

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SULARDA DÜŞÜK DERİŞİMLERDE BULUNAN URANYUMUN POLİMERİK
ADSORBANLA TUTULMASININ KİNETİK İNCELENMESİ

Ruhsar GÜRELLİER

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2004

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA danışmanlığında, Ruhsar GÜRELLİER tarafından hazırlanan bu çalışma 10 / 02 / 2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Baki ERDOĞAN

Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA

Doç. Dr. Müşerref ÖNAL

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Metin OLGUN

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SULARDA DÜŞÜK DERİŞİMLERDE BULUNAN URANYUMUN POLİMERİK ADSORBANLA TUTULMASININ KİNETİK İNCELENMESİ

Ruhsar GÜRELLİER

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA

Sulu ortamlardan uranyumun uzaklaştırılması amacıyla polietilen glikolün akrilonitril içindeki çözeltisinin $^{60}\text{Co-}\gamma$ kaynağı ile ışınlanmasından iç içe geçmiş ağ yapıları (IPN) elde edilmiştir. IPN'ler $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 3,5 saat amidoksimleştirildikten sonra 10^{-2} M uranyum nitrat çözeltisinde 17, 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda adsorpsiyon dengesi kurulana dek bekletilmiştir. Adsorpsiyon ölçümleri, gama spektrometresi, gravimetri ve UV spektrofotometresi ile yapılmıştır. IPN'nin amidoksimleşme öncesi, sonrası ve uranyum tutunmasından sonraki yapı analizleri FTIR spektrometresi ile yorumlanmıştır. Sıcaklık yükseldikçe, uranyumun maksimum adsorplanma miktarının arttığı belirlenmiştir. $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta IPN'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 602 mg U/g dir. Ayrıca, titreşimli ortamda yapılan bir çalışmada uranyum adsorpsiyonunun biraz arttığı belirlenmiştir.

Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon kapasitesinin (Q) zamanla değişimi izlenerek adsorpsiyonun 240 dakikaya kadar 0. dereceden olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık yükseldikçe adsorpsiyon hızının arttığı gözlenmiş ve aktivasyon enerjisi 34.6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklıkla değişiminden adsorpsiyon için ΔH , ΔS ve ΔG termodinamik nicelikleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon olayının endotermik olduğu belirlenmiştir. Olayın difüzyon kontrollü yani fiziksel adsorpsiyon olduğu kanısına varılmıştır.

Çözeltinin derişimi 5×10^{-4} - $1 \times 10^{-2}\text{ M}$ arasında değiştirilerek 20, 25, 35 ve $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi bulunmuştur. İzotermilerin düşük sıcaklıkta Giles C tipi iken yükselen sıcaklıkla Freundlich tipine benzediği belirlenmiştir.

2004, 64 sayfa

ANAHTAR KELİMELELER : uranyum adsorpsiyonu, adsorpsiyon kinetiği, IPN, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon termodinamiği, çözeltiden adsorpsiyon.

ABSTRACT

Master Thesis

ADSORPTION KINETIC INVESTIGATIONS OF LOW CONCENTRATED URANIUM IN AQUA MEDIA BY POLIMERIC ADSORBAN

Ruhsar GÜRELLIER

Ankara University
Institute of Science
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA

In order to remove the uranium from aqueous media, the solution of polyethylene glycol in acrylonitrile was irradiated using ^{60}Co γ -ray source and Interpenetrating Polymer Networks (IPNs) was formed. After IPNs were amidoximated at 65 $^{\circ}\text{C}$ for 3.5 hours, they were kept in 10^{-2} M of uranyl nitrate solution at 17, 25, 35, 45 $^{\circ}\text{C}$ temperatures until to establish the adsorption equilibrium. Adsorption analyses were measured by gamma spectrometer, gravimetry and UV spectrophotometer. Structure analysis of IPN, before and after amidoximation and after the adsorption of uranium, was interpreted by FTIR spectrometer. It was found that as the temperature increased the amount of max adsorption also increased. The amount of max adsorption capacity at 45 $^{\circ}\text{C}$ was 602 mg U/g IPN. In addition to, it was determined that the uranium adsorption increased a little in shaking media.

The reaction was determined as 'zeroth degree' until 240 minutes due to the changing of adsorption capacity by the time at different temperatures. It was observed that as the temperature increased, the adsorption rate also increased and the activation energy was calculated as 34.6 kJ/mol.

By using the changing of adsorption equilibrium coefficient by the temperature, thermodynamic quantities of ΔH , ΔS and ΔG were calculated consecutively. Adsorption reaction was determined as endothermic and it was interpreted that the adsorption was controlled by particule diffusion, namely it was a physical adsorption.

Adsorption isotherms were found by changing the solution concentrations from 5×10^{-4} to 1×10^{-2} M at 20, 25, 35, 45 $^{\circ}\text{C}$ temperatures. The obtained data from this study was applied to different adsorption isotherms. It was observed that at lower temperatures, the adsorption isotherms were fitted to Giles C type, at higher temperatures, they were fitted to Freundlich type.

2004, 64 pages

Key Words: uranium adsorption, adsorption kinetics, IPN, adsorption isotherms, adsorption thermodynamics, adsorption from solution

TEŞEKKÜR

"Sularda düşük derişimlerde bulunan uranyumun polimerik adsorbanla tutulmasının kinetik incelenmesi" konulu "TAEK-AP2.C.6" projesi Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkez Müdürlüğü, Nükleer Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, sınırsız bilgi birikimiyle bende hayranlık ve saygı uyandıran, her zaman ilgi ve desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. Yüksel Sarıkaya'ya, çalışmanın her aşamasında ve her zaman engin tecrübesi ve bilgisinden istifade ettiğim, birlikte çalışmaktan gurur ve mutluluk duyduğum çok değerli arkadaşım Doç. Dr. Gül Asiye Ayçık'a, deneysel çalışmada ve her zaman beraber çalışmaktan mutluluk ve huzur duyduğum, sorumluluk bilinci yüksek çalışma arkadaşım Dr. Nuray Aksu Şan'a, deneysel çalışmanın başında engin bilgisi ve tecrübesi ile ışık tutan saygıdeğer Prof. Dr. Hülya Güler'e, tezin yazılması sırasında ve her zaman yardımlarını gördüğüm çalışma arkadaşım İsmail Avcı'ya, projeyi destekleyen ve bana çalışma olanağını sağlayan Türkiye Atom Enerjisi Kurumu ve Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkez Müdürlüğüne, yüksek lisans eğitimim ve deneysel çalışma sırasında her türlü kolaylığı ve anlayışı esirgemeyen Bölüm Başkanım Dr. Murat İlim'e, Yüksek Lisans eğitimim ve tezin yazılması sırasında bana gösterdikleri fedakarlık, anlayış ve sabırlarından dolayı eşim Fahri Gürellier'e, kızım ve oğlum Özlem ve Barış Efe Gürellier'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ruhsar GÜRELLIER

Ankara, Şubat 2004

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler.....	1
1.2. Uranyum Hakkında Genel Bilgi.....	2
1.3. Türkiye’deki Uranyum Yatakları.....	3
1.4. Uranyum Kaynakları.....	4
1.5. Uranyum Cevherinin Zenginleştirilmesi.....	5
1.5.1. Mekanik zenginleştirme.....	5
1.5.2. Kimyasal zenginleştirme.....	6
1.6. Uranyumun Kullanımı.....	7
1.7. Polimerler.....	8
1.7.1. Hidrojellerin sınıflandırılması.....	8
1.7.2. İç içe geçmiş ağ yapılı polimerler (Interpenetrating Polymer Networks).....	9
1.8. Radyasyonun Polimer Üzerine Uygulamaları.....	9
1.8.1. Radyasyon Birimleri.....	10
1.9. Kimyasal Kinetik.....	13
1.9.1. Derişimler ve tepkime hızları.....	14
1.9.2. Tepkime hızı ve sıcaklık.....	15
1.10. Adsorpsiyon.....	17
1.10.1. Adsorpsiyon denge sabiti.....	18
1.10.2. Adsorpsiyonun uygulamaları.....	20
1.10.3. Adsorpsiyon izotermi.....	20
1.10.4. Adsorpsiyona etki eden faktörler.....	25
2. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	27
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	32
3.1. Kullanılan Maddeler.....	32
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	32
3.3. IPN (Interpenetrating Network) Oluşumu.....	33
3.3.1. IPN’nin dönüşüm tayini.....	33
3.3.2. IPN’nin amidoksimleştirilmesi.....	34
3.4. Optimum Kütle Tayini.....	34
3.5. IPN’nin Uranil İyonu Adsorpsiyonu.....	34
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	36
4.1. IPN Oluşumu.....	36
4.2. IPN nin Dönüşüm Tayini.....	36
4.3. IPN’nin Amidoksimleştirilmesi.....	37
4.4. Optimum Kütle Tayini.....	38
4.5. Amidoksimleştirilmiş IPN lerin Uranil İyonu Adsorpsiyonu.....	40
4.6. Amidoksimleştirilmiş IPN lerin Uranyum Adsorpsiyon Kinetiği.....	43
4.6.1. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonun zamanla değişimi.....	43

4.6.2 Adsorpsiyon hızı.....	49
4.6.3 Aktivasyon enerjisi.....	50
4.6.4. Termodinamik fonksiyonların hesaplanması.....	51
4.6.5. Tepkimenin derişimle değişimi ve adsorpsiyon izotermelerinin bulunması.....	56
5. SONUÇ.....	60
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ	64

