizilen doğru orijini kesmemektedir. Bu durum adsorpsiyon işleminin kısa sürede gerçekleştiğini gösterir [56].

4.2.3. İlk Konsantrasyon Etkisi ve Adsorpsiyon Dengesi

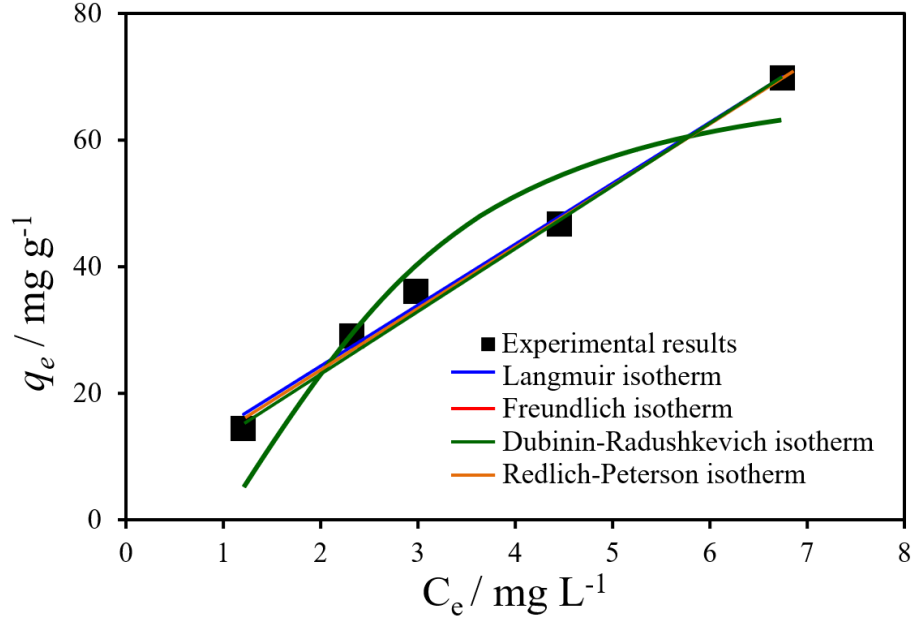
Başlangıç uranil konsantrasyonu, uranil adsorpsiyonunu etkileyen diğer bir parametredir. Bunun için diğer parametreler sabitken (temas süresi: 10 dk, uranil konsantrasyonu: 10 mg/L, sıcaklık: 25°C, adsorbent miktarı: 0,005 g) adsorban konsantrasyonu 4-40 mg/L aralığında çalışılarak deneyler yapıldı. 4 mg/L'den başlayan başlangıç iyon konsantrasyonu 18 mg/L'ye ulaştığında adsorpsiyon dengesi kuruldu ve uranilin tBN/PIn üzerindeki adsorpsiyonu bu konsantrasyonda maksimuma ulaştı.

İlk iyon konsantrasyonu deneylerinden elde edilen veriler, adsorpsiyon dengesini açıklamak için dört farklı izoterm modeline (Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson ve Dubinin-Radushkevich) uygulandı [57–60]. İzotermilerin doğrusal olmayan denklemleri ve hesaplanan izoterm parametreleri Tablo 2'de ve bu izotermier için çizilen grafikler Şekil 7'de verildi.

Tablo 2. tBN-PIn hibrit materyal üzerine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun doğrusal olmayan izoterm denklemleri ve hesaplanan izoterm parametreleri.

*Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}$	$q_{\max}(\text{mg/g})$	R_L	$b(\text{L/mg})$	R^2
	$R_L = \frac{1}{1 + b C_0}$	315.29	0.575	0.041	0.994
**Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$K_f(\text{L/g})$	n		R^2
		13.49	1.167		0.994
***Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$q_m(\text{mg/g})$	$\beta(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E(\text{kJ/mol})$	R^2
	$\varepsilon = RT \ln[1 + (1/C_e)]$				
	$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}}$				
****Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K C_e}{1 + a C_e^\beta}$	$K(\text{L/g})$	$a(\text{L/mg})$	β	R^2
		17.20	0.309	0.413	0.994

*** $q_{\max}$** : maksimum adsorpsiyon kapasitesi, **b** : adsorpsiyon ısısı için sabit, **R_L** : ayırıcılık faktörü;
**** K_f ve n** : Freundlich sabitleri; ***** q_m** : teorik adsorpsiyon kapasitesi, **β** : ortalama adsorpsiyon enerjisine ilişkin aktivite katsayısı, **ε** : Polanyi potansiyeli, **E** : ortalama adsorpsiyon enerjisi;
****** K** : izoterm sabiti (L/g), **a** : izoterm sabiti (L/g), **a** : isotherm constant (L/mg), **β** : Redlich–Peterson izoterminde üs (eksponent)



Şekil 13. Solüsyon konsantrasyonunun tBN/PIn üzerindeki UO_2^{2+} adsorpsiyonu ve doğrusal olmayan izoterm grafikleri üzerindeki etkisi.

