



Çevre Dostu Manyetik Pektin Nanobiyokompozitleri Kullanarak Toryum(IV) İyonlarının Giderilmesi

Removal of Thorium(IV) Ions Using Environmentally Friendly Magnetic Pectin Nanobiocomposites

Sabriye Yuşan^{1*}, Çağkan Özçivit^{1,2}, İkbal Gözde Kaptanoğlu¹

¹ Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü 35100 Bornova, İzmir, TÜRKİYE

² Slimstock Türkiye PS Plaza, Kozyatağı Mah. Bayar Cad, Gülbahar Sk. No:17/96 Kat:9 Kadıköy, İstanbul, TÜRKİYE

Sorumlu Yazar / Corresponding Author*: sabriye.doyurum@ege.edu.tr

Öz

Bu çalışmada, sucul ortamlardan toryumun uzaklaştırılması için etkili, güvenli, çevre dostu ve toksik olmayan pektin-manyetik (Fe_3O_4) nanobiyokompozitler birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Optimum özelliklere sahip manyetik nanobiyokompozit adsorban ile toryumun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için, pH, toryum konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi gibi ana deneysel parametrelerin etkisi kesikli yöntemlerle incelenmiştir. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermeleri kullanılarak adsorpsiyon modeli belirlenmiş ve ilgili parametreler hesaplanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyonun termodinamik parametreleri olan entalpi, Gibbs serbest enerji değişimi ve entropi hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Pektin, Nanobiyokompozit, Toryum, Adsorpsiyon

Abstract

In this study, effective, safe, environmentally friendly and non-toxic pectin-magnetic (Fe_3O_4) nanobiocomposites were synthesised and characterised by co-precipitation method for the removal of thorium from aquatic environments. The effect of main experimental parameters such as pH, thorium concentration, temperature and contact time on the removal of thorium from aqueous solutions by magnetic nanobiocomposite adsorbent with optimum properties was investigated by batch methods. The adsorption model was determined using Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms and the related parameters were calculated. In addition, the thermodynamic parameters of adsorption such as enthalpy, Gibbs free energy change and entropy were calculated.

Keywords: Pectin, Nanobiocomposite, Thorium, Adsorption

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

With the advancement of nuclear technology, the release of radioactive materials with high radiological, biological and chemical toxicity into the environment in unexpected accidents constitutes a significant source of risk for human health and the environment. After a nuclear power plant accident, the radioactive fallout is dispersed and accumulated in the environment, exposing individuals to significant internal and external contamination. Intrinsically ingested radioactive materials can cause both acute and chronic radiation damage, thus threatening the health of individuals. [1].

The environmental risk of radiological contamination can be safely and effectively reduced by the use of new and effective sorbents. In recent years, research on the design and synthesis of nanocomposites and nanomagnetic composites using non-toxic natural polymers of biological origin and the removal of heavy metals has gained importance. In the process of transition to nuclear technology in our country, the preparation and application of effective, safe, economical, fast, environmentally friendly and non-toxic radionuclide removal and immobilisation

agents to be used in the control of possible nuclear contamination in the future is of great importance. [2-4].

Thorium (Th) is an important natural radioactive element found in higher quantities than uranium, especially among actinides. Human activities such as the recovery of nuclear fuel and the utilisation of thorium-related ores, nuclear weapons and laboratory work can lead to the accumulation of this radionuclide as waste. The toxic property of thorium, even in trace amounts, can lead to acute toxic effects and harmful diseases, making it a public health problem. Therefore, it is important to remove thorium from aqueous solutions. [5,6].

Magnetite iron oxide nanoparticles have long been used as potential components of biomaterials because of their biocompatibility, biodegradability and low toxicity. [7]. However, there are some unavoidable problems with magnetic nanoparticles. In their natural state, metallic nanoparticles are chemically active, have a high oxidation tendency and tend to aggregate together to reduce their energy. To solve these problems, nanoparticles are often coated with polymer, silica or other materials. This prevents agglomeration and oxidation of

magnetic nanoparticles, while at the same time allowing the surfaces of the nanoparticles to be functionalised and thus gain new properties. [9-13].

Various particle stabilisation methods have been reported to increase sorption capacity and prevent agglomeration of nanoparticles. [14,15]. Pectin is among the prominent stabilisers as an effective, economical and environmentally harmless material. Literature studies show that pectin-based magnetic nanoparticles increase physical stability and sorption capacity. In a study conducted by Gong et al. [16], pectin-iron oxide magnetic nanocomposite was used as adsorbent for the removal of Cu(II) ions. Kadam et al. [17] used pectin-stabilised magnetic graphene oxide Prussian blue nanocomposite for the removal of cesium from aqueous solutions. In another study, pectin obtained from citrus fruits and carbon coated magnetic nanocomposite were synthesised and used as adsorbent for the removal of methylene blue [18].

In this study, it is aimed to develop, characterise and investigate the adsorption properties of effective, safe, environmentally friendly and non-toxic pectin-based magnetic-nanobiocomposite materials that can be used for the removal of Th(IV) ions from nuclear waste solutions. Currently, no studies exist concerning this synthesis method and the application of this method to the adsorption of thorium on effective, safe, environmentally friendly, and non-toxic nanobiocomposite. These materials can be rapidly separated from solutions thanks to their magnetic properties and do not harm the environment.

Materials and Methods

In this study, magnetic pectin (pectin Fe₃O₄) nanobiocomposite was prepared by co-precipitation method. In the synthesis process, firstly, the bidistilled water to be used was passed through nitrogen gas for 30 minutes. Then, 35 mL of 3.2% FeCl₃ solution in 0.12 N HCl was prepared and stirred to obtain a homogeneous mixture. Then, 25 mL of 0.5% pectin solution was slowly added and stirred in a magnetic stirrer until a homogeneous mixture was obtained. Afterwards, freshly 25 mL of 0.7% Na₂SO₃ solution was slowly added to the FeCl₃+pectin solution. At this stage the colour of the solution changed from yellow to red. Then, 14 mL of 14% NH₃ solution was slowly added dropwise and the colour of the solution changed to black. The solution was stirred in the magnetic stirrer for another 2 hours. The solution was then washed with bidistilled water until pH neutral, filtered through a membrane under vacuum and the solid sample was freeze-dried.