SİMGELER DİZİNİ

AN	Akrilonitril
DMF	Dimetil formamid
DPP	Diferensiyel pulse polarografisi
FTIR	Fourier transform infrared
IPN	Interpenetrating Polymer Networks
P(HEMA/MA)	Poli (2-Hidroksimetakrilat/maleik asit)
P(HEMA/IA)	Poli (2-Hidroksietil metakrilat/itakonik asit)
P(VP/AN)	Poli (Vinil propilen/akrilonitril)
PEG	Polietilen glikol
UV	Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	A_2 ve B_2 molekülleri arasında yürüyen $A_2+B_2 \leftrightarrow A_2B_2 \leftrightarrow 2AB$ tepkimesinin potansiyel enerjisinin tepkime süresi ile değişimi.....	16
Şekil 1.2	Giles'e göre adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması.....	24
Şekil 4.1.	Amidoksimleştirilmemiş IPN'nin FTIR spektrumu.....	37
Şekil 4.2.	Amidoksimleştirilmiş IPN'nin FTIR spektrumu.....	38
Şekil 4.3.	Farklı kütlelerdeki amidoksimleştirilmiş IPN'lerde adsorplanan uranyumun gama spektrometresi ile belirlenen Q değerlerinin değişimi....	39
Şekil 4.4.	Farklı kütlelerdeki amidoksimleştirilmiş IPN'lerde adsorplanan uranyumun gravimetri ile belirlenen Q değerlerinin değişimi.....	39
Şekil 4.5.	Farklı kütlelerdeki amidoksimleştirilmiş IPN'lerde adsorplanan uranyumun UV spektrofotometresi ile belirlenen Q değerlerinin değişimi.	40
Şekil 4.6.	Uranyum adsorpsiyonu öncesi IPN adsorbanın FTIR spektrumu.....	42
Şekil 4.7.	Uranyum adsorpsiyonu sonrası IPN adsorbanın FTIR spektrumu	42
Şekil 4.8.	Farklı sıcaklıklarda gama spektrometresi ile elde edilen Q değerlerinin zamanla değişimi.....	44
Şekil 4.9.	Farklı sıcaklıklarda gravimetri ile elde edilen Q değerlerinin zamanla değişimi.....	45
Şekil 4.10.	Farklı sıcaklıklarda UV spektrometresi ile elde edilen Q değerlerinin zamanla değişimi.....	46
Şekil 4.11.	Gama spektrometresi ile elde edilen Q değerlerinin farklı sıcaklıklarla değişimi.....	48
Şekil 4.12.	lnk değerlerinin 1/T ile değişimi.....	50
Şekil 4.13.	Dengeye ulaşma süresi ve denge sabiti $K=c^0/c$ 'nin belirlenmesi.....	52
Şekil 4.14.	IPN polimerin uranyum adsorpsiyonunda 1×10^{-2} M başlangıç derişimi için farklı T sıcaklıklarda elde edilen dağılma katsayısı K'nın 1/T ile değişimi.....	52
Şekil 4.15.	IPN polimerin uranyum adsorpsiyonunda 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , $2,5 \times 10^{-3}$, 5×10^{-3} , 1×10^{-2} , $1,5 \times 10^{-2}$, 2×10^{-2} M ve farklı T sıcaklıkları için elde edilen dağılma	

	katsayısı K'nın 1/T ile değişimi	54
şekil 4.16.	IPN polimerin uranyum adsorpsiyonunda 1×10^{-3} M başlangıç derişimi için farklı T sıcaklıklarında elde edilen dağılma katsayısı K'nın 1/T ile değişimi.....	55
şekil 4.17.	318 K için elde edilen Freundlich izotermi.....	56
şekil 4.18.	Farklı sıcaklıklar için çizilen Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	57
şekil 4.19.	293 K için çizilen Giles adsorpsiyon izotermi.....	58
şekil 4.20.	Farklı sıcaklıklar için elde edilen Giles adsorpsiyon izotermi.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Dünya uranyum kaynaklarının ülkelere göre dağılımı.....	5
Çizelge 1.2.	. Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri.....	20
Çizelge 4.1.	Farklı sıcaklıkta 3 ayrı yöntemle elde edilen maksimum adsorplanan (mg U/g IPN) değerleri.....	48
Çizelge 4.2.	PN polimerin uranyum adsorpsiyonunda 1×10^{-2} M ve farklı sıcaklıklardaki çalışmalardan elde edilen termodinamik değerler.....	53
Çizelge 4.3.	IPN polimerin uranyum adsorpsiyonunda 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , $2,5 \times 10^{-3}$, 5×10^{-3} , 1×10^{-2} , $1,5 \times 10^{-2}$, 2×10^{-2} M derişimlerdeki çalışmalardan farklı sıcaklıklar için elde edilen termodinamik değerler.....	53
Çizelge 4.4.	Dört ayrı sıcaklık için Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri.....	57
Çizelge 4.5.	Dört ayrı sıcaklık için Q'nun c ile değişiminin bir doğru olduğunu kabul ederek bulunan Giles adsorpsiyon izotermi sabitleri.....	59

1.GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Uranyum stratejik ve ekonomik önemi olan bir elementtir. Karalardaki uranyum kaynaklarının yakın bir gelecekte tükenmesi beklenildiğinden son yıllarda yapılan araştırmalar uranyumun cevher dışındaki kaynaklardan kazanılmasına yöneliktir. Bu kaynaklar kömür, yeraltı suları (0,1-10 mg U/m³) ve özellikle de deniz suyudur (2,8-3,3 mg U/m³). Ayrıca, uranyum cevherlerinin az da olsa suda çözünmesiyle ortaya çıkan (0,1-15 mg U/m³) uranyumun giderilmesi de önemli bir çevre sorunudur.

Denizlerde 4 milyar ton çözünmüş halde uranil (UO₂⁺²) iyonu olduğu tahmin edilmektedir. Sulardaki uranyumun verimli bir şekilde tutulabilmesi için hızlı, seçici ve adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması yanında ortama karşı yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık gösteren adsorbanlara gereksinim vardır. Bunun için, amidoksim grubu içeren adsorbanlar üzerinde durulmaktadır (Sugasaka *et al.* 1981, Omichi *et al.* 1985). Titanyum oksit gibi inorganik adsorbanlara göre amidoksimlerin uranyumu çok miktarda adsorpladığı ve desorpsiyon işlemlerinde kullanılan asit gibi kimyasallara karşı yüksek kararlılıkta olduğu bilinmektedir (Omichi *et al.* 1986). Amidoksim grubu yanında hidrofilik grupları içeren adsorbanların adsorplama kapasitesi daha da yükselmektedir. Amidoksim, amid, karboksil ve hidroksil grupları arasında amidoksim grubunun en az hidrofilik olması bu sonucu doğurmaktadır (Kato *et al.* 1982, Omichi *et al.* 1986). Adsorpsiyonda hız belirleyen basamak olan sulu çözeltinin difüzyonu, daha hidrofilik olan polimerlerde daha hızlı olduğundan, su alımı ve buna bağlı olarak da uranyum tutunması hidrofilik grupların türüne ve miktarına göre artmaktadır (Okamoto *et al.* 1985). Bunun için, hem suda şişmeyi sağlayan hidrofilik grupları hem de uranyumla şelat yapabilen amidoksim grubunu içeren yeni polimerik adsorplayıcılara gereksinim duyulmaktadır. Adsorban olarak polietilen glikolün (PEG) akrilonitril (AN) içindeki çözeltisinin 14,1 kGy dozda ⁶⁰Co-γ kaynağıyla ışınlanması ile hazırlanan IPN (Interpenetrating Polymer Networks)'lere amidoksimleştirme tepkimesi uygulanarak böyle bir adsorplayıcı elde edilebilmektedir. Bu adsorplayıcının sulu çözeltiden max

uranyum adsorplama kapasitesi ve çözeltilerde bulunan anyon ve katyonların adsorplamaya etkisi araştırılmıştır (Güler vd 2001).

Bu türden adsorpsiyonu kinetik ve termodinamik olarak incelemek üzere daha ayrıntılı çalışmalar gereği ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada; süre, sıcaklık ve derişim parametreleri değiştirilerek uranyumun sulu çözeltilerden IPN üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon aktivasyon enerjisi, adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyon entropisi ve adsorpsiyon serbest entalpisinin belirlenerek tartişılması amaçlanmıştır.

1.2. Uranyum Hakkında Genel Bilgi

Uranyum 1789 yılında Alman kimyacı Martin Klaproth tarafından bulunmuş olup periyodik tabloda atom numarası 92, mol kütlesi 238 g mol⁻¹ ve yoğunluğu 19 g cm⁻³ olan gümüş beyazlığında radyoaktif bir elementtir. Doğada hiçbir zaman serbest olarak bulunmaz. Çeşitli elementlerle birleşerek uranyum minerallerini meydana getirir. En kolay oksijenle birleşir. Hemen her tip kayaç içerisinde ve sularda eser miktarda da olsa bulunabilir.

Uranyum +6 ve +4 değerlikli olarak bulunur. +4 değerlikli olan uranyum mineralleri primer uranyum mineralleri olup suda çözünmezler. Ancak uygun şartlarda +6 değerlikli uranyum içeren ve suda çözünen sekonder uranyum minerallerine dönüşürler. Yeraltı suyunun yüzeye yakın yerlerinde bulunan +6 değerlikli uranyum içeren sekonder uranyum mineralleri sudaki pH'ın artmasıyla kolayca çözünebilir ve uranil (UO₂⁺²) iyonları halinde çözeltilere geçerek yer altı suları ile uzaklara taşınabilir. Taşınma sırasında uygun koşullar oluştuğunda +4 değerlikli uranyuma indirgenerek uranit ve pitchblende halinde çökler ve böylece uranyum yatakları oluşur. Uranyum içeren mineraller;
primer uranyum mineralleri: uranit, pitchblende
sekonder uranyum mineralleri: autonit, torbernite, carnotite, brennerit, coffinite şeklinde sıralanır.

1.3. Türkiye'deki Uranyum Yatakları

Türkiye'de bu güne kadar bulunmuş uranyum yataklarının büyük çoğunluğu sedimanter tip yataklardır. Köprübaşı, Fakılı, Küçükçavdar ve Sorgun yatakları bu tipdir. Sadece Demirtepe yatağı damar tipi uranyum yatakları grubuna girmektedir.

Türkiye'de aramalar sonucu 9129 ton uranyum bulunmuştur. Bulunan uranyum yataklarının tenör ve rezervleri şöyledir.

Köprübaşı, Salihli, Manisa: %0,04-0,05 U_3O_8 ortalama tenörlü toplam 2582 ton görünür rezerv vardır.

Fakılı, Aydın: %0,05 U_3O_8 ortalama tenörlü, 490 ton görünür rezerv vardır.

Küçükçavdar, Söke, Aydın: %0,04 U_3O_8 ortalama tenörlü, 208 ton rezerv vardır.

Sorgun, Yozgat: %0,1 U_3O_8 ortalama tenörlü 3850 ton görünür rezerv vardır.