Adsorpsiyon dengesini tanımlamak için uygulanan lineer olmayan adsorpsiyon izotermeleri dikkate alındığında, tBN/PIn üzerindeki uranil adsorpsiyon dengesinin hem Langmuir, hem de Freundlich ve dolayısıyla Redlich-Peterson (RP) izotermeleri ile uyumlu olduğu görülmektedir ($R^2=0.994$). RP denklemindeki β değeri 1'e yaklaştıkça izoterm Langmuir denklemine benzer. K değeri yeterince büyük olduğu için izoterm Freundlich denklemine benzer [61]. Langmuir sabiti (b) kullanılarak hesaplanan RL değerinin 0 ile 1 arasında olması ($RL=0,575$) uranil adsorpsiyon işleminin uygun olduğunu göstermektedir. Freundlich sabiti n'nin 1 ile 10 arasında bir değer alması ($n=1,167$) yine uranil iyonları ile tBN/PIn arasındaki adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğini göstermektedir [62–64]. Ancak Freundlich sabitinden (n) hesaplanan ve adsorban ile adsorbat arasındaki yüzey heterojenliğini ifade eden heterojenite faktörü $1/n$ 0,856 olarak bulunmuştur. Yüzeyin daha fazla heterojenliği, $1/n$ 'nin 0'a yakın olmasıyla ifade edilir [64]. Dubinin-Radushkevich denkleminde elde edilen ortalama adsorpsiyon enerji değeri (E), adsorbent-adsorbat etkileşiminin doğası hakkında bilgi verir ($E < 8$ kJ/mol: fiziksel kuvvetler, $8 < E < 16$ kJ/mol: iyon değişimi, $E > 16$ kJ/mol: kimyasal soğurma) [65]. E değerinin 0,658

kJ/mol olarak bulunması, tBN/PIn üzerine uranil adsorpsiyon işleminin zayıf Van der Waals etkileşimleri ve fiziksel soğurma gibi fiziksel kuvvetler tarafından kontrol edildiğini gösterir. Langmuir izoterm denklemlerinden maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 315,29 mg/g olarak hesaplanmıştır ve bu değer uranyum gibi radyoaktif bir kirleticinin sulu ortamdan uzaklaştırılması için dikkat çekicidir. Endüstriyel ve evsel atıklar, tarımsal uygulamalar, nükleer testler, doğal ve yapay radyasyon kaynaklarının katkıları gibi birçok çevresel faaliyet sonucunda içme suyuna karışan uranyumun izin verilebilir değeri yetkililer tarafından 30 µg/L olarak belirlenmiştir [2,66]. Bu nedenle, radyoaktif iyon adsorpsiyon deneylerinde son derece düşük iyon konsantrasyonunda ve düşük adsorban kütlelerinde çalışmak son derece önemlidir. Sulu ortamdan radyoaktif safsızlıkların uzaklaştırılması sonucunda ortamda kalan radyoaktif iyon konsantrasyonu izin verilen değerlerin üzerinde ise, çalışma sonuçları ne kadar iyi olursa olsun canlıların sağlığı için yine de risk oluşturmaktadır. vardır. Bu çalışmanın en can alıcı noktası adsorpsiyon testlerinin çok küçük değerlerde (hem uranil iyon konsantrasyonu hem de adsorban hibrit miktarı) yapılmış olması ve denemeler sonucunda çözeltide kalan radyoaktif kirliliğin oluşturmayacak düzeyde olmasıdır. Bir tehdit. Bu düşük oranlarla karşılaştırıldığında son yıllarda yapılan çalışmalara göre bulunan sonuçlar oldukça etkilidir (Tablo 3). Bununla birlikte tBN'nin tBN/PIn üzerinde uranil adsorpsiyonu için optimum koşullarda adsorpsiyon performansı da çalışılmış ve sulu ortamdan uranil adsorpsiyonunda bu koşullar altında tBN/PIn'in adsorpsiyon etkinliği %98,91 olarak bulunurken, adsorpsiyon etkinliği %98,91 olarak bulunmuştur. tBN adsorbanı %66,88 olarak bulundu. Sonuç olarak, sentezlenen tBN/PIn nanokompozitin radyoaktif uranyum adsorpsiyonunda performansı yüksek bir adsorban olduğu söylenebilir.