Batch method was used in adsorption studies. In the experiments, 10 mL of Th(IV) solutions at appropriate concentrations and 0.01 g of adsorbent were subjected to adsorption in a thermostat shaker. Different pH values, interaction times, Th(IV) initial concentrations and temperature values were tested to determine the factors affecting the adsorption efficiency. After adsorption, solid-liquid separation was performed externally with the help of a magnet and the Th(IV) concentrations remaining in the solutions were determined by ICP-OES. All experiments were performed with at least three parallel samples and the averages of the results obtained were used. According to the data obtained, the adsorption efficiency was calculated by the following formula.

$$\text{Adsorption (\%)} = \frac{(C_o - C_e)}{C_e} \times 100$$

where C_i is the initially loaded thorium concentration (mg/L) and C_e is the thorium concentration (mg/L) remaining in the solution after adsorption.

Results and Discussion

In this study, nanobiocomposites with magnetite iron oxide nanoparticles were synthesised using pectin biopolymer to improve adsorbent capacity, metal ion selectivity and ease of separation from the solution. Then, the removal of thorium ions from aqueous solutions with the nanobiocomposite selected according to the optimum synthesis conditions was investigated by batch method.

X-ray diffraction (XRD) method was used to investigate the crystal structures of the synthesised nanobiocomposite. Figure 1a shows Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and 1b shows the XRD spectrum of pectin-Fe₃O₄ nanobiocomposite. The characteristic peaks at 2θ values of 31.92°, 35.76°, 43.32°, 57.34° and 63.08° support the presence of the spinal structure of Fe₃O₄ [19,20]. In the XRD spectrum of the pectin/Fe₃O₄ nanobiocomposite, some peaks disappeared due to the presence of the pectin matrix and possible interaction, and some peaks are wider and less intense. In the light of the data obtained from the XRD spectrum, the crystallite size of the pectin/Fe₃O₄ nanobiocomposite was calculated as 5.76 nm using the Debye-Scherrer equation.

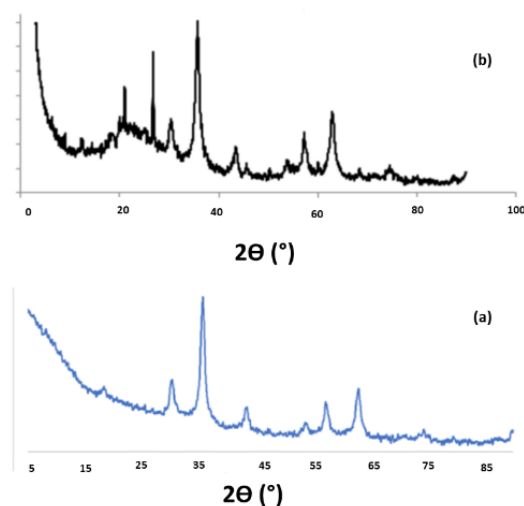


Figure 1. XRD spectrum of Fe₃O₄ (a) and pectin-Fe₃O₄ nanobiocomposite(b).

According to the BET surface area result, other characterisation analyses were performed for the the material with a particle size of 5.76 nm and a surface area of 94.651 m²/g. According to SEM/EDX results, it can be stated that the surface of pectin/Fe₃O₄ nanobiocomposites is porous and rough due to the presence of cross-linked starch in pectin/Fe₃O₄ nanocomposites and Fe₃O₄ nanoparticles are embedded in the pectin matrix.

The SEM analysis of the pectin/Fe₃O₄ nanobiocomposites show that the surface of the pectin/Fe₃O₄ nanocomposite has a porous, rough structure due to the presence of pectin and Fe₃O₄ nanoparticles are embedded in the pectin matrix [21]. The presence of C along with Fe and O in Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX) confirms the binding of pectin to the magnetite structure.

The magnetic property of pectin-Fe₃O₄ nanobiocomposite was characterised by vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature. According to this result, the synthesised

nanobiocomposite shows superparamagnetic properties at room temperature.

Batch method was used in adsorption studies. In the experiments, 10 mL of Th(IV) solutions at appropriate concentrations and 0.01 g of adsorbent were subjected to adsorption in a thermostat shaker. Different pH values, interaction times, Th(IV) initial concentrations and temperature values were tested to determine the factors affecting the adsorption efficiency. It was determined that pH 5, 60 minutes contact time, 100 mg/L Th(IV) initial concentration were the optimum working conditions for magnetic-pectin nanobiocomposite

According to the adsorption isotherms drawn according to the data obtained, Langmuir, Freundlich and D-R model correlation values were calculated as 0.9975, 0.2627 and 0.0771, respectively. According to these values, it was determined that the adsorption process was in accordance with the Langmuir model. According to Langmuir isotherm, the maximum sorption capacity was found to be 166.66 mg/g. The adsorption energy calculated from the D-R isotherm model for the adsorbent was calculated as 4.82 kJ/mol. Since adsorption mechanisms with energy values less than 8 kJ/mol are considered as physical, physical adsorption can be mentioned for this system. According to the data obtained in the studies on adsorption

thermodynamics, it was determined that the adsorption process can be both physical and chemical adsorption for the adsorbent.

Conclusion

In this study, pectin-Fe₃O₄ nanobiocomposite was synthesized for the removal of thorium ions from aqueous solutions and the structure and morphology of the material were characterised by XRD, BET, SEM-EDX, FT-IR and VSM methods. Various adsorption experiments were carried out using the synthesised nanobiocomposite adsorbent and the results obtained were evaluated. In the study, optimum conditions for solution pH, contact time, initial Th(IV) ion concentration and temperature values were determined. According to the data obtained, it was determined that pH 5, 60 minutes contact time, 100 mg/L Th(IV) initial concentration were the optimum working conditions for magnetic-pectin nanobiocomposite and temperature did not affect the adsorption efficiency.

In addition, it was found that the Langmuir, Freundlich and D-R isotherm models were in accordance with the Langmuir model with high correlation coefficient and the adsorption was monolayer. The maximum sorption capacity was calculated as 166.67 mg/g. Thermodynamic studies show that the adsorption process is endothermic and spontaneous.

1. Giriş

Nükleer teknolojinin ilerlemesiyle birlikte, yüksek radyolojik, biyolojik ve kimyasal toksisiteye sahip radyoaktif maddelerin beklenmedik kazalarda çevreye salınması, insan sağlığı ve çevre için önemli bir risk kaynağı oluşturur. Bir nükleer santral kazası sonrasında ortaya çıkan radyoaktif serpininti, çevresel ortamlarda dağılarak birikir, bu da bireyleri önemli ölçüde içsel ve dışsal kontaminasyona maruz bırakır. İçsel olarak alınan radyoaktif maddeler, hem akut hem de kronik radyasyon zararına neden olabilir, böylece bireylerin sağlığını tehdit edebilir. [1].