Demirtepe, Söke, Aydın: %0,08 U_3O_8 ortalama tenörlü 1729 ton görünür rezerv vardır.
(Anonim 2001)

Yukarıda adı geçen sahaların; ortalama tenör ve rezervlerinin buldukları yıllarda dünyaca kabul edilen ekonomik sınırlarda olmalarına rağmen bugün bu sınırların çok altında kalmaları, rezervlerinin oldukça küçük olmasının gerektirdiği küçük kapasiteli tesislerin ekonomik olarak çalıştırılmaması ve dünyadaki uranyum fiyatlarının düşüklüğü gibi nedenlerle teknik ve ekonomik olarak işletilmelerinin mümkün olmadığı görülmüştür (Anonim 1996).

1.4. Uranyum Kaynakları

Uranyum kaynakları aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır:

Görünür kaynaklar: Bilinen mineral yataklarında bulunan ve günümüz teknolojisi ile belirlenen üretim maliyet sınırları içinde elde edilebilir uranyumu ifade eder.

Muhtemel Kaynaklar (I): Görünür kaynaklara ilaveten jeolojik yapısı nedeniyle iyi araştırılmış bölgelerin uzantılarında ve jeolojik sürekliliğı belirlenmiş yataklarda bulunması beklenen uranyumu ifade eder.

Bilinen Kaynaklar: Görünür Kaynaklar ve Muhtemel Kaynaklar (I)'in toplamı olarak tanımlanır.

Muhtemel Kaynaklar (II): Muhtemel Kaynaklar (I)'e ek olarak mineralleşmenin olduğu bilinen yatakların bulunduğu bölgelerdeki veya iyi bilinen jeolojik eğimlerde bulunması beklenen uranyumu ifade eder. Bu kaynakların güvenilirliği Muhtemel Kaynaklar (I)'den azdır.

Mümkün Kaynaklar: Muhtemel Kaynaklar (II)'ye ek olarak bulunduğu kabul edilen fakat keşfedilmemiş kaynaklardır.

Diğer Bilinen Kaynaklar: Yukarıdaki tanımlara tam uymayan kaynaklardır.

Dünya Uranyum Kaynakları: OECD/NEA-IAEA kaynaklarına göre (Anonim 2001) çizelge 1.1. de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Dünya uranyum kaynaklarının ülkelere göre dağılımı

Ülkeler	Görünür Kaynaklar(ton)	Muhtemel Kaynaklar(I)(ton)
Avustralya	697000	233000
Brezilya	162000	100200
Kanada	314500	122390
Kazakistan	594830	259300
G.Afrika	291000	76400
Rus Cum.	138000	36500
ABD	348000	-
Türkiye	9130	-
Diğer	628140	381970
Toplam	3182600	1209760

1.5. Uranyum Cevherinin Zenginleştirilmesi

1.5.1. Mekanik zenginleştirme

Uranyum çok hareketli bir element olduğundan genellikle büyük yataklar halinde bulunmaz. Halen dünyada kullanılan uranyum madenleri U_3O_8 cinsinden %0.1 ile %1 oranında zengindir. Uranyum cevherinin mineral yapısında çok ince dağılması nedeniyle uranyumun elde edilmesi bir takım kimyasal metotları uygulamakla mümkün olur.

Uranyum konsantresinin elde edilmesi prosesi, cevheri beraber olduğu kayaktan veya diğer minerallerinden ayırmakla başlar. Bunun için cevher kırılarak ve öğütülerek mekanik zenginleştirilir. Mekanik zenginleştirme yöntemlerini şu şekilde sıralayabiliriz.

Radyometrik zenginleştirme: Uranyum cevherinin radyoaktif özelliğinden yararlanarak yapılır. Bu şekilde yapılan zenginleştirmede düşük tenörlü cevherden %0,006-0,008, orta derecede uranyum içeren cevherden %0,6-0,8'lik uranyum konsantresi elde edilebilir.

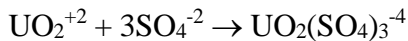
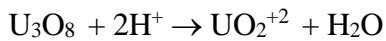
Gravite ile zenginleştirme: Uranyum cevheri ile diğer mineraller arasındaki yoğunluk farkına dayanır. Ağır uranyum mineralleri olan pitchblende ve uranitinin yoğunluğu 6,5-10,6 g/cm³ arasında olup birlikte bulunduğu minerallerden 3-4 defa daha ağırdır. Uranyum cevherinin tipine ve derişim derecesine bağılı olarak primer uranyum cevherlerinden ayırım %50-85 arasındadır.

Yüzdürme (flotasyon) metodu ile zenginleştirme: Bu yöntem ile yapılacak zenginleştirme cevher ve diğer minerallerin yüzey özelliklerindeki farklılıklara dayanır. Bunların değışik ıslanabilme özelliklerine uygun olarak bazı mineral parçacıkları hava kabarcıklarına yapışarak çamur yüzeyine yükselir ve mineral içeren köpük oluşturur. Diğer mineral partikülleri ise bulamaç içinde kalır.

Manyetik zenginleştirme: Uranyum cevherinin demir oksit içermesi halinde manyetik ayırma yöntemiyle zenginleştirme işlemi uygulanır. Bu tür zenginleştirme sonucunda %90'lık demirli uranyum konsantresi elde edilmiştir (Tümer 2002).

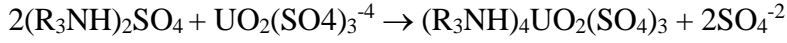
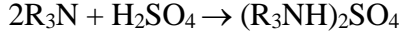
1.5.2. Kimyasal zenginleştirme

Uranyum cevheri çeşitli boyutlarda kırılıp öğütüldükten sonra H₂SO₄ ile özütlenir.

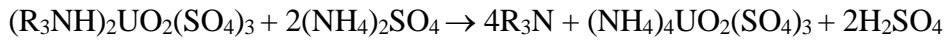


Uranyumun zenginleştirilmesi ve saflaştırılması için iyon değışimi ve çözücü ekstraksiyonu olmak üzere genelde iki yöntem kullanılır. Ancak daha çok solvent

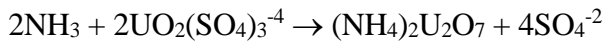
ekstraksiyon yöntemi kullanılır. Bu amaçla tersiyer aminler ile H₂SO₄ seyreltilerek ters akımlı fazlar halinde aşağıdaki şekilde tepkimeye sokulurlar:



Çözücü daha sonra amonyum sülfat çözeltisi kullanarak ortamdan alınır.



Çözeltiyi nötralleştirmek için amonyak buharı eklenir ve amonyum diüranat çökeleği elde edilir.



Daha sonra diüranatın suyu alınır ve U₃O₈ ürünü oluşturmak üzere kurutulur (www.world-nuclear.org 2003).

1.6. Uranyumun Kullanımı

Tabii uranyum doğada iki izotopunun karışımı halindedir. Bunlar U-238 (%99,3) ve U-235 (%0,7)'dir. Uranyum büyük oranda nükleer reaktörlerde güç üretmek amacıyla yakıt olarak kullanılır. 2000 yılı itibarıyla dünya elektrik ihtiyacının %16'sı nükleer reaktörlerde uranyum tarafından üretilir. Belçika, Bulgaristan, Finlandiya, Fransa, Almanya, Çin, Japonya, Güney Kore, Litvanya, Slovakya, Slovenya, İspanya, İsveç, İsviçre ve Ukrayna elektrik enerjisi ihtiyaçlarının %30 dan fazlasını nükleer reaktörlerden karşılamaktadır (www. world-nuclear.org 2003).

Uranyum ayrıca silah sanayiinde, nükleer fisyonndan oluşan ısı endüstriyel alanda ve araştırma reaktörlerinde radyoizotopların elde edilmesinde kullanılır. Bu radyoizotoplar ise sağlık, tarım ve sanayide çok yaygın ve yoğun olarak kullanılmaktadır.

1.7. Polimerler

Polimerler, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu elde edilen uzun zincirli makromoleküllerdir. Polimerdeki fonksiyonel grupların uygun kimyasal düzenlenmesi ile farklı özelliğe ve kullanım alanına sahip yeni polimerler elde edilebilmektedir. Bu özellik polimerlerin kullanım alanını büyük ölçüde genişletmektedir. İçinde su bulunan hidrofilik polimerlerin üç boyutlu ağ yapılarına hidrojel denmektedir. Genel olarak, su içeriğinin, kütlenin en az %20'si kadar olması gerekmektedir. Eğer hidrojin su içeriği kendi kütlesinin %100 kadarı veya daha fazlası ise hidrojel, süper absorplayıcı olarak isimlendirilir. Hidrojellerin en önemli karakteristik özelliği suyun varlığında şişmeleri ve yokluğunda büzülmeleleridir. Şişmenin miktarı, polimer zincirlerinin doğasına (genellikle hidrofilikliğine) ve çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır (Park ve Park 1996).

Hidrojellerin hazırlanmasında, çok değişik polimerizasyon teknikleri kullanılmaktadır. Kimyasal yöntemin yanısıra, yüksek enerjili ışınlar (γ , elektron demetleri, x ışınları v.b) kullanılarak da hidrojeller elde edilebilmektedir.

1.7.1. Hidrojellerin sınıflandırılması

Hidrojeller, hazırlama yöntemi, iyonik yük ve fiziksel yapılarına bağlı olarak sınıflandırılabilir. Hazırlama yöntemine göre 4 tür hidrojel bulunmaktadır. Bunlar sırayla aşağıdaki gibi adlandırılır:

- 1- Homopolimerik hidrojeller
- 2- Kopolimerik hidrojeller

3- Çoklu polimerik hidrojeller

4- IPN (Interpenetrating Polymer Networks).

1.7.2. İç içe geçmiş ağ yapılı polimerler (Interpenetrating Polymer Networks)

IPN'ler genel tanımını ile, iki veya daha fazla polimerin, ağ yapısı formunda en azından birinin sentezinin veya çapraz bağlanmasının diğeri varlığında yapılması ile gerçekleşir. İki çapraz bağlı yapı birbiriyle iç içe geçmiş bir görünüm sergilerler.

Ağ yapı, polimer zincirlerinin kimyasal bağlanması ile (kovalent bağ) veya fiziksel bağlanma ile olur ki sonuçta çoklu polimer zincirleri içeren faz bölgeleri veya kristaller oluşur. Çoğu IPN yapıları moleküler seviyede iç içe geçmemiş olmasına rağmen düzenli tasarlanmış formları nanometre boyutunda faz bölgelerine ayrılır. Bu fazlar birbirleriyle iç içe geçerek sürekli iki faz oluştururlar ki iki veya daha fazla faz makroskopik ölçüde sürekli dir. Bu iki sürekli faz davranışı, IPN'lerin eşsiz özelliklere sahip olmasına yol açar.