Tablo 3. Farklı adsorbanlar tarafından U(VI) giderimi için maksimum adsorpsiyon veriminin karşılaştırılması.

Adsorban	C ₀ (mg/L)	Adsorban miktarı (g)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
Ap-ZnO/PSBN nanokompoziti	70-800	0.1	139.8	[66]
Poly (vinyl alcohol)/ Karbon Nanotube Kompoziti	100-1000	0.03	232.55	[67]
Hidroksiapatit/beyaz kil nanokompozit	119	0.05	570–670	[47]
MXene/grafen oksit nanocompositi	100	0.1	1003.5	[68]
Manyetik modifiye hidroksiapatit	150-300	0.025-0.09	310	[69]
tBN-PIn nanokompoziti	2-40	0.005	315.29	Bu proje

4.2.4. Sıcaklık Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

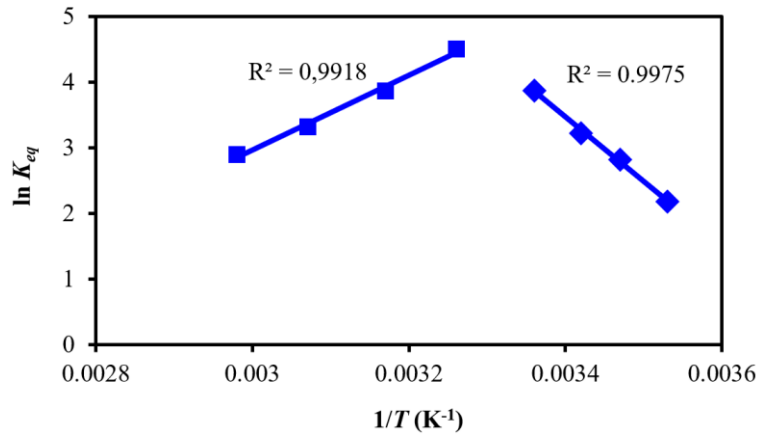
Ayrıca sıcaklığın adsorpsiyon işlemine etkisini belirlemek için 283-338 K aralığında deneyler yapıldı. Adsorpsiyonun düşük sıcaklıkta (283-298 K) endotermik, yüksek sıcaklıkta (307-338 K) ekzotermik olduğunu belirledi. Standart entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimleri aşağıda verilen Van't Hoff denklemi (5) kullanılarak çizilen grafikten ($\ln K_{eq} - 1/T$) elde edildi ve her sıcaklıkta Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri Denklem 6 kullanılarak hesaplandı [67,68].

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

Bu denklemlerde K_{eq} , R ve T sırasıyla termodinamik dağılım katsayısına, gaz sabitine (8.314 J/mol·K) ve sıcaklığa (K) karşılık gelir.

Şekil 14'te verilen grafikten hesaplanan farklı sıcaklık aralıkları için termodinamik parametreler Tablo 4'te sunulmaktadır.



Şekil 14. UO_2^{2+} iyonlarının tBN/PIn üzerinde adsorpsiyonu için Van't Hoff grafikleri.

Tablo 4. Uranil iyonlarının tBN/PIn üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.

Sıcaklık Aralığı	ΔH°	ΔS°	ΔG° (kJ/mol)			
	(kJ/mol)	(kJ/mol.K)	283	288	293	298
283-298 K	81.88	0.307	-5.01	-6.54	-8.07	-9.61
307-338 K	-47.36	-0.117	-11.44	-10.39	-9.22	-8.05