Radyolojik kontaminasyonun çevresel riski, yeni ve etkili sorbentlerin kullanımıyla güvenli ve etkili bir şekilde azaltılabilir. Son yıllarda, biyolojik kökenli, toksik olmayan doğal polimerlerin kullanıldığı nanokompozitlerin ve nanomanyetik kompozitlerin tasarlanması, sentezlenmesi ve ağır metallerin giderilmesindeki araştırmalar önem kazanmıştır. Ülkemizde nükleer teknolojiye geçiş sürecinde, gelecekte olası nükleer kontaminasyonların kontrolünde kullanılmak üzere etkili, güvenli, ekonomik, hızlı, çevre dostu ve toksik olmayan radyonüklit giderme ve immobilizasyon ajanlarının hazırlanması ve uygulanması büyük önem taşımaktadır. [2-4].

Toryum (Th), özellikle aktinitler arasında uranyumdan daha yüksek miktarlarda bulunan önemli bir doğal radyoaktif elementtir. Nükleer yakıtın geri kazanımı ve toryumla ilişkili cevherlerin kullanılması gibi insan faaliyetleri, nükleer silahlar ve laboratuvar çalışmaları, bu radyonüklidin atık olarak birikmesine neden olabilir. Toryumun toksik özelliği, eser miktarda olsa bile akut toksik etkilere ve zararlı hastalıklara yol açabilir, bu da bir halk sağlığı sorunu haline gelir. Bu yüzden, toryumun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması önemlidir. [5,6].

Manyetik demir oksit nanoparçacıkları, biyomateryallerin potansiyel bileşenleri olarak uzun süredir kullanılmaktadır çünkü biyoyuymululukları, biyobozunabilirlikleri ve düşük toksisiteleri vardır. [7].

Bunun yanı sıra, küçük partikül boyutu, geniş özgül yüzey alanı ve yüksek sorpsiyon kapasitesi sayesinde manyetik nanopartiküller, kirlenmiş toprak ve sular içerisindeki ağır

metallerin sorpsiyonunda büyük bir potansiyele sahiptir [8]. Ancak, manyetik nanopartiküllerle ilgili bazı kaçınılmaz sorunlar vardır. Doğal hallerinde, metalik nanoparçacıklar kimyasal olarak aktiftir, yüksek bir oksidasyon eğilimine sahiptir ve enerjilerini azaltmak için bir araya gelme eğilimindedirler. Bu sorunları çözmek için, nanopartiküller genellikle polimer, silika veya diğer materyallerle kaplanır. Bu, manyetik nanopartiküllerin topaklanmasını ve oksidasyonunu önlerken aynı zamanda nanopartiküllerin yüzeylerinin fonksiyonlandırılmasına olanak tanır ve böylece yeni özellikler kazanmasını sağlar. [9-13].

Sorpsiyon kapasitesini artırmak ve nanopartiküllerin topaklanmasını önlemek için çeşitli partikül stabilizasyon yöntemleri rapor edilmiştir. [14,15]. Pektin, etkili, ekonomik ve çevreye zararsız bir materyal olarak öne çıkan stabilizatörler arasındadır. Yapılan literatür çalışmaları, pektin bazlı manyetik nanopartiküllerin fiziksel stabiliteyi artırdığını ve sorpsiyon kapasitesini artırdığını göstermektedir. Gong ve ark. [16] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, pektin-demir oksit manyetik nanokompoziti Cu(II) iyonlarının giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır. Kadam ve ark. [17] pektin ile stabilize edilmiş manyetik grafen oksit Prusya mavisini nanokompozitini sulu çözeltilerden sezyum giderimi için kullanmışlardır. Bir diğer çalışmada turuncgillerden elde edilen pektin ile karbon kaplı manyetik nanokompozit sentezlenmiş ve metilen mavisinin giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır [18].

Bu çalışmada, nükleer atık çözeltilerinden Th(IV) iyonlarının giderimi için kullanılacak etkili, güvenli, çevre dostu ve toksisitesi olmayan pektin tabanlı manyetik-nanobiyokompozit malzemelerin geliştirilmesi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Bu malzemeler, manyetik özellikleri sayesinde çözeltilerden hızlı bir şekilde ayrılabilir ve çevreye zarar vermemektedir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, manyetik pektin (pektin Fe₃O₄) nanobiyokompoziti birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır.

Sentez sürecinde, öncelikle kullanılacak bidistile su, 30 dakika boyunca azot gazıyla geçirilmiştir.

Ardından, 35 mL %3,2'lik FeCl₃ çözeltisi, 0,12 N HCl içinde hazırlanmış ve buna karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Daha sonra, üzerine 25 mL %0,5 konsantrasyondaki pektin çözeltisi yavaşça eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Sonrasında, taze olarak hazırlanmış 25 mL %0,7'lik Na₂SO₃ çözeltisi, FeCl₃+pektin çözeltisine yavaşça eklenmiştir. Bu aşamada çözeltinin rengi sarıdan kırmızıya dönmüştür. Daha sonra, 14 mL %14'lük NH₃ çözeltisi yavaşça damla damla eklenmiş ve çözeltinin rengi siyaha dönmüştür. Çözelti, 2 saat daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra, pH nötr oluncaya kadar bidistile su ile yıkanmış, vakum altında membranla süzülüş ve katı örnek freeze-dryer ile kurutulmuştur.

2.1. Th(IV) Alım Denemeleri Bulgular ve Tartışma

Adsorpsiyon çalışmalarında kesikli (batch) yöntemi kullanılmıştır. Denemelerde uygun derişimlerde 10 mL Th(IV) çözeltileri ve 0,01 g adsorban kullanılarak termostatlı çalkalayıcıda adsorpsiyona işleme tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon verimini etkileyen faktörlerin belirlenmesi için farklı pH değerleri, etkileşim süreleri, Th(IV) başlangıç konsantrasyonları ve sıcaklık değerleri denenmiştir. Adsorpsiyon sonrasında katı-sıvı ayrımı, dışsal olarak mıknatıs yardımıyla yapılmış ve çözeltilerde kalan Th(IV) konsantrasyonları ICP-OES cihazı ile tayin edilmiştir. Tüm denemeler en az üç paralel numune ile yapılmış ve elde edilen sonuçların ortalamaları kullanılmıştır. Elde edilen verilere göre adsorpsiyon verimi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon Verimi} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

burada, C_i başlangıçta yüklenen toryum konsantrasyonunu (mg/L), C_e adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan toryum konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir.