IPN'ler kompleksirici ajan olarak ve ayrıca çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bugün ticari olarak IPN'ler, enerji absorplayan materyal, otomobil tamponu, dış dolgu malzemeleri, kontak lens, medikal uygulamalarda, yanık kaplama filmi, kontrollü salım cihazları, gürültü ve titreşimleri azaltıcı malzeme ve membran olarak kullanılmaktadır.

1.8. Radyasyonun Polimer Üzerine Uygulamaları

Polimerler üzerine radyasyonun uygulamaları, sertleştirme, çapraz bağlama ve aşılama yapılarak kaplamada, kompozitlerde, lastiklerde ve hidrojeller gibi polimerlerin üretilmesinden işlenebilmesine kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Radyasyon, polimerlerin modifikasyonunu sağlayarak, dayanıklılık, uzun ömür, istenilen mekanik özellikler kazandırmaktadır (Clough ve Shalaby 1991). En önemli uygulama alanlarından biri olan biyomedikal alanda tıbbi malzemelerin sterilizasyonu, toksik olan etilen oksit yerine radyasyonla yapılmaktadır. Bunun yanında, polimerlerin çapraz bağlanması ile

üstün kaliteli ürünler elde edilebilmektedir. Polimerlerin radyasyonla yüzey kaplama alanlarında kullanımı ise, manyetik bantlardan kompakt disklere ve medikal malzemelerin koruyucu bir polimerle kaplanmasına kadar çeşitlilik göstermektedir. Radyasyonla muamele edilen polimerik malzemelerin, elektronik ve uzay teknolojisinde kullanımının önemi gün geçtikçe artmaktadır (Reichmanis *et al.* 1993).

Radyasyon uygulamalarında en çok γ , X ışınları ve hızlandırılmış elektronlar kullanılır. Özellikle tek kullanımlık medikallerin (şırınga ve eldivenler) sterilizasyonunda ^{60}Co - γ kaynakları kullanılmaktadır. γ - ışınları, 3×10^{-10} - 3×10^{-12} m arasında kısa dalga boyuna sahip radyoaktif izotop kaynaklı elektromanyetik radyasyonlar olup çok giricidir. Enerji aralığı 40 keV-4 MeV' dir. En yaygın kullanılan gama kaynağı ^{60}Co 'dan 1,17 ve 1,33 MeV enerjilerine sahip iki ayrı monokromatik ışın sağlanmaktadır. Dalga boyu, $\lambda = 10^{-12}$ m' dir. ^{60}Co 'ın yarılanma ömrü 5,3 yıldır. Bu nedenle doz hızı devamlı ölçülmeli ve her seferinde hesaplanmalıdır. Kullanılan bir diğer γ kaynağı ise ^{137}Cs 'dir. Yarılanma ömrü 30 yıl olan bu γ kaynağı, 0,662 MeV enerjiye sahiptir. Kullanımı gittikçe artmakta olan hızlandırılmış elektronlar da önemli bir radyasyon kaynağıdır. Bunun en önemli nedenleri arasında elektron demetinin gücü, enerjisi, geometrisi, yoğunluğu ve kontrollü olarak geniş bir aralıkta değiştirilebilmesi sayılabilir (Akkaş 1996).

1.8.1. Radyasyon Birimleri

İyonlaştırıcı radyasyonlarla yapılan çalışmalarda sonuca ulaşılabilirlik ve oluşabilecek zararlı biyolojik etkileri belirleyebilmek için radyasyon miktarının bilinmesi gereklidir. Bu amaçla geliştirilecek ölçüm yöntemleri için her şeyden önce radyasyonu ölçecek bazı birimlerin tanımlarının yapılması zorunludur.

Uluslararası Radyasyon Birimleri Komitesi (ICRU) radyasyon çalışmalarında kullanılan kavramlar olan aktivite, ışınlama, absorplanmış doz (soğurulma dozu) ve doz eşdeğeri için özel birimler tanımlamıştır. Bunlar sırasıyla; Curie (Ci), Röntgen (R), rad ve rem'dir. Bu özel birimler 1986 yılından itibaren terk edilmeye başlanmış ve yerine bütün dünyada kullanılan birimlerin aynı olması düşüncesiyle M.K.S. sistemini esas alan 'Uluslararası

Birimler Sistemi (SI) kullanılmaktadır. Aynı kavramlar için SI birimleri sırasıyla Becquerel (Bq), Coulomb (C/kg), Gray (Gy) ve Sievert (Sv) dir.

Aktiflik birimi: Özel birim olarak Curie (Ci), SI birimi olarak Becquerel (Bq) kullanılmaktadır. Uluslararası Standartlar ve Radyoaktivite Birimleri Komisyonu Curie'yi, bir saniyede 3.7×10^{10} parçalanma gösteren radyoaktif madde miktarının aktivitesi olarak tanımlar. Yani,

$$1\text{Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

dir.

SI birimlerinde aktivite birimi Becquerel (Bq) olup, saniyede 1 parçalanma gösteren radyoaktif maddenin aktivitesi olarak tanımlanır. Yani,

$$1\text{Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$$

Ci ve Bq arasındaki dönüşüm,

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq} \text{ veya } 1\text{Bq} = 2,703 \times 10^{-11} \text{ Ci}$$

şeklinde ifade edilebilir.

Işınlama birimi: Özel birim olarak Röntgen (R), SI birimi olarak Coulomb/ kilogram (C/kg) kullanılmaktadır.

Röntgen (R), normal hava koşullarında (0 °C ve 760 mm Hg basıncı) havanın 1 g'ında $1,61 \times 10^{12}$ iyon çifti oluşturan X veya γ radyasyon miktarıdır.

SI birimlerinde ışınlama birimi Coulomb/kilogram (C/kg) olup özel bir isim verilmemiştir. C/kg, normal hava şartlarında havanın 1 kg'ında 1 Coulomb'luk elektrik

yükü değerinde pozitif ve negatif iyonlar oluşturan X ve γ radyasyon miktarıdır. R ve C/kg arasındaki dönüşüm,

$$1\text{R} = 2,58 \times 10^{-4} \text{ C/kg veya } 1\text{C/kg} = 3,876 \times 10^3 \text{ R}$$

şeklinde ifade edilir.

Soğurulma doz birimi: Özel birim olarak Rad, SI birimi olarak Gray (Gy) kullanılmaktadır. Röntgen, X ve γ ışınlarından başka radyasyon türleri için kullanılamaz. Oysa α , β ve nötron gibi radyasyonlar da geçtikleri ortama, ortamın özelliğine bağlı olarak enerji verirler. Bu sebeple radyasyonun cinsinden, enerjisinden ve soğurucu (absorplayıcı) ortamın özelliğinden bağımsız yeni bir birime ihtiyaç duyulmuştur. 1953 yılında Uluslararası Radyasyon Birimleri ve Ölçüleri Komisyonu tarafından, ışınlanan maddenin birim kütlede soğurulan enerji için, soğurulan (absorplanan) doz veya sadece doz birimi olarak 'rad' tariflenmiştir. Bu tanıma göre 1 rad, ışınlanan maddenin 1 kg'ına 10^{-2} joule'lük enerji veren radyasyon miktarıdır. Bu doz birimi hem parçacık hem de foton özellikli radyasyonların ortam içinde soğurulan enerji miktarını gösteren bir niceliktir.

SI birimleri sisteminde absorplanmış doz birimi olarak Gray (Gy) tanımlanmıştır. Bu tanıma göre 1Gy, ışınlanan maddenin 1 kg'ına 1 joule'lük enerji veren radyasyon miktarıdır. Rad ve Gy arasındaki dönüşüm,

$$1 \text{ rad} = 10^{-2} \text{ Gy veya } 1 \text{ Gy} = 10^2 \text{ rad}$$

şeklinde ifade edilir.

Doz eşdeğeri birimi: Özel birim olarak rem, SI birimi olarak Sievert (Sv) kullanılmaktadır. Radyasyonun bir sistemde oluşturacağı değişiklikler soğurulan enerjiye bağlıdır. Ancak biyolojik bir ortamda gözlenen değişimlerde başka faktörlerin de rolü vardır. Öyle ki, farklı tip radyasyonlardan soğurulan enerjiler eşit olsa bile bunlardan kaynaklanan biyolojik etki sadece soğurulan doza bağlı değildir. Bu gerçekler yeni bir birimin tanımlanmasını gerekli kılmıştır. Bu da 'rad' cinsinden hesaplanan soğurulan doz

miktarını, biyolojik etkiyi hesaba katacak bir takım faktörlerle çarparak elde edilir. Bu yeni birime rem (rontgen equivalent man) denir ve

1 rem: 1R'lik X- veya γ - ışını ile aynı biyolojik etkiyi meydana getiren herhangi bir radyasyon miktarıdır. Doz eşdeğeri ise,

Doz eşdeğeri (rem) = Soğurulan Doz (rad) x Faktörler

formülü ile hesaplanır. SI birimler sisteminde Doz eşdeğeri birimi J/kg olup bunun özel adı Sievert (Sv)'tir. Sievert: 1Gy'lik X- veya γ ışını ile aynı biyolojik etkiyi meydana getiren herhangi bir radyasyon miktarıdır. rem ile Sv arasındaki dönüşüm,

1 rem = 10^{-2} Sv veya 1 Sv = 10^2 rem=1 J/kg
şeklinde ifade edilir.

1.9. Kimyasal Kinetik

Kimyasal kinetik, kimyasal tepkimelerin zamanla ilerleyişini ve ilerleme hızını değiştirme olanaklarını araştıran bir bilim dalıdır. Tepkimeye giren maddelerin birbirleriyle etkileşerek tepkimeden çıkan maddeleri oluşturabilmeleri için olası yollar ve bu yolların değiştirilmesi için yapılması gereken etkileri kimyasal kinetik inceler. Kimyasal tepkime hızlarının belirlenmesi, kontrol edilmesi ve atomik ya da moleküler düzeydeki tepkime mekanizmasının açıklanması kimyasal kinetiğin ana konularıdır. Bir tepkimenin, başlamasından denge konumuna ulaşmasına dek geçen süre içindeki tüm etkileşimler kimyasal kinetik içinde incelenir.