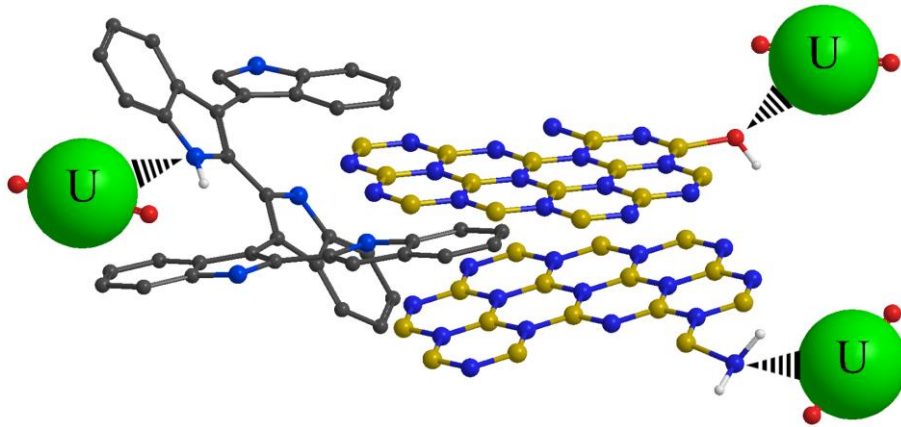
Düşük sıcaklıklarda pozitif bir adsorpsiyon entalpi değeri (ΔH°), tBN/PIn üzerine uranil adsorpsiyonunun endotermik olduğunu gösterirken, yüksek sıcaklıklarda, tBN/PIn üzerine uranil adsorpsiyonu sıcaklıkla azalır ve adsorpsiyon entalpisi negatif bir değer (ekzotermik) alır. Adsorpsiyon işleminin ana itici güçlerinden biri olan adsorpsiyon entalpi değerinin (ΔS°) düşük sıcaklıklarda pozitif olması, tBN/PIn üzerine uranil adsorpsiyonunun bu sıcaklıktaki sıcaklık artışı ile paralellik gösterdiği görülmektedir. Adsorpsiyonun ikinci itici gücü olan adsorpsiyon entropisinin düşük sıcaklıklarda pozitif bir değere sahip olması, tBN/PIn üzerine uranil adsorpsiyonunun kendiliğinden olma eğiliminde olduğunu gösterir. Düşük sıcaklıklardaki uranil adsorpsiyonunun sıcaklık arttıkça daha düşük Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG°) alması da adsorpsiyon işleminin olabileceğinin bir göstergesidir ve adsorpsiyonun kendiliğinden olma eğilimini destekler.

4.2.5. Olası Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorbent yüzeyindeki iyon adsorpsiyon mekanizması, elektrostatik etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri yoluyla zayıf fiziksel adsorpsiyon, Lewis asit-baz etkileşimleri, hidrojen bağları, sterik etkileşim, kompleks oluşumu, iyon değişimi ve kovalent bağ gibi arayüz etkileşimleri ile açıklanabilir [69,70]. İki değerlikli bir katyon olan uranil iyonu (UO_2^{2+}), bir Lewis asidi gibi davranır. Adsorpsiyon mekanizması, güçlü Lewis asit-baz etkileşimlerine,

zayıf Van der Waals'a ve Lewis bazları gibi davranan tBN/PIn yüzeyindeki amin gruplarının (-NH) UO_2^{2+} iyonlarına afinitesinden dolayı hidrojen bağlarına atfedilebilir. Adsorbent yüzeyindeki Stern tabakasının dış küresinde oluşan zayıf elektrostatik etkileşimler, uranil iyonlarının tBN/PIn yüzeyinde tutulma mekanizmasında da rol oynar [71].

Şekil 3, uranil adsorpsiyonundan önce ve sonra tBN/PIn yüzeyinin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Adsorpsiyondan sonra, tBN/PIn'nin (1357 ve 762 cm^{-1}) FT-IR absorpsiyon pikleri kırmızıya kaymıştır. Ayrıca 2300 ile 3860 cm^{-1} ve 880 ile 1750 cm^{-1} aralığında amin ve imin gerilme titreşimleri ile uyumlu yeni absorpsiyon bantları gözlemlendi [3]. SEM-EDX analizleri, yukarıda belirtildiği gibi, adsorpsiyon işleminden sonra tBN/PIn'nin yüksek nitrojen içeriğini de doğrulamıştır. Kesikli deneylerden sonra (pH 5'te), tBN/PIn önemli miktarda serbest amino/imin grupları içerdi, bu nedenle yüzeyi alkalilik gösterdi [3]. Bu gruplar, daha önce açıklandığı gibi elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağları yoluyla uranil iyonları ile koordine olabilir [72]. tBN/PIn yüzeyindeki olası uranil adsorpsiyon mekanizması, Şekil 15'te şematik olarak önerilmektedir.



Şekil 15. tBN/PIn yüzeyine UO_2^{2+} adsorpsiyonunun olası mekanizması.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Araştırma projesi kapsamında yapılan çalışmalarda, oksidatif polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenen tBN/PIn nanokompozit ile çevreyi kirleten radyoaktif uranyumun adsorpsiyonunda elde edilen sonuçlar:

- tBN, PIn ile işlevselleştirildiğinde yüzeyinde Lewis temel grupları arttı.
- Hibridizasyondan sonra, tBN/PIn'nin toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı, tBN ve PIn'ye kıyasla arttı.
- tBN/PIn nanokompozit üzerine uranil adsorpsiyonunun optimum koşulları pH=5.0-5.5, T=307 K, t= 10 dk, C₀=18 mg/L olarak belirlendi.
- Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon dengesinin hem Freundlich, Langmuir hem de Redlich-Peterson izotermi ile doğru bir şekilde açıklanabileceğini göstermektedir (R²=0.994). Langmuir izoterminden tBN/PIn nanokompozitin maksimum uranil adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 315,29 mg/g olarak bulundu.
- Uranil iyonunun tBN/PIn nanokompozit üzerine adsorpsiyon kinetiğinin PSO kinetiği ile daha iyi açıklandığı görüldü.
- Adsorpsiyon termodinamiği için belirlenen termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° ve ΔS°) ile uranilin tBN/PIn üzerine adsorpsiyonunun düşük sıcaklıkta endotermik olduğu, kendiliğinden oluşma eğiliminde olduğu ve sıcaklık arttıkça kendiliğinden oluşma eğiliminin arttığı gözlemlendi.

KAYNAKLAR

- [1] T.P. Gandhi, P.V. Sampath, S.M. Maliyekkal, A critical review of uranium contamination in groundwater: Treatment and sludge disposal, *Science of The Total Environment*. 825 (2022) 153947. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153947>.
- [2] WHO, Management of radioactivity in drinking-water, Geneva, 2018. <https://www.who.int/publications/i/item/9789241513746>.
- [3] L. Li, Y. Zhao, Y. Jin, W. Linghu, C. Chen, A.M. Asiri, H.M. Marwani, G. Sheng, Efficient scavenging of uranium (VI) using porous hexagonal boron nitride by a combined process of surface adsorption and induced precipitation crystallization, *J Radioanal Nucl Chem*. 321 (2019) 1035–1044. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06644-0>.
- [4] IAEA, Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills. International Atomic Energy Agency, Vienna, 2004. https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_1419_web.pdf (accessed January 23, 2023).
- [5] A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat, The precipitation of ammonium uranyl carbonate (AUC): Thermodynamic and kinetic investigations, *Hydrometallurgy*. 85 (2007) 163–171. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2006.08.011>.
- [6] I. Ihsanullah, Boron nitride-based materials for water purification: Progress and outlook, *Chemosphere*. 263 (2021) 127970. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127970>.
- [7] J. Yang, B. Volesky, Biosorption of uranium on *Sargassum* biomass, *Water Res*. 33 (1999) 3357–3363. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00043-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00043-3).
- [8] A.C.Q. Ladeira, C.A. Morais, Uranium recovery from industrial effluent by ion exchange—column experiments, *Miner Eng*. 18 (2005) 1337–1340. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2005.06.012>.

- [9] C. Wang, D. Huang, F. He, T. Jin, B. Huang, J. Xu, Y. Qian, Efficient removal of uranium(VI) from aqueous solutions by triethylenetetramine-functionalized single-walled carbon nanohorns, *ACS Omega*. 5 (2020) 27789–27799. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02715>.
- [10] A. Chakraborty, A. Pal, B.B. Saha, A Critical Review of the Removal of Radionuclides from Wastewater Employing Activated Carbon as an Adsorbent, *Materials*. 15 (2022) 8818. <https://doi.org/10.3390/ma15248818>.
- [11] M. Öztürk, Ö.S. Zorer, M. Gülcan, Synthesis and characterization of UTSA-76 metal organic framework containing Lewis basic sites for the liquid-phase adsorption of UVI, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 609 (2021) 125663. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2020.125663>.
- [12] S. Kushwaha, M. Mane, S. Ravindranathan, A. Das, Polymer Nanorings with Uranium Specific Clefts for Selective Recovery of Uranium from Acidic Effluents via Reductive Adsorption, *ACS Sens*. 5 (2020) 3254–3263. <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01684>.
- [13] Y. Wang, J. Xue, G. Nie, X. Guo, Uranium adsorption on two-dimensional irradiation resistant MXenes from first-principles calculations, *Chem Phys Lett*. 750 (2020) 137444. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2020.137444>.
- [14] Y.G. Park, S.N. Nam, M. Jang, C. Min Park, N. Her, J. Sohn, J. Cho, Y. Yoon, Boron nitride-based nanomaterials as adsorbents in water: A review, *Sep Purif Technol*. 288 (2022) 120637. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.120637>.
- [15] P. Zhang, Y. Chen, Y. Chen, Q. Guo, Y. Liu, Y. Yang, Q. Cao, H. Chong, M. Lin, Functionalized hierarchically porous carbon doped boron nitride for multipurpose and efficient treatment of radioactive sewage, *Science of The Total Environment*. 866 (2023) 161378. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.161378>.