3. Bulgular

3.1. Pektin- Fe₃O₄ Nanobiyokompozitinin Karakterizasyonu

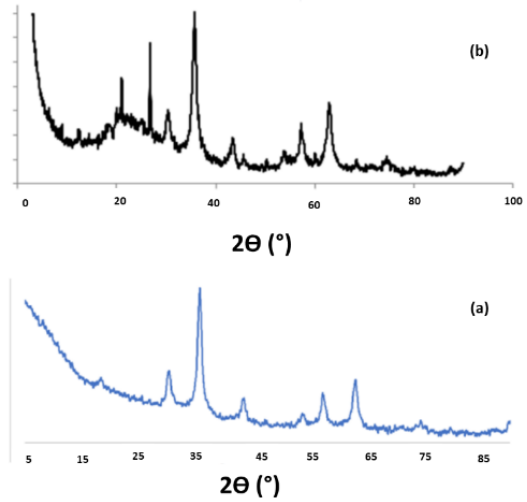
Sentezlenen nanobiyokompozitin kristal yapılarını araştırmak için X-ışını kırınım (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Şekil 1a'da Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıkları ve 1b'de pektin-Fe₃O₄ nanobiyokompozitinin XRD spektrumu gösterilmektedir. 2θ değerleri 31,92°, 35,76°, 43,32°, 57,34° ve 63,08°'de karakteristik tepe noktaları Fe₃O₄'ün spinal yapısının varlığını desteklemektedir [19,20]. Pektin-Fe₃O₄ nanobiyokompozitinin XRD spektrumunda, pektin matrisinin varlığı ve olası etkileşim nedeniyle bazı pikler kaybolmuş ve bazıları daha geniş ve daha az

şiddette görülmektedir. XRD spektrumundan elde edilen veriler ışığında aşağıda verilen Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak Pektin-Fe₃O₄ nanobiyokompozitinin kristalit boyutu 5.76 nm olarak hesaplanmıştır.

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

burada, L kristalit boyutu (nm), λ kullanılan X-ışınının dalga boyu (1,5405 Å), β yarı şiddet genişliği ve θ, X ışınlarının kristalde oluşturduğu kırınım açısıdır.

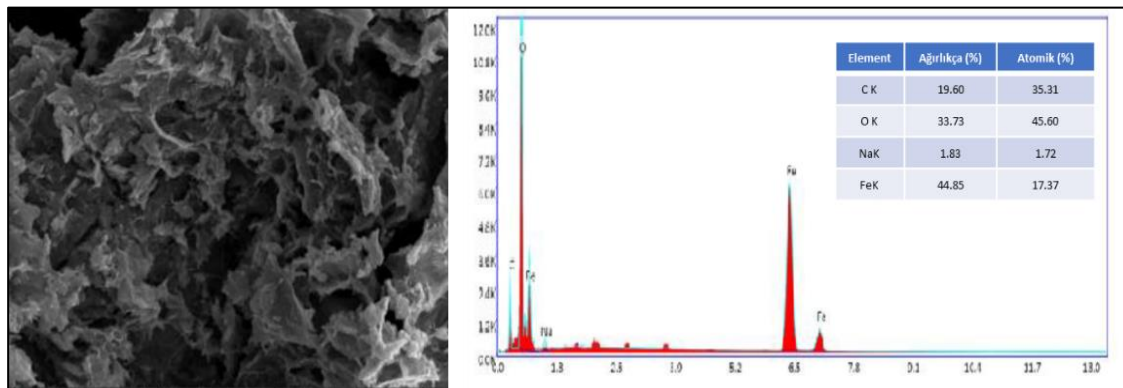
Nanobiyokompozit malzemelerin adsorpsiyon veriminde önemli etkenlerden olan yüzey alanı ve gözenek yapılarının tespiti için Brunauer, Emmet ve Teller (BET) analizi gerçekleştirilmiştir. Pektin-Fe₃O₄ nanobiyokompozitinin yüzey alanı 94,65 m²/g, por hacmi 0,15 cm³/g ve por boyutu 65,40 Å olarak bulunmuştur.



Şekil 1. Fe₃O₄ (a) ve pektin-Fe₃O₄ nanobiyokompozitinin (b) XRD spektrumu.

Figure 1. XRD spectrum of Fe₃O₄ (a) and pektin-Fe₃O₄ nanobiocomposite(b).

Pektin-Fe₃O₄ nanobiyokompozitinin morfolojik karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 2'de yer alan Pektin/Fe₃O₄ nanobiyokompozitlerinin SEM görüntülerinden pektin-Fe₃O₄ nanokompozitinin yüzeyinin, pektin varlığından dolayı gözenekli, pürüzlü yapıda olduğu ve Fe₃O₄ nanoparçacıklarının pektin matrisine gömülü olduğu görülmektedir [21]. Enerji Dağıtıcı X-ışını Analizinde (EDX) Fe ve O ile birlikte C'nin varlığı, pektinin manyetik yapıya bağlandığını doğrulanmaktadır (Şekil 2).

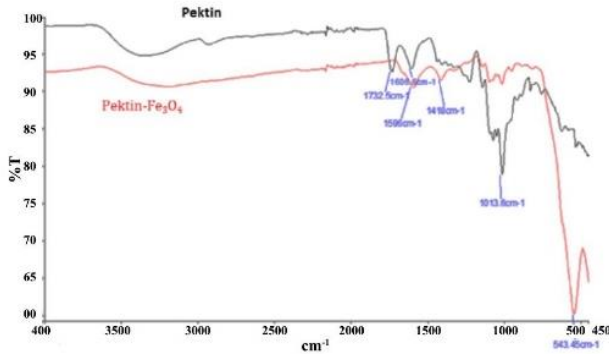


Şekil 2. Pektin-Fe₃O₄ nanobiyokompozitinin SEM görüntüsü ve EDX spektrumu.

Figure 2. SEM image and EDX spectrum of pektin-Fe₃O₄ nanobiocomposite.