Bir maddenin derişiminin zamanla değişimine “tepkime hızı” denir. Tepkime hızına derişimin yanı sıra sıcaklık, ortamda bulunan ve doğrudan tepkimeye girmeyen maddeler de (katalizör, inhibitör,..) önemli ölçüde etki eder. Bunlardan başka çözeltili tepkimelerinde

çözücünün cinsi, iyonik tepkimelerde çözeltinin iyonik kuvveti tepkime hızına etki eden faktörlerdendir.

Tepkime hızının derişime bağlılığı farklı tepkimelerde farklı Şekillerde olabilir. Tepkime hızının derecesi, tepkimeye giren maddelerin, hız ifadesinde yer alan derişimlerinin kuvvet terimlerinin toplamına eŐittir. Her ne kadar tepkime derecesi ile tepkimeye giren moleküllerin sayısı (molekularite) bazı basit tepkimelerde aynı ise de mekanizması karmaŐık olan tepkimeler için bu kıyaslama anlamsızdır. Yani bir tepkimenin stokiyometrik eşitliğinden derecesini söylemek mümkün değildir. Tepkimenin derecesi ancak deneyler sonucu tayin edilebilir.

1.9.1. Derişimler ve tepkime hızları

En genel bir biçimde, tepkime hızı tepkimeye giren maddelerin derişimine bağlıdır. Kimyasal kinetik çalışmalarında derişimler, genellikle 1 litre çözeltide çözünen maddenin mol sayısı yani molarite olarak alınır. Bir kimyasal tepkime için genellikle deneysel yoldan belirlenen tepkime hızları, tepkimeye giren maddelerin derişimlerine bağlı olan matematiksel bir bağıntı Şeklinde yazılır. Bu bağıntılara hız denklemleri denir. Bir tepkime denklemi en genel bir biçimde, tepkimeye giren maddenin derişimine bağlı olarak

$$r = -dc/dt = k c^n \quad (1.9.1.1)$$

Şeklinde yazılabilir. Burada, r tepkime hızını, c tepkimeye giren bir maddenin derişimini, t süreyi, n tepkime derecesini ve k tepkime hız sabitini göstermektedir.

Sıfırncı dereceden tepkimelerin kinetiği: Tepkime hızı tepkimeye giren madde derişiminden bağımsızdır. Bu tür tepkimeler genellikle heterojen katalizle yürür. Tepkimeye girecek moleküller önce katalizör yüzeyinde kemisorplanır. Kemisorplanan

bu moleküllerin sayısı çoğu kez ortamdaki molekül sayısından yani derişimden bağımsızdır. Tepkime hızı (r) için (1.9.1.1) denkleminde $n = 0$ alınarak

$$r = -dc/dt = k \quad (1.9.1.2)$$

yazılabilir. c derişiminin birimi mol/L, t süresinin birimi saniye (s) alındığında k hız sabitinin birimi $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ olur. Süre 0-t arasında değişirken, derişim de c_0-c arasında değişeceğinden (1.9.1.1) denkleminin çözümünden

$$c = c_0 - kt \quad (1.9.1.3)$$

olur.

Birinci dereceden tepkimelerin kinetiği: Birinci dereceden tepkimeler genellikle, $A \rightarrow$ ürünler olarak gösterilir. Tepkime hızı (r) için (1.9.1.1) denkleminde $n= 1$ alınarak

$$r = -dc/dt = kc \quad (1.9.1.4)$$

eşitliği yazılabilir. c derişiminin birimi mol/L, t süresinin birimi saniye (s) alındığında k hız sabitinin birimi s^{-1} olur. Süre 0-t arasında değişirken, derişim de c_0-c arasında değişeceğinden (1.9.1.1) denkleminin çözümünden

$$\ln[c/c_0] = -kt \quad (1.9.1.5)$$

olur.

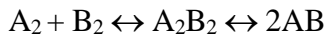
1.9.2. Tepkime hızı ve sıcaklık

Tepkime hız sabiti k'nın sıcaklıkla değişimi Arrhenius denklemi denilen

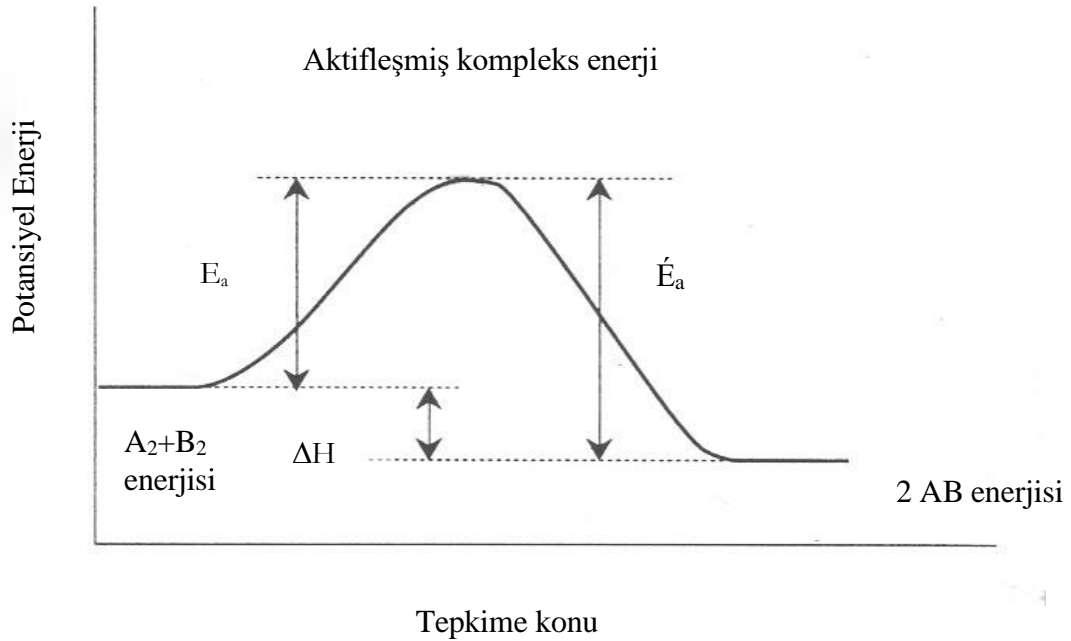
$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (1.9.2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, A tepkimeye bağlı bir sabiti, E_a aktifleşme enerjisini, R gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı göstermektedir.

Tepkimeye giren moleküllerin etkin çarpışmaları ile aktifleşmiş kompleks adı verilen kararsız bir ara bileşik oluşur. Aktifleşmiş kompleksin bağ yapısı tepkimeye giren ve çıkan moleküllerin bağları kadar kararlı değildir. Aktifleşmiş kompleks oldukça yüksek potansiyel enerjiye sahip olup kararsız bir yapıdadır.



tepkimesinin potansiyel enerji-tepkime süresi diyagramı şekil 1.1.'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1. 1. A_2 ve B_2 molekülleri arasında yürüten $A_2 + B_2 \leftrightarrow A_2B_2 \leftrightarrow 2 AB$ tepkimesinin potansiyel enerjisinin tepkime konu ile değişimi

Aktifleşme enerjisi (E_a) tepkimeye girenler ile ürünler arasında aşılması gereken potansiyel enerji engelini simgelemektedir. Tepkimeye giren $A_2 + B_2$ moleküllerinin

potansiyel enerjisi, 2AB ürününün potansiyel enerjisinden daha büyük olduğundan tepkime ekzotermiktir. Bu tür sistemler daima daha kararlı olan düşük potansiyel enerjili durumlara geçmeye meyillidir. Eğer aktifleşmiş kompleks $A_2 + B_2$ moleküllerine parçalanırsa, aktifleşme enerjisi, kinetik enerji olarak yeniden A_2 ve B_2 moleküllerine dağılır. Eğer aktifleşmiş kompleks iki molekül AB vermek üzere ürünler tarafından parçalanırsa E_a ile simgelenen enerji, kinetik enerji olarak AB molekülleri arasında dağılır. Tepkime yürürken aldığı ve verdiği enerjiler arasındaki fark, tepkimenin sabit basınç veya sabit hacim altında yürümesine göre sırasıyla, tepkime entalpisi ΔH veya tepkime iç enerjisi ΔU için

$$\Delta H = E_a - E'_a \quad (1.9.2.2)$$

yazılır. Bu durumda, Şekil 1.1.'den de görüleceği gibi $E_a < E'_a$ olduğundan ΔH tepkime entalpisi eksi işaretli yani tepkime ekzotermiktir.

1.10. Adsorpsiyon

Atom iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olması nedeniyle adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de genellikle eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.10.1)$$

eşitliğine göre adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi ΔH 'nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Çözeltideki hidratize iyonların polimer dokusu içinde tutunması sırasında hem ΔH ve hem ΔS pozitif olabilmektedir. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ bağıntısında ΔG 'nin negatif olabilmesi için bu durumda mutlak değerce $T\Delta S > \Delta H$ olmalıdır. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır. Adsorpsiyon ısı -20 kJ mol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJ mol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir (Sarıkaya 2003).

1.10.1. Adsorpsiyon denge sabiti

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Çözeltiden katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi

Katı + çözelti (c) \leftrightarrow katı-adsorplanmış faz

şeklinde yazılabilir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli çözeltinin $\mu = \mu^0 + RT \ln(c/c^0)$ kimyasal potansiyeline eşit olacağından sırayla

$$\mu_a = \mu^0 + RT \ln(c/c^0) \quad (1.10.1.1)$$

$$\ln(c/c^0) = (\mu_a - \mu^0)/RT = \Delta G^0/RT \quad (1.10.1.2)$$

$$\Delta G^0 = RT \ln(c/c^0) = -RT \ln K \quad (1.10.1.3)$$

eşitlikleri yazılabilir. Buna göre adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge derişimi arasında $K=1/(c/c^0) = c^0/c$ ilişkisi vardır. Buradaki ΔG^0 adsorpsiyon serbest entalpisini göstermektedir. Son iki bağıntı kullanılarak Gibbs-Helmholtz denklemi ile

$$(\partial \ln K / \partial T)_n = -(\partial \ln c / \partial T)_n = \Delta H^0/RT^2 = q_{iz}/RT^2 \quad (1.10.1.4)$$

şeklindeki van't Hoff eşitliği bulunur. Buradaki ΔH^0 adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısısı adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. Buhar fazından adsorpsiyondaki net adsorpsiyon ısısı, izosterik adsorpsiyon ısısından yoğunlaşma ısısı çıkarılarak bulunur. Adsorpsiyon serbest entalpsi ve adsorpsiyon entalpsi arasındaki

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.10.1.5)$$

eşitliğinden adsorpsiyon entropisi bulunur. Veya, ΔG^0 yerine $-RT \ln K$ konularak

$$-RT \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.10.1.6)$$

$$\ln K = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT \quad (1.10.1.7)$$

bulunur. (1.10.1.7) nolu eşitlikten $\ln K$ 'nın $1/T$ ile değişim grafiği çizildiğinde elde edilen doğruların eğim ve kayım değerlerinden ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanabilir. (Sarıkaya 2003).