- [16] Y.K. Recepoglu, A.Y. Goren, V. Vatanpour, Y. Yoon, A. Khataee, Boron carbon nitride nanosheets in water and wastewater treatment: A critical review, *Desalination*. 533 (2022) 115782. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2022.115782>.
- [17] J. Thomas, N.E. Weston, T.E. O'Connor, Turbostratic Boron Nitride, Thermal Transformation to Ordered-layer-lattice Boron Nitride, *J Am Chem Soc*. 84 (1962) 4619–4622. <https://doi.org/10.1021/ja00883a001>.
- [18] S. Yu, X. Wang, H. Pang, R. Zhang, W. Song, D. Fu, T. Hayat, X. Wang, Boron nitride-based materials for the removal of pollutants from aqueous solutions: A review, *Chemical Engineering Journal*. 333 (2018) 343–360. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.09.163>.
- [19] E. Czarniewska, L. Mrówczyńska, M. Jędrzejczak-Silicka, P. Nowicki, M. Trukawka, E. Mijowska, Non-cytotoxic hydroxyl-functionalized exfoliated boron nitride nanoflakes impair the immunological function of insect haemocytes in vivo, *Sci Rep*. 9 (2019) 14027. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50097-0>.
- [20] F. Lu, C. Liu, Z. Chen, U. Veerabagu, Z. Chen, M. Liu, L. Hu, H. Xia, L. Cha, W. Zhang, Polypyrrole-functionalized boron nitride nanosheets for high-performance anti-corrosion composite coating, *Surf Coat Technol*. 420 (2021) 127273. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127273>.
- [21] P. Karthikeyan, S.S.D. Elanchezhian, J. Preethi, S. Meenakshi, C.M. Park, Mechanistic performance of polyaniline-substituted hexagonal boron nitride composite as a highly efficient adsorbent for the removal of phosphate, nitrate, and hexavalent chromium ions from an aqueous environment, *Appl Surf Sci*. 511 (2020) 145543. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.145543>.
- [22] M. Lu, Preparation of Poly(acrylic acid)-Boron Nitride Composite as a Highly Efficient Adsorbent for Adsorptive Removal of Heavy Metal Ions, (2021). <https://doi.org/10.1002/slct.202100295>.

- [23] Z. Cai, X. Song, Q. Zhang, T. Zhai, Electrospun polyindole nanofibers as a nano-adsorbent for heavy metal ions adsorption for wastewater treatment, *Fibers and Polymers*. 18 (2017) 502–513. <https://doi.org/10.1007/s12221-017-6988-z>.
- [24] A. Thadathil, H. Pradeep, D. Joshy, Y.A. Ismail, P. Periyat, Polyindole and polypyrrole as a sustainable platform for environmental remediation and sensor applications, *Mater Adv*. 3 (2022) 2990–3022. <https://doi.org/10.1039/d2ma00022a>.
- [25] D. Devadathan, V. Baiju, J.P. Deepa, R. Raveendran, The novel polyindole based ZnO/MgO nanocomposite adsorbent for the removal of heavy metal ions from industrial effluents, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 11 (2020) 666–671. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-6-666-671>.
- [26] T.E. O'Connor, Synthesis of Boron Nitride, *J Am Chem Soc*. 84 (1962) 1753–1754. <https://doi.org/10.1021/ja00868a065>.
- [27] M. Wei, J. Liao, N. Liu, D. Zhang, H. Kang, Y. Yang, Y. Yang, J. Jin, Interaction between uranium and humic acid (I): Adsorption behaviors of U(VI) in soil humic acids, *Nuclear Science and Techniques*. 18 (2007) 287–293. [https://doi.org/10.1016/S1001-8042\(07\)60063-3](https://doi.org/10.1016/S1001-8042(07)60063-3).
- [28] H. Zheng, L. Zhou, Z. Liu, Z. Le, J. Ouyang, G. Huang, H. Shehzad, Functionalization of mesoporous Fe₃O₄@SiO₂ nanospheres for highly efficient U(VI) adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*. 279 (2019) 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.038>.
- [29] M.N. Khan, A. Sarwar, Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents, *Surface Review and Letters*. 14 (2007) 461–469. <https://doi.org/10.1142/S0218625X07009517>.
- [30] G. Newcombe, R. Hayes, M. Drikas, Granular activated carbon: Importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics, *Colloids Surf A*