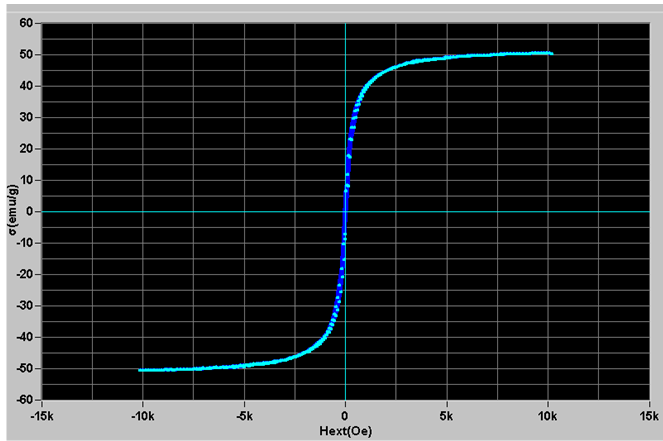
Yapıdaki fonksiyonel gruplar FT-IR analizi ile tespit edilebilmektedir. Şekil 3'de pektinin FT-IR spektrumunda, 3340 cm^{-1} 'deki pik, pektin içindeki -OH germe titreşimlerine karşılık gelmektedir [6]. Hidrojen bağları ile dimerlere bağlanan COOH serbest karboksillerinde O - H germe titreşimine atanan 2900 cm^{-1} civarında daha küçük bir geniş omuza sahiptir. Pektin, COOH'nin C-O gerilmesine (1732 cm^{-1}) atanmış çok güçlü bir bandına sahiptir. Pektinin FT-IR spektrumu, daha zayıf asimetric karboksiletest germe bandına sahiptir (1606 cm^{-1}). Pektin- Fe_3O_4 nanobiyokompozitinin FT-IR spektrumunda görüldüğü gibi, 1596 cm^{-1} 'de bir tepe ile birlikte 1418 cm^{-1} dalga sayısında orta derecede bir tepe gözlemlenmiştir. Bu, hem simetrik hem de asimetric COO - gerilmelerinin gözlemlendiğini gösterir. Bunun nedeni, demir oksit nanoparçacıklarına ticari pektin eklenmesi olabilir. Ayrıca Fe_3O_4 yapısı Fe-O germe titreşimi (543 cm^{-1}) pikleri ile desteklenmektedir.

Pektin- Fe_3O_4 nanobiyokompozitinin manyetik özelliği, oda sıcaklığında titreşen numune manyetometresi (VSM) ile karakterize edilmiş ve grafiği Şekil 4'te verilmiştir. Bu sonuca göre, sentezlenen nanobiyokompozit, oda sıcaklığında süperparamanyetik özellik göstermektedir (50 emu/g).



Şekil 3. Pektin ve pektin- Fe_3O_4 nanobiyokompozitinin FT-IR spektrumu.

Figure 3. FT-IR spectrum of pectin and pectin- Fe_3O_4 nanobiocomposite



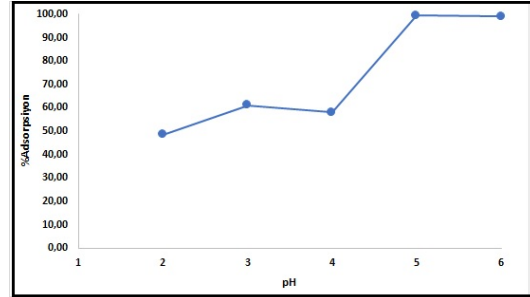
Şekil 4. Pektin- Fe_3O_4 nanobiyokompozitinin VSM grafiği.

Figure 4. VSM plot of pectin- Fe_3O_4 nanobiocomposite.

3.2. Toryum(IV) Adsorpsiyon Çalışmaları

Yapılan çalışmada, adsorpsiyon verimini etkileyen parametrelerden çözelti pH'ı, temas süresi, başlangıç Th(IV) iyonu konsantrasyonu ve sıcaklık değerleri için optimum koşullar araştırılmıştır. Adsorpsiyon sürecinde en önemli faktörlerden biri pH'dır. pH seviyesi, metal iyonlarının sulu

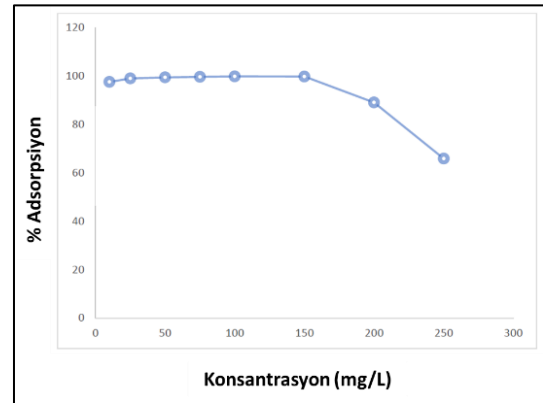
çözeltilerden çözünmesini etkiler ve adsorban maddenin yüzey yükünü değiştirir [22]. Pektin- Fe_3O_4 adsorbanının Th(IV) sorpsiyon performansına pH'ın etkisini incelemek üzere pH'ları 2 ile 6 arasında olacak şekilde ayarlanan, 50 mg Th(IV)/L'lik çözeltiler ile gerçekleştirilen adsorpsiyon elde edilen sonuçlar, Şekil 5'de gösterilmektedir. Maksimum Th(IV) alımı pH 5'de %99,49 ve 49,74 mg Th(IV)/g olarak elde edilmiştir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: Düşük pH değerlerinde, adsorbanın yüzey yükü pozitif ve bu da toryum(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için elverişli değildir. Bu arada, hidrojen iyonları aktif bölgeler için metal toryum(IV) iyonlarıyla güçlü bir şekilde rekabet ederek daha az metal adsorpsiyonuna neden olur. Çözelti pH'ı 2,0 ile 5 arasında olduğunda, hidrojen iyonlarının rekabetçi etkisi azalır, bunun yerine toryum(IV) iyonlarının adsorpsiyonu artar. pH 5 olduğunda, çok sayıda aktif adsorpsiyon bölgesi serbest kalır ve maksimum sayıda adsorpsiyon bölgesi elde edilir, bu da toryum (IV) iyonlarının saldırısı için çok sayıda fırsat sağlar, bu nedenle pH 5'te maksimum toryum (IV) adsorpsiyon verimliliği görülmüştür. pH'ın daha da artmasıyla, çözünmeyen toryum hidroksit çökelmeye başlamaktadır [23]. Elde edilen veriler literatür ile uyumludur [24, 25].



Şekil 5. pH'in adsorpsiyon verimine etkisi.

Figure 5. Effect of pH on adsorption efficiency.

Şekil 6'da 10-250 mg/L başlangıç Th(IV) konsantrasyonu içeren çözeltiler ile pektin- Fe_3O_4 nanobiyokompoziti için pH 5'de konsantrasyonun adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Buna göre başlangıç Th(IV) konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyon verimi azalmaktadır. Pektin- Fe_3O_4 adsorbanı için en yüksek alım verimi 100 mg/L Th(IV) konsantrasyonunda %99,9 olarak hesaplanmıştır.