1.10.2. Adsorpsiyonun uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz maskeleri yapımında, vakum yapılmasında, gaz tepkimelerinin katalizi gibi endüstriyel uygulamalarda faydalanılmaktadır. Çözültiden adsorpsiyon ise, şekerin beyazlatılması ve birçok renkli maddenin renklerinin giderilmesinde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, önemli bir analiz yöntemi olan kromatografik analizde de kullanılmaktadır. Çözelti ya da gaz ortamındaki bazı maddelerin seçimli adsorpsiyonu ile ayırma işlemi, saflaştırılması, nitel ve nicel analizi yapılmaktadır. Değişik ara yüzeylerde olan adsorpsiyonlar ve kullanıldıkları alanlar çizelge 1.2.'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri

Ara yüzey	Ara yüzeyde oluşan olaylar
Katı-gaz	gaz adsorpsiyonu, süblimleşme, sürtünme, katıların bozunması, katılarla gazların kimyasal tepkimesi, katılarda çekme dayanıklılığı, toz, duman, kataliz
Katı-sıvı	çözünmüşlerin adsorpsiyonu, suya karşı koruma, katı sollar, elektrolit işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, minerallerin yüzdürülmesi, kataliz
Katı-katı	katılar arası tepkimeler, adhezyon, kohezyon, alaşımların direnci, sürtünme
Sıvı-gaz	buharlaştırma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük, sis
Sıvı-sıvı	emülsiyonlar

1.10.3. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta yürütülen adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen adsorplanma miktarlarının denge derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir.

Freundlich İzotermi : Heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon için kullanılan deneysel olarak geliştirilmiş bir izotermdir. Freundlich bağıntısı,

$$y = kc^n \quad (1.10.3.1)$$

ile ifade edilir. Burada y, bir gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı, c denge anında sulu çözeltide kalan madde derişimidir. Bu izoterme göre, denge anında sulu çözeltide kalan madde derişimi ile, katı fazdaki madde derişimi arasında bir orantı vardır. Buradaki k ve n sabitler denel yoldan belirlenir. Freundlich denkleminin logaritması alınırsa,

$$\log y = \log k + n \log c \quad (1.10.3.2)$$

bulunur. $\log(y)$ 'nin $\log c$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi n'i, y eksenini kestiği değer de $\log k$ 'yı verir.

Langmuir İzotermi : Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır; y değeri bir limite erişir ki, bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanmış maddenin bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Oysa Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek, Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Bu denklem, kimyasal adsorpsiyonun yanısıra tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir.

Birim yüzeyin kaplanma kesri θ ise; serbest birim yüzey kesri $(1 - \theta)$ olur. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşitliğinden denge hali için

$$k_1c(1-\theta) = k_2 \theta \quad (1.10.3.3)$$

$$\theta = k_1 c / (k_2 + k_1 c) \quad (1.10.3.4)$$

bağıntıları yazılabilir. Burada c denge derişimini, k_1 adsorpsiyon hız sabitini ve k_2 desorpsiyon hız sabitini göstermektedir. Son bağıntıda $k_1/k_2 = K$ alınarak

$$\theta = K c / (1 + Kc) \quad (1.10.3.5)$$

yazılabilir. Burada K adsorpsiyonun kinetik denge sabitini göstermektedir. Örtülme kesri, aynı zamanda $\theta = y/y_m = n/n_m = v/v_m$ şeklinde yazılabilir. Burada y , n ve v sırayla mg/g, mol/g ve cm^3/g cinsinden adsorpsiyon kapasitesini; y_m , n_m ve v_m ise monomoleküler adsorpsiyon kapasitelerini göstermektedir. Buna göre, Langmuir denklemi için sırayla

$$K c / (1 + Kc) = y/y_m = n/n_m = v/v_m \quad (1.10.3.6)$$

$$y = y_m (Kc / (1 + Kc)), \quad n = n_m (Kc / (1 + Kc)), \quad v = v_m (Kc / (1 + Kc)) \quad (1.10.3.7)$$

$$c/y = 1/Kn_m + c/y_m, \quad c/n = 1/Kn_m + c/n_m, \quad c/v = 1/Kv_m + c/v_m \quad (1.10.3.8)$$

eşitlikleri yazılabilir. Son bağıntıların grafikleri birer doğru vermektedir. Doğruların eğim ve kaymasından elde edilen eşitliklerin ortak çözümünden kinetik denge sabiti (K) ve monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi (y_m , n_m , v_m) hesaplanır. Kinetik denge sabiti van't Hoff denkleminde kullanılarak adsorpsiyon için entalpi, entropi ve serbest entalpisi değişimleri bulunabilir. Elde edilen ΔH , ΔS ve ΔG değerleri $K = c^0/c$ şeklinde tanımlanan termodinamik denge sabitinden elde edilen değerlerle kıyaslanarak adsorpsiyon olayı daha ayrıntılı tartışılabilir.

Dubinin-Radushkevich İzotermi (D-R): Polonyi tarafından adsorpsiyon potansiyeli aşağıdaki eşitlik ile tanımlanmıştır.

$$\varepsilon = RT \ln(c_0/c) = -\Delta G \quad (1.10.3.9)$$

Burada, R evrensel gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı, c_0/c bağıl derişimi, ΔG Gibbs serbest enerjisini göstermektedir. Dubinin ve Radushkevich gözenek hacmini adsorpsiyon potansiyeline göre grafiğe geçirdiğinde elde ettikleri $v - \varepsilon$ eğrisinin bir Gauss dağılımı olduğunu ileri sürmüştür. Bu dağılımın denklemini de

$$v = v_m e^{-k\epsilon^2/\beta^2} \quad (1.10.3.10)$$

şeklinde vermişlerdir. Burada, v özgül mikro-mezogözenek hacmini, v_m özgül mikrogözenek hacmini, ϵ Polonyi adsorpsiyon potansiyelini, β adsorplanan maddeye ilişkin bir sabiti ve k adsorplayıcıya ilişkin bir sabiti göstermektedir. Son bağıntı

$$\ln v = \ln v_m - k\epsilon^2/\beta^2 = \ln v_m - (k/\beta^2) R^2 T^2 \ln^2 (c^0/c) \quad (1.10.3.11)$$

şeklinde de yazılabilir. Eğer $\ln v - \ln^2 c^0/c$ grafiği çizildiğinde, belli derişim aralığında doğru verirse adsorpsiyon olayının (D-R) izotermine uyduğu varsayılır.

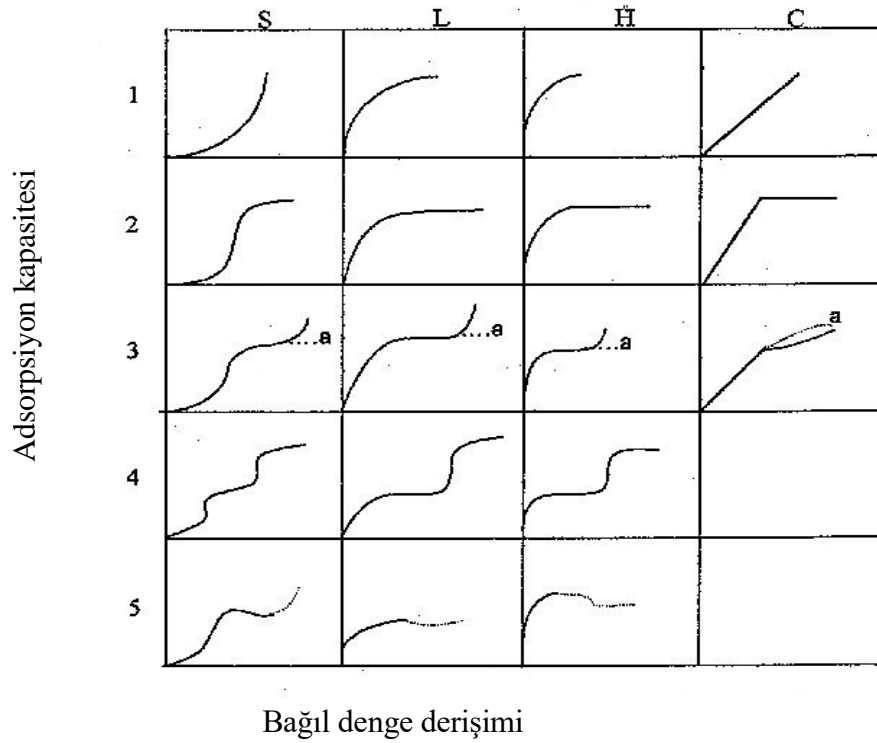
v ve v_m yerine sırayla n ve n_m molar adsorpsiyon kapasiteleri alınarak son bağıntı

$$\ln n = \ln n_m - k/(\beta^2 R^2 T^2) \ln^2 (c^0/c) \quad (1.10.3.12)$$

$$\ln n = \ln n_m - D \ln^2 (c^0/c) \quad (1.10.3.13)$$

şekillerinde de yazılabilir. Buradaki $D = k/(\beta^2 R^2 T^2)$; adsorban, adsorplanan ve sıcaklığa bağlı bir katsayıdır.

Adsorpsiyon izotermlerine ilişkin Giles sınıflandırması: Şekil 1.2.'de Giles' e göre (Giles *et al* 1960) adsorpsiyon sınıflandırması verilmiştir.



Şekil 1.2. Giles'e göre adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması

Giles adsorpsiyon izotermelerinin ana sınıfları; S, L (Langmuir tipi), H (yüksek çekimli) ve C (sabit dağılım) olarak isimlendirilmiştir. Ayrıca 3. tip izotermeleri üzerinde 'a' ile gösterilen eğriler, bu izoterm tipleri için normalden sapmaları göstermektedir.