- Physicochem Eng Asp. 78 (1993) 65–71. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80311-2](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80311-2).
- [31] M. Karegar, · Mohammad, M. Khodaei, M. Mehdi, K.M.A. Ir, Magnetic polyindole-Ag composite for the catalytic reduction and removing of the organic pollutants, *Polymer Bulletin*. 79 (2022) 11431–11460. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-04043-8>.
- [32] B. Singh, G. Kaur, P. Singh, K. Singh, B. Kumar, A. Vij, M. Kumar, R. Bala, R. Meena, A. Singh, A. Thakur, A. Kumar, Nanostructured Boron Nitride With High Water Dispersibility For Boron Neutron Capture Therapy, *Sci Rep*. 6 (2016) 35535. <https://doi.org/10.1038/srep35535>.
- [33] V. Ugraskan, E. Ceran, O. Yazici, Preparation of n-type polyaniline/hexagonal boron nitride composites with a large thermoelectric power factor, *Polymers and Polymer Composites*. 2021 (2019) 1227–1234. <https://doi.org/10.1177/09673911211042504>.
- [34] S. Shahabuddin, R. Khanam, M. Khalid, N.M. Sarih, J.J. Ching, S. Mohamad, R. Saidur, Synthesis of 2D boron nitride doped polyaniline hybrid nanocomposites for photocatalytic degradation of carcinogenic dyes from aqueous solution, *Arabian Journal of Chemistry*. 11 (2018) 1000–1016. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2018.05.004>.
- [35] K. Phasuksom, A. Sirivat, Synthesis of nano-sized polyindole via emulsion polymerization and doping, *Synth Met*. 219 (2016) 142–153. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2016.05.033>.
- [36] A. Thadathil, J. Kavil, G.R. Kovummal, C.P. Jijil, P. Periyat, Facile Synthesis of Polyindole/ $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.5, 1$) Nanocomposites and Their Enhanced Microwave Absorption and Shielding Properties, *ACS Omega*. 7 (2022) 11473–11490. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00824>.
- [37] G. Tang, X. Hou, Y. Wang, Z. Yan, T. Ren, L. Ma, X. Huang, C. Wang, Hexagonal Boron Nitride/Polyaniline Nanocomposites for Anticorrosive Waterborne Epoxy

- Coatings, ACS Appl Nano Mater. 5 (2022) 361–372.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.1c03173>.
- [38] T. Jähnichen, J. Hojak, C. Bläker, C. Pasel, V. Mauer, V. Zittel, R. Denecke, D. Bathen, D. Enke, Synthesis of Turbostratic Boron Nitride: Effect of Urea Decomposition, ACS Omega. 7 (2022) 33375–33384. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04003>.
- [39] P. Chhattise, K. Handore, A. Horne, K. Mohite, S. Dallavalle, S. Dallavalle, V. Chabukswar, Synthesis and characterization of Polyindole and its catalytic performance study as a heterogeneous catalyst, Journal of Chemical Sciences. 128 (2016) 467–475. <https://doi.org/10.1007/s12039-016-1040-1>.
- [40] B. Gupta, D.S. Chauhan, R. Prakash, Controlled morphology of conducting polymers: Formation of nanorods and microspheres of polyindole, Mater Chem Phys. 120 (2010) 625–630. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2009.12.026>.
- [41] S. Alkoy, C. Toy, T. Gönül, A. Tekin, Crystallization behavior and characterization of turbostratic boron nitride, J Eur Ceram Soc. 17 (1997) 1415–1422. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00040-X).
- [42] E. Budak, Ç. Bozkurt, Synthesis of hexagonal boron nitride with the presence of representative metals, Physica B Condens Matter. 405 (2010) 4702–4705. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2010.08.067>.
- [43] C.J. Verma, A.S. Keshari, P. Dubey, R. Prakash, Polyindole modified g-C₃N₄ nanohybrids via in-situ chemical polymerization for its improved electrochemical performance, Vacuum. 177 (2020) 109363. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109363>.
- [44] G. Rajasudha, D. Rajeswari, B. Lavanya, R. Saraswathi, S. Annapoorni, N.C. Mehra, Colloidal dispersions of polyindole, Colloid Polym Sci. 283 (2005) 575–582. <https://doi.org/10.1007/s00396-004-1189-x>.