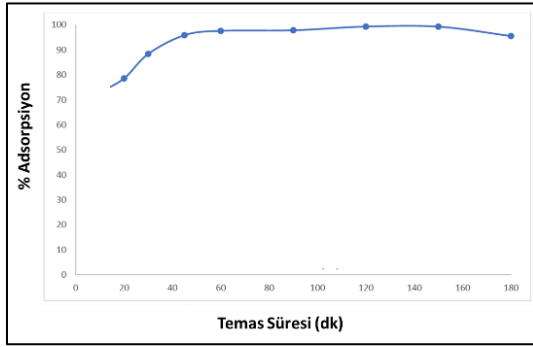


Şekil 6. Başlangıç Th(IV) konsantrasyonun adsorpsiyon verimine etkisi.

Figure 6. Effect of initial Th(IV) concentration on adsorption efficiency.

Adsorpsiyon prosesinde optimum temas süresinin tespiti için, 100 mg/L Th(IV) çözeltisi ile pH 5'de 15-180 dk. aralığında termostatlı çalkalayıcıda adsorpsiyon prosesi

gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Şekil 7'de gösterilmektedir.

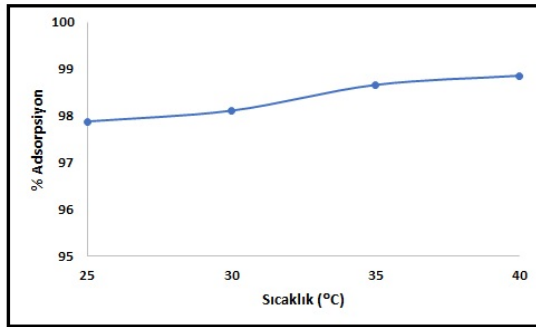


Şekil 7. Adsorpsiyon verimine temas süresinin etkisi.

Figure 7. Effect of contact time on adsorption efficiency.

Deneysel sonuçlara göre Th(IV) iyonlarının sulu çözeltilerden gideriminde en yüksek verim 120 dakikada %99,35 olarak belirlenmiştir. Ancak adsorpsiyon prosesinin ekonomikliği açısından adsorpsiyon prosesinin dengeye ulaştığı 60 dakika optimum temas süresi olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon verimini etkileyen parametlerden sıcaklığın etkisinin tespiti için 100 mg/L Th(IV) çözeltisi pH 5'de, 60 dakika süre ile 30, 35 ve 40°C derece sıcaklıklarda adsorpsiyon süreci gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 8'de gösterilmektedir. Yapılan çalışmalardan elde edilen verilere göre sıcaklığın adsorpsiyon prosesinde anlamlı bir etkisi olmadığı görülmüştür. Bu nedenle 25°C optimum değer olarak seçilmiştir.



Şekil 8. Sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi.

Figure 8. Effect of temperature on adsorption efficiency.

Langmuir modeli, adsorban yüzeyinde belirli sayıda aktif merkeze homojen doymuş tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belirli bir kirletici derişiminde yüzeyin doymuşluğa ulaştığını varsayan teorik bir modeldir. [26]. Bu model, adsorpsiyon dengesinin dinamik bir denge olduğunu yani bir dt zamanı içinde adsorplanan madde miktarının, adsorban yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşit olduğunu varsayar. Langmuir modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b_L} \quad (3)$$

burada, C_e denge derişimi (mg/L) ve q_e sorbentin birim miktarı başına adsorplanan Th(IV) iyonu miktarı (mg/g), Q_0 (mg/g) ve b_L (L/mg) olmak üzere kapasite ve enerji ile ilişkili Langmuir sabitlerini göstermektedir.

R_L faktörü, sorbentin araştırılan metallere afinitesini gösterir ve metal iyonlarının güçlü bağlanmasını belirtir ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4)$$

burada, b Langmuir sabiti ve C_0 başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir. $0 < R_L < 1$ olması adsorpsiyon sürecinin elverişliliğine işaret etmektedir.

Freundlich tarafından geliştirilen ve izotermal adsorpsiyonu ifade eden Freundlich izotermi, heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu açıklar. Genel olarak, Freundlich modeli, adsorplanan maddenin derişimi arttıkça dengede adsorplanan miktarların arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu tanımlayan bir modeldir. [27]. Freundlich izoterm modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (5)$$

burada, q_e sorbentin birim miktarı başına adsorplanan Th(IV) iyonu (mg/g), C_e denge derişimi (mg/mL), K_F adsorbanın kapasitesi (mg/g) ve n_F Freundlich sabitidir.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli, düşük konsantrasyon aralıklarında uygulanabilir ve hem homojen hem de heterojen yüzeyleri tanımlamak için kullanılır. D-R izotermi, yüzey adsorpsiyonunda gözeneklerin küçükten büyüğe doğru sırasıyla dolduğu düşüncesiyle türetilmiş ve mikrogözeneklerin hacim dağılımını veren bir modeldir. [28]. D-R izoterm modeli aşağıdaki eşitlikler ile ifade edilir.

$$\ln q_e = \ln X_m - \beta \varepsilon^2 \quad (6)$$

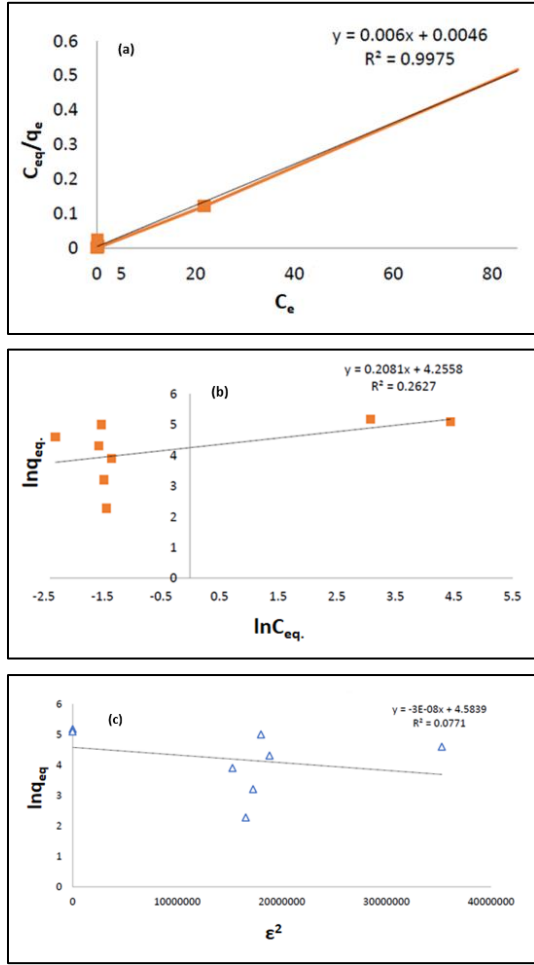
$$\varepsilon = RT \left(\frac{1}{1 + C_e} \right) \quad (7)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (8)$$

burada, ε Polanyi potansiyeli, β ortalama sorpsiyon enerjisi, X_m teorik adsorpsiyon kapasitesi, T mutlak sıcaklık (Kelvin), R evrensel gaz sabiti (J/mol K), C_e denge konsantrasyonunu (mg/mL), E , sorpsiyon enerjisini göstermektedir.