S izotermi: Bu izoterm tipinde, madde derişimi arttıkça adsorpsiyon kolaylaşmaktadır. Bu izotermi gözlenebilmesi için şu özellikler aranmaktadır. Çözünen molekülleri monofonksiyoneldir yani molekülde adsorpsiyon için tek bir işlevsel grup bulunmaktadır. Çözünen molekülleri, adsorpsiyon tabakasında, düzgün geometride ve düşey konumda istiflenmeye izin verebilecek orta derecede moleküller arası etkileşimlere sahip olmalıdır. Çözünen molekülleri, adsorplayıcı yöreler bakımından diğer adsorplanan türler ve çözücü molekülleri ile yarışmalı adsorpsiyon gösterebilmelidir.

L İzotermi: Bu izoterm tipinde, adsorplayıcı madde ile çözünen molekülleri arasındaki etkileşimin birebir olduğu ve yüzeye daha fazla çözünen molekül gönderildiği zaman ise adsorpsiyonun güçleştiği belirtilmektedir. Bu izoterm tipinin gözlenebilmesi şu özelliklere

bağlıdır. Adsorplanan moleküller yüzeyde tek tabakalı olarak tutunmalıdır. Adsorplanan moleküller düşey konumda yüzeye yerleşirler ve az da olsa çözücü yarışı ile karşılaşır.

H İzotermi: L izotermimin özel bir grubu olan H tipinde, çözünen molekülleri, seyreltik çözeltilerde yüksek etkinlik göstermekte ve hemen hemen tamamı adsorplanmaktadır. Adsorplanan moleküller genellikle büyük birimlerdir.

C İzotermi: Doğrusal grafiklerdir ve çözünen türler katı içerisine çözücünden daha kolay girdiğinde görülür. Bu tip adsorpsiyon çözücüsüz adsorpsiyon olarak da anılır. Bu izoterm tipinde çözünen molekülleri, çözücü ve adsorplayıcı üzerinde sabit dağılıma sahiptir. Bu izoterm, çözünen maddenin, karışmayan iki sıvı içerisinde dağılması ile elde edilmektedir. Bu izoterm tipinin gözlenebilmesi için şu özellikler sağlanmalıdır. Adsorplayıcılar, esnek moleküllere ve farklı kristalin bölgelere sahip gözenekli yapıda olmalıdır. Adsorplayıcı, çözücü moleküllerinden çok çözünen molekülleri ile etkileşime girmelidir. Çözünen moleküllerinin, adsorplayıcının kristalin bölgelerine giricilik gücünün çözücünden daha iyi olması gerekmektedir.

1.10.4. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen bir çok etken bulunmaktadır. Bunların en önemlileri; adsorplananın derişimi, sıcaklık, pH ve adsorplayıcının türü ve miktarı olarak sıralanabilir.

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

Sıcaklık: Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi değişik şekillerde olabilir Ancak genel olarak adsorpsiyon sıcaklıkla azalır. Sıcaklık makromoleküllerin zincir esnekliğini etkilemekte

ve desorpsiyona neden olabilmektedir. Adsorpsiyonda etkinlenmemiş bir durum söz konusu iken desorpsiyonun gerçekleşmesi için etkinleşme enerjisine ihtiyaç vardır. Sıcaklığın artması ile gereken etkinleşme enerjisi sağlandığı ölçüde adsorplanan moleküller desorpsiyona uğrar.

PH etkisi: Çoğu polimerlerin özellikle de iyon değiştiricilerin yapılarında iyonlaşabilen asidik grupların bulunduğu bilinmektedir. Artan pH ile yapıdaki bu gruplar daha çok iyonlaşmakta ve çözeltiliyle olan etkileşimleri artmaktadır.

Tür ve kütle etkisi: Adsorplayıcı türü ve miktarının değişmesiyle adsorplanan madde miktarı da değişir. Aynı adsorplanan derişimi için, adsorplayıcının gözenekliliği ve miktarındaki farklılıklar moleküllerin tutunabileceği yüzey merkezlerinin sayısını değiştireceğinden adsorplanan madde miktarının değişimine de neden olur.

2. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Sulu ortamlardan uranyum kazanılması ve zenginleştirilmesi için polietilen glikolün akrilonitril içindeki çözeltisinin değişik dozlarda ışınlanması ile oluşturulan IPN (Interpenetrating Polymer Networks) polimerlerinden, IPN'ye dönüşümü yaklaşık %60 olanına amidoksimleştirme tepkimesi uygulanarak yeni bir polimerik adsorban elde edilmiş ve bu polimerin sulu ortamlardan uranyum adsorplama kapasitesi araştırılmıştır. Akrilonitrildeki nitril (CN) grubunun, hidroksilamin (NH₂OH) ile amidoksim (HONCNH₂) grubuna dönüştürülmesi tepkimesinin kinetiği sulu ortamda ve NH₂OH/CN = 1,25 molar oranında, üç farklı sıcaklık için 3-4 gün süre ile incelenmiştir. Amidoksimleşme derecesi, FTIR spektrometresi ile, uranil iyonu adsorpsiyonu ise UV spektrofotometresi, gama spektrometresi ve gravimetrik yoldan belirlenmiştir. Polimerik adsorbanın yüksek bir verimle UO₂⁺² iyonlarını adsorpladığı görülmüştür (~540 mgU/gIPN) (Güler vd 1997).

Çevre örneklerinde bulunan düşük derişimlerdeki suya geçen uranil iyonunun verimli bir şekilde tutulabilmesi için hem suda şişmeyi sağlayan hidrofilik grupları hem de uranyumla şelat yapabilen amidoksim grubunu içeren yeni bir polimerik adsorban geliştirilmiş ve maksimum uranyum adsorplama kapasitesine ulaşılabilen optimum amidoksimleştirme koşulları saptanmıştır. Ayrıca, optimum koşullarda üretilen amidoksimleştirilmiş IPN'lerin hazırlanan yapay uranyum çözeltilerinden adsorpsiyonu incelenmiştir. IPN'nin pH'ı yanında içerdiği anyon ve katyonların uranyum adsorpsiyonuna etkileri de incelenmiştir. Katyonların varlığının uranyum adsorpsiyonunu düşürdüğü, anyonların varlığının ise adsorpsiyon üzerine herhangi bir etkisi olmadığı belirlenmiştir (Güler vd 2003).

Uranyum ve toryum madenlerinden kaynaklanan sulardaki uranyum, toryum ve bunların bozunma ürünlerinin giderilmesi amacıyla polietilen glikolün akrilonitrildeki çözeltisinin ⁶⁰Co γ - kaynağıyla 14 kGy dozda ışınlanmasından elde edilen ve amidoksimleştirilen IPN, adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon sonrası IPN adsorbanlar NaI (TI) ve HPGe dedektörlü 2 farklı γ -spektrometresi ile sayılarak adsorbanın gramı başına

adsorplanan Pb, Ac, Bi, Tl miktarları belirlenmiştir. Adsorpsiyon eğrilerinin Langmuir tipi adsorpsiyon izotermine uyduğu saptanmıştır (Baybaş vd 2003).

Sulu çözeltilerden uranil iyonu adsorpsiyonunda kullanılmak üzere Akrylonitrile/ N-Vinyl 2-pyrrolidone esaslı IPN polimeri sentezlenerek amidoksimleştirilmiştir. Amidoksimleştirilmiş IPN lerin uranyum adsorpsiyonu farklı uranil iyonu çözeltilerinde (850-1600 ppm) incelenmiştir. Tüm adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları UO_2 ve amidoksim grup arasındaki bağlanmanın Langmuir tip izotermine uyduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 0,75g UO_2^{2+} /g kuru amidoksimleşmiş IPN olarak bulunmuştur. UO_2^{2+} iyonu adsorpsiyon kapasitesini artırmak için amidoksimleşmiş IPN alkali ile muamele edilmiş, fakat önemli bir artış gözlenmemiştir (Pekel vd 2001).

Sulu ortamlardan, yüksek miktarda uranil iyonu tutulması için P(VP/AN) hidrojelleri ve PVP/AN iç içe geçmiş ağ yapıları $^{60}Co-\gamma$ kaynağı kullanılarak hazırlanmıştır. Bu polimerik sistemlerin karakterizasyonu, amidoksimasyon tepkimesi ve uranil iyonu adsorpsiyonları çalışılmıştır. Kullanılan polimerlerin, amidoksimasyon öncesi ve sonrası, yapısal ve ısıl karakterizasyonları FTIR ve TGA yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Uranil iyonu adsorpsiyonu için kopolimerler 850-1850 mg/L aralığındaki UO_2^{2+} iyon çözeltilerinde bekletilmişler ve uranil iyonu denge derişimleri UV spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir. P(VP/AN) ve PVP/AN sistemleri için adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Maksimum adsorplanan UO_2^{2+} miktarı gram kuru P(VP/AN) ve PVP/AN için sırasıyla 0,54 ve 0,75 g olarak bulunmuştur (Şahiner 1997).

Hidroksamik asit hidrojelinin uranil iyonu adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu polimerin adsorpsiyon sonrası FT-IR analizlerinden yararlanılarak olası bağlanma mekanizması önerilmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda UO_2^{2+} iyonunun bu polimere bağlanma tepkimesinin birinci dereceden bir tepkime olduğu saptanmıştır Denge üzerine derişim, sıcaklık, pH ve adsorplayıcı kütlelerinin etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar ile 1 g poli (hidroksamik asit) polimerinin uranil çözeltilerinden 26-465 mg uranyum (VI) adsorpladığı görülmüştür (Çaldıran 1997).

N-vinyl 2-pyrrolidone/acrylonitrile kopolimerik hidrojelleri gama radyasyonu kullanılarak sentezlenmiş ve uranil iyonu adsorpsiyonu için amidoksimleştirilmiştir. Amidoksimleşmiş kopolimerle farklı uranil iyon çözeltilerinde (1000-1850 ppm) çalışılmıştır. Stokiyometrik hesaplardan, UO_2^{+2} ve amidoksim grup arasındaki bağın 1/4 olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon çalışmalarının sonuçlarından uranil ve amidoksim grupları arasındaki etkileşimin Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi 0,54g UO_2^{+2} /g kuru amidoksimleşmiş kopolimerik hidrojel olarak bulunmuştur (Pekel vd 2000).