- [45] S. Ahmad, A. Sultan, W. Raza, M. Muneer, F. Mohammad, Boron nitride based polyaniline nanocomposite: Preparation, property, and application, *J Appl Polym Sci.* 133 (2016). <https://doi.org/10.1002/app.43989>.
- [46] G. Konwar, S. Deka, D. Mahanta, Template free one step synthesis of polyindole microspheres for binder-less electrochemical capacitors, *J Energy Storage.* 62 (2023) 106847. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.106847>.
- [47] E.G. Sogut, D. Emre, A. Bilici, N. Caliskan Kilic, S. Yilmaz, Porous graphitic carbon nitride nanosheets coated with polyfluorene for removal of Malachite green and Methylene blue dyes and Cu (II) ions, *Mater Chem Phys.* 290 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126523>.
- [48] E. Broda, · A Gładysz-Płaska, · E Skwarek, · V V Payentko, Structural properties and adsorption of uranyl ions on the nanocomposite hydroxyapatite/white clay, *Appl Nanosci.* 12 (2022) 1101–1111. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01790-y>.
- [49] A. Gładysz-Płaska, M. Majdan, B. Tarasiuk, D. Sternik, E. Grabias, The use of halloysite functionalized with isothiuronium salts as an organic/inorganic hybrid adsorbent for uranium(VI) ions removal, *J Hazard Mater.* 354 (2018) 133–144. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2018.03.057>.
- [50] Z. Yin, D. Pan, P. Li, P. Liu, H. Wu, W. Wu, Retardation of hexavalent uranium in muscovite environment: a batch study, *Radiochim Acta.* 106 (2018) 559–567. <https://doi.org/10.1515/ract-2017-2888>.
- [51] S.Y. Lagergreen, Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, *Zeitschrift Für Chemie Und Industrie Der Kolloide.* 2 (1907) 15–15. <https://doi.org/10.1007/BF01501332>.
- [52] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry.* 34 (1999) 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).

- [53] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*. 89 (1963) 31–59. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>.
- [54] D. Robati, Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube, *J Nanostructure Chem*. 3 (2013) 55. <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-55>.
- [55] S. Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *J Colloid Interface Sci*. 276 (2004) 47–52. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.03.048>.
- [56] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, R.-S. Juang, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal*. 153 (2009) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.042>.
- [57] H. Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. 57U (1907) 385–470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>.
- [58] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum., *J Am Chem Soc*. 40 (1918) 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [59] O. Redlich, D. L. Peterson, A useful adsorption isotherm, *J Phys Chem*. 63 (1959) 1024–1024. <https://doi.org/10.1021/j150576a611>.
- [60] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, Equation of the characteristic curve of activated charcoal., *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Chemistry Section*. 55 (1947) 331–333.
- [61] F.-C. Wu, B.-L. Liu, K.-T. Wu, R.-L. Tseng, A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes, *Chemical Engineering Journal*. 162 (2010) 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.006>.
- [62] R.E. Treybal, *Mass-Transfer Operations*, McGraw-Hill, New York, 1981.
- [63] G. McKay, H.S. Blair, J.R. Gardner, Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies, *J Appl Polym Sci*. 27 (1982) 3043–3057. <https://doi.org/10.1002/app.1982.070270827>.

- [64] L.R. Bonetto, F. Ferrarini, C. de Marco, J.S. Crespo, R. Guégan, M. Giovanela, Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using a magnetic composite as an adsorbent, *Journal of Water Process Engineering*. 6 (2015) 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.02.006>.
- [65] T.S. Singh, K.K. Pant, Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina, *Sep Purif Technol*. 36 (2004) 139–147. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00209-0](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00209-0).
- [66] EPA, Radionuclides notice of data availability technical support document, Washington, DC, 2000. https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/2009_04_16_radionuclides_regulation_radionuclides_rulemaking_techs_uportdoc.pdf (accessed March 20, 2023).
- [67] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, Eighth Edition, W. H. Freeman and Company, New York, 2006.
- [68] R.E. Dickerson, I. Geis, *Chemistry, matter, and the universe: An integrated approach to general chemistry*, W.A. Benjamin Inc., Menlo Park, California, 1976.
- [69] H. Wei, H. Wang, A. Li, D. Cui, Z. Zhao, L. Chu, X. Wei, L. Wang, D. Pan, J. Fan, Y. Li, J. Zhang, C. Liu, S. Wei, Z. Guo, Multifunctions of Polymer Nanocomposites: Environmental Remediation, Electromagnetic Interference Shielding, And Sensing Applications, *ChemNanoMat*. 6 (2020) 174–184. <https://doi.org/10.1002/cnma.201900588>.
- [70] K.K. Kefeni, B.B. Mamba, T.A.M. Msagati, Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review, *Sep Purif Technol*. 188 (2017) 399–422. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.015>.
- [71] M.A. Brown, G.V. Bossa, S. May, Emergence of a Stern Layer from the Incorporation of Hydration Interactions into the Gouy-Chapman Model of the Electrical Double Layer, *Langmuir*. 31 (2015) 11477–11483. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02389>.

- [72] D. Shao, G. Hou, J. Li, T. Wen, X. Ren, X. Wang, PANI/GO as a super adsorbent for the selective adsorption of uranium(VI), *Chemical Engineering Journal*. 255 (2014) 604–612. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.06.063>.