Pektin-Fe₃O₄ nanobiyokompoziti kullanılarak, 25-250 mg/L konsantrasyon aralığında, optimum koşullarda ve sabit sıcaklıkta (25°C) sulu çözeltilerden adsorplanan toryumun elde edilen deneysel verilerinin Langmuir, Freundlich ve D-R izotermine uygunluğu Şekil 9'da incelenmiş ve elde edilen veriler Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1'de sunulan verilere göre Langmuir, Freundlich ve D-R modeli korelasyon değerleri (R^2) sırasıyla 0,997, 0,263 ve 0,077 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre adsorpsiyon prosesinin Langmuir modeline uygun olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izotermine göre maksimum sorpsiyon kapasitesi 166,67 mg/g olarak bulunmuştur. 0,007 olarak bulunan R_L değeri Th(IV)'un manyetik-pektin üzerindeki verimli sorpsiyonunu doğrulamaktadır.



Şekil 9. Langmuir (a), Freundlich (b) ve D-R (c) İzotermi.

Figure 9. Langmuir (a), Freundlich (b) and D-R (c) Isotherms.

Table 1. Langmuir, Freundlich ve D-R İzotermlerine ilişkin sabitler.

Table 1. Constants for Langmuir, Freundlich and D-R Isotherms.

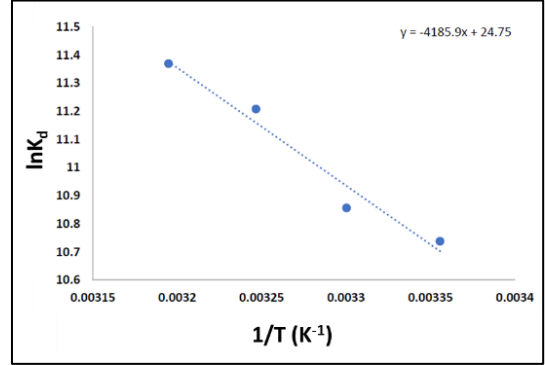
İzoterm modelleri	Parametreler	Pektin-Fe ₃ O ₄
Langmuir	Q ₀ (mg/g)	166,67
	b _L (L/mg)	1,30
	R _L	0,007
	R ²	0,997
Freundlich	K _F (mg/g)	70,51
	n _F	4,80
	R ²	0,263
D-R	X _m (mg/g)	97,89
	E (kJ/mol)	4,08
	R ²	0,077

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi için deneyler 25-40°C arasında ve 100 mg/L Th(IV) çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon prosesinin termodinamik

modelini belirlemek için ΔG^0 standart Gibbs serbest enerjisi, ΔH^0 standart entalpi ve ΔS^0 standart entropi değerlerinden yararlanılmıştır. Bu parametrelerin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır.

$$\Delta G^0 = -RT \times \ln K \quad (9)$$

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (10)$$



Şekil 10. Pektin-Fe₃O₄ nanobiyokompozitinin Th(IV) adsorpsiyonunda sıcaklığa karşı lnK_d grafiği.

Figure 10. Plot of lnK_d versus temperature in Th(IV) adsorption of pectin-Fe₃O₄ nanobiocomposite.

Table 2. Th(IV) adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Table 2. Thermodynamic parameters of Th(IV) adsorption

T (°C)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/molK)	ΔG^0 (kJ/mol)
25	34,8	0,21	-26,52
30			-27,55
35			-28,58
40			-29,61

Tablo 2'deki verilere göre, ΔH^0 değerinin pozitif olması, adsorpsiyona ait dengenin endotermik bir reaksiyon olduğunu; ΔG^0 değerinin negatif olması ise, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Sıcaklığın artmasıyla ΔG^0 değerinin daha büyük negatif değerlere sahip olması, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini ve toryum iyonlarının adsorbana istemli olarak tutunduğunu gösterir. ΔS^0 değerinin pozitif olması, katı-sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin adsorpsiyon süresince arttığını gösterir. Ayrıca, ΔS^0 'un pozitif olması, toryum iyonlarının adsorbana olan ilgisini gösterir. [29].

Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyon mekanizması hakkında fikir verir. Genel olarak, fizisorpsiyon için Gibbs serbest enerjisindeki değişimin mutlak büyüklüğü -20 ile 0 kJ/mol arasında ve kemisorpsiyon için -80 ile -400 kJ/mol arasındadır [30]. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, Pektin-Fe₃O₄ nanobiyokompoziti ile gerçekleşen adsorpsiyon süreci 25-40°C aralığında hem fiziksel hem de kimyasal karakter taşımaktadır. [29].

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden toryum iyonlarının giderilmesi için pektin-Fe₃O₄ nanobiyokompoziti sentezlenmiş ve malzemenin yapı ve morfolojisi XRD, BET, SEM-EDX, FT-IR ve

VSM yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Sentezlenen nanobiyokompozit adsorbantı kullanılarak çeşitli adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Çalışmada, adsorpsiyon verimini etkileyen parametrelerden çözelti pH'ı, temas süresi, başlangıç Th(IV) iyonu konsantrasyonu ve sıcaklık değerleri için optimum koşullar belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre, manyetik-pektin nanobiyokompoziti için pH 5, 60 dakika temas süresi, 100 mg/L Th(IV) başlangıç konsantrasyonunun optimum çalışma koşulları olduğu ve sıcaklığın adsorpsiyon verimini etkilemediği belirlenmiştir. Ayrıca, çizilen Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerinden yüksek korelasyon katsayısı ile sırasıyla Langmuir modeline uygun olduğu ve adsorpsiyonun tek tabakalı olduğu anlaşılmıştır. Maksimum sorpsiyon kapasitesi 166,67 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyon sürecinin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur. Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Yazar katkılarının beyanı

Sabriye YUŞAN: Fikir Oluşturma, Araştırma, Fizibilite Çalışması, Yazım, Veri Toplama ve Revizyon

Çağkan ÖZÇİVİT: Deneysel Çalışma, Araştırma, analizlerin gerçekleştirilmesi.

İkbal Gözde KAPTANOĞLU: Kontrol, Gözden Geçirme, Yazım

Kaynaklar

- Nyberg, A. G., Stricklin, D., Sellström, A., 2011. Mass casualties and health care following the release of toxic chemicals or radioactive material—Contribution of modern biotechnology. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Cilt. 8(12), s. 4521-4549.
- Kaptanoğlu, I. G., Yusan, S., 2023. Synthesis and characterization of graphene oxide/alginate and application of central composite design in the adsorption of Th(IV) on the nanobiocomposites. *Radiochimica Acta*, Cilt. 111(10), s. 751-763.
- Adman, N., Yusan, S., 2023. Synthesis and characterization of graphene oxide/alginate and application of central composite design in the adsorption of Th(IV) on the nanobiocomposites. *Radiochimica Acta*, Cilt. 111(2), s. 117-128.
- Kaptanoğlu, I. G., Yusan, S., 2023. Adsorption of uranium ions from aqueous solutions by graphene-based zinc oxide nanocomposites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Cilt. 332(11), s. 4705-4719.
- Pamukoglu, M. Y., Kirkan, B., Senyurt, M., 2017. Removal of thorium (IV) from aqueous solution by biosorption onto modified powdered waste sludge: Experimental design approach. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Cilt. 314, s. 343-352.
- Jyothi, R. K., Costa De Melo, L. G. T., Santos, R. M., et al., 2023. An overview of thorium as a prospective natural resource for future energy. *Frontiers in Energy Research*, Cilt. 11, p. 1132611.
- Grumezescu, A. M., Andronescu, E., Ficai, A., Ficai, D., Huang, K. S., Gheorghe, I., Chifiriuc, C. M., 2012. Water soluble magnetic biocomposite with potential applications for antimicrobial therapy. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, Cilt. 2(6), s. 469-475.
- Saharan, P., Chaudhary, G. R., Mehta, S. K., et al., 2014. Removal of water contaminants by iron oxide nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Cilt. 14(1), s. 627-643.
- Rathore, B. S., Chauhan, N. P. S., Panneerselvam, P., et al., 2022. Synthesis and characterization of Ch-PANI-Fe2O3 nanocomposite and its water remediation applications. *Water*, Cilt. 14(22), p. 3615.
- Prill, B., Yusan, S., Sedir, U., et al., 2022. Strontium (II) biosorption studies on starch-functionalized magnetic nanobiocomposites using full factorial design method. *Journal of Polymers and the Environment*, Cilt. 30(12), s. 5148-5162.
- Akbas, Y. A., Yusan, S., Sert, S., et al., 2021. Sorption of Ce(III) on magnetic/olive pomace nanocomposite: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Environmental Science and Pollution Research*, Cilt. 28(40), s. 56782-56794.
- Oral, A. E., Aytas, S., Yusan, S., et al., 2020. Preparation and characterization of graphene-based magnetic nano composite for adsorption of lanthanum ions from aqueous solutions. *Analytical Letters*, Cilt. 53(11), s. 1812-1833.
- Akbas, Y. A., Yusan, S., 2020. Development and characterization of non-treated and chemically modified olive pomace biosorbents to remove Ce(III) ions from aqueous solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Cilt. 323(2), s. 763-772.
- Amstad, E., Textora, M., Reimhult, E., 2011. Stabilization and functionalization of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Nanoscale*, Cilt. 3, p. 2819.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., et al., 2008. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, Cilt. 108(6), s. 2064-2110.
- Gong, J. L., Wang, X. Y., Zeng, G. M., et al., 2012. Copper (II) removal by pectin-iron oxide magnetic nanocomposite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, Cilt. 185, s. 100-107.
- Kadam, A. A., Jang, J., Lee, D. S., 2016. Facile synthesis of pectin-stabilized magnetic graphene oxide Prussian blue nanocomposites for selective cesium removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, Cilt. 216, s. 391-398.
- Zhang, W., Zhang, L. Y., Zhao, X. J., et al., 2016. Citrus pectin derived ultrasmall Fe₃O₄@C nanoparticles as a high-performance adsorbent toward removal of methylene blue. *Journal of Molecular Liquids*, Cilt. 222, s. 995-1002.
- Wang, S., Zhang, C., Chang, Q., 2017. Synthesis of magnetic crosslinked starch-graft-poly (acrylamide)-co-sodium xanthate and its application in removing heavy metal ions. *Journal of Experimental Nanoscience*, Cilt. 12, s. 270-284.
- Liang, Z., Wu, X., Xie, Y., et al., 2012. A facile approach to fabricate water-soluble Au-Fe₃O₄ nanoparticle for liver cancer cells imaging. *Chinese Journal of Chemistry*, Cilt. 30, s. 1387-1392.
- Naushad, M., Ahamad, T., Sharma, G., et al., 2016. Synthesis and characterization of a new starch/SnO₂ nanocomposite for efficient adsorption of toxic Hg²⁺ metal ion. *Chemical Engineering Journal*, Cilt. 300, s. 306-316.
- Han, R., Zou, W., Wang, Y., et al., 2007. Removal of uranium (VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: Discussion of adsorption isotherms and pH effect. *Journal of Environmental Radioactivity*, Cilt. 93, s. 127-143.
- Yang, S. K., Tan, N., Yan, X. M., et al., 2013. Thorium(IV) removal from aqueous medium by citric acid treated mangrove endophytic fungus *Fusarium sp. #ZZF51*. *Marine Pollution Bulletin*, Cilt. 74(1), s. 213-219.
- Tuzen, M., Sari, A., Saleh, T. A., 2020. Synthesis, characterization, and evaluation of carbon nanofiber modified-polymer for ultra-removal of thorium ions from aquatic media. *Chemical Engineering Research and Design*, Cilt. 163, s. 76-84.
- Anirudhan, T. S., Rijith, S., Tharun, A. R., 2010. Adsorptive removal of thorium(IV) from aqueous solutions using poly(methacrylic acid)-grafted chitosan/bentonite composite matrix: Process design and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Cilt. 368(1-3), s. 13-22.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, Cilt. 40, s. 1361-1403.
- Yusan, S. D., Erenturk, S. A., 2011. Sorption behaviors of uranium (VI) ions on α -FeOOH. *Desalination*, Cilt. 269, s. 58-66.
- Yusan, S. D., Akyil, S., 2008. Sorption of uranium (VI) from aqueous solutions by akaganeite. *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 160, s. 388-395.
- Yusan, S., Gok, C., Erenturk, S., et al., 2012. Adsorptive removal of thorium (IV) using calcined and flux calcined diatomite. *Applied Clay Science*, Cilt. 67, s. 106-116.
- Jaycock, M. J., Parfitt, G. D., 1981. *Chemistry of Interfaces*. Ellis Horwood Ltd., Onchester. Retrieved from <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201300325033> (Erişim Tarihi: 18 Ekim 2021).