Uranil iyonu adsorpsiyonunda kullanılmak üzere akrilamid-maleik asit hidrojelleri, sulu çözeltilerinin gama radyasyonuna tabi tutulmasıyla elde edilmiştir. Bu şekilde iki tip jel hazırlanmış ve UO_2^{+2} adsorpsiyonu araştırılmıştır. UO_2^{+2} iyonu ile yapılanmış jellerin, suyla hazırlanmış jellere göre %15-20 daha fazla UO_2^{+2} iyonlarını adsorbe ettikleri gözlenmiştir. Hidrojellerin uranil iyon adsorpsiyon kapasitesinin jel sistemindeki maleik asit miktarı ve çözeltideki uranil iyonu derişiminin artmasıyla arttığı bulunmuştur (Akkaş ve Güven 2000).

Uranyumun kalay (IV) antimonat (SnSb) üzerinde, sulu nitrat çözeltilerinden katyon değişim mekanizması ile adsorplanması da çalışılmıştır. Bu çalışmada elde edilen kinetik ve termodinamik değerlerden, olayı kontrol eden mekanizmanın partikül içi difüzyon olduğu bulunmuştur. Uranyumun SnSb tarafından adsorpsiyonu, uranyum derişiminin, pH ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Uranyum adsorpsiyonunun endotermik bir olay olduğu ve 30 °C ile 60 °C arasında belirgin bir şekilde arttığı bulunmuştur. Sonuçlar tüm uranyum derişimlerinde Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulanmış ve SnSb'nun hidroksitlerden daha iyi bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır (Badei *et al.* 1992).

Uranyumun sulu çözeltilerden, oda sıcaklığında metal iyonlarıyla (Ni, Co, Cu, Zn) doyurulmuş kömür tarafından adsorpsiyonu incelenmiştir. Kömürün, beraberinde metal iyonları içermesinin uranyumun adsorpsiyonunu düşürdüğü bulunmuştur. Sonuçlar, Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanmıştır. Dubinin-Radushkevich eşitliğinden elde edilen adsorpsiyon enerji sabiti K'dan adsorpsiyon enerjisi hesaplanmıştır. Uranyum

derişimini ölçmek için X-ışını floresans spektrometresi kullanılmıştır (Qadeer *et al.* 1993).

Uranyumun moleküler elek (13X) üzerindeki adsorpsiyonu, çalkalama zamanı, adsorban miktarı, çözelti derişimi, pH ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Uranyum adsorpsiyonuna Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermi uygulanmıştır. $\ln K_D$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiklerdeki doğruların eğim ve kayım değerlerinden ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlardan adsorpsiyon tepkimesinin endotermik olduğu bulunmuş ve anyonların uranyum adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir (Qadeer 1995).

Kompozit iyon değiştirici üzerine uranyum adsorpsiyonunun kinetik çalışmaları kapsamında sulu çözeltideki U (VI) iyonlarının zeolit X bazlı kompozit iyon değiştirici üzerine adsorpsiyonunun kinetiği 30 °C ve 60 °C sıcaklıklarda farklı zaman aralıklarında incelenmiştir. Maksimum sorpsiyon kapasitesi 0,1517 mg/g kompozit iyon değiştirici olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon Langmuir modelinin lineer olmayan şekline uymaktadır (Akyil vd 1996).

Bir şelat oluşturucu reçine 0,01 M uranyum içeren pH'sı 3,25 olan nitrat çözeltisinde uranyum adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Reçinelerin bağlı performanslarını ölçmek için uranyum ekstraksiyonu zamanla incelenmiştir ve bazı adsorpsiyon profilleri elde edilmiştir. Alkali muamele ile uranyumun ligandlara hızlı geçişinin sağlandığı gözlenmiştir (Kabay ve Egawa 1998).

Uranyumun sulu çözeltilerden Kizelgur (diatomite) vasıtasıyla uzaklaştırılması ile ilgili olarak 4 farklı tip kizelgurun uranyum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Seçilen kizelgur örneklerinin uranyum adsorpsiyonu; uranyum derişimi, çözelti pH'ı, süre, sıcaklık değiştirilerek incelenmiştir. Ölçümler UV-VIS 260 spektrofotometresi ile yürütülmüştür. Uranyum adsorpsiyonunun sıcaklık artışıyla azalması sonucundan kizelgur üzerine uranyum adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğu ve Langmuir tip adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur (Ölmez vd 1999).

Uranyum çözeltisinin montmorillonit, kaolinit, hallosit ve illit tipi kil mineralleri tarafından adsorpsiyonuna; adsorban miktarının, uranyum başlangıç derişiminin ve pH'nın etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermlerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon tepkimesinin mekanizmasının yorumlanması için düşük ve yüksek derişimlerde hız sabitleri hesaplanmış ve düşük derişimlerde tepkime mekanizmasının partikül difüzyonu olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon tepkimeleri dört kil minerali için 5 farklı sıcaklıkta yapılmış termodinamik sabitler ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 hesaplanmıştır (Kilisoğlu 2000).

^{60}Co - γ ışınları kullanılarak farklı bileşimlerde Poli (2-Hidroksietil metakrilat /maleik asit) P(HEMA/MA) ve Poli(2-Hidroksietil metakrilat/itakonik asit) P(HEMA/IA) hidrojelleri sentezlenerek uranil iyonları (UO_2^{2+}) adsorpsiyonunda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Hazırlanan bu hidrojellerin UO_2^{2+} iyonları adsorpsiyon kapasitesine pH, sıcaklık, iyonik şiddet ve derişimin etkisi DPP (Diferansiyel pulse polarografisi) tekniği kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca ön düzenlenmiş P(HEMA/IA) hidrojelleri de hazırlanarak UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonları varlığında incelenmiştir. Hidrojellere UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyon mekanizması FTIR spektrumları değerlendirilerek açıklanmaya çalışılmıştır (Özyürek 2003).

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışma Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkez Müdürlüğü, Nükleer Kimya Bölümü Laboratuvarlarında Eylül 2002-Kasım 2003 tarihleri arasında yapılmıştır.

3.1. Kullanılan Maddeler

Akrilonitril(AN)	C_3H_3N	Merck
Dimetil formamidde (DMF)	$HCON(CH_3)_2$	Fluka
Polietilen glikol (PEG) 35000	$HO(C_2H_4O)_nH$	Merck
Uranil nitrat	$UO_2(NO_3)_2$	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck
Sodyum salisilat	$C_7H_5NaO_3$	Merck
Hidroksilamin hidroklorür	$H_2NOH.HCl$	Aldrich

firmalarından sağlanmış ve olduğu gibi kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

^{60}Co “ISSLODOVATELJ”-Gama Işınlama Sistemi: TAEK ANTHAM da mevcut 2.09 kGy/saat doz hızına sahip ^{60}Co -gama kaynağı kullanılarak Polietilen glikolün (PEG,35000) akrilonitril (AN) içerisindeki çözeltisi 14,1 kGy dozda ışınlanmıştır.

Gama Spektrometrik Sistem: 110cm³ kuyu-tipi HPGe dedektörlü, ORTEC-GWL-110220-S marka sistemde gama radyasyonu ölçülerek amidoksimleştirilmiş IPN’lerin UO_2^{+2} iyonu adsorpsiyonu belirlenmiştir. Pik alanları uranyumun 63,3 keV enerjisi için saptanmıştır.

UV Spektrofotometre: VARIAN marka Carry 100 model sistemde IPN polimerin uranil nitrat çözeltisindeki adsorpsiyonu sonrası kalan çözeltilerinde absorbans değerleri

öiçümlere UO_2^{+2} iyonu adsorpsiyonu belirlenmiştir. Spektrofotometrede ölçüm kolaylığı sağlamak için komplekşleştirici ajan olarak sodyum salisilat kullanılarak 466 nm'de ölçümler alınmıştır.

FTIR Spektroskopisi: Hacettepe Üniversitesi Bölümünde bulunan MATTSON 1000 model Fourier Transformlı İnfrared Spektrometresi (FTIR) kullanılarak IPN adsorbanın amidoksimasyon öncesi ve sonrası spektrumları ile birlikte uranil iyonu tutmuş amidoksimli IPN polimerin ve uranil nitrat tuzunun spektrumları alınmıştır.

Rotary Evaporator (LABCONCO Marka): IPN polimerin amidoksimleştirme reaksiyonunda kullanılmıştır.

Hassas Terazi: Terazi Sartorius marka olup 10^{-5} g hassasiyetinde ölçüm yapmaktadır.

Termostatlı ısıtmalı karıştırıcı: Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında kullanılmıştır.

3.3. IPN (Interpenetrating Network) Oluşumu

IPN lerin hazırlanması için, PEG ve AN 1g PEG / 3 ml AN oranında karıştırılarak elde edilen çözeltiler yaklaşık 10 mm çapındaki cam tüplere konuldu. $^{60}Co-\gamma$ kaynağında 2,09 kGy/saat doz hızında toplam 14,1 kGy de ışınıldı. Elde edilen IPN'ler yonga haline getirildi. 16-20 mesh büyüklüğündeki yongalar amidoksimleşme ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanıldı.

3.3.1. IPN'nin dönüşüm tayini

Elde edilen IPN, 40 °C de sabit kütleye getirildikten sonra, belirli bir miktar alınarak $[(m_{IPN})_0]$ 48 saat dimetil formamidde (DMF) ve 24 saat deiyonize suda bekletildi. Daha sonra 40 °C de sabit kütleye ulaşılan kadar kurutuldu ve tartıldı $[(m_{IPN})_S]$.

% Dönüşüm= $100 [(m_{IPN})_S] / [(m_{IPN})_0]$ olarak tanımlanır.

3.3.2. IPN'nin amidoksimleştirilmesi

PEG/AN IPN yapısı üzerindeki $C\equiv N$ gruplarını amidoksim gruplarına dönüştürmek için NaOH ile nötralleştirilmiş 20 mg/ml $NH_2OH.HCl$ çözeltisi hazırlandı. 16-20 mesh büyüklüğündeki IPN ler $NH_2/C\equiv N$ oranı 1,5 olacak şekilde tartıldı ve 24 saat süre ile deiyonize suda bekletildikten sonra, hazırlanan hidroksilamin çözeltisiyle karıştırıldı. Rotary evaporatörde 120 devir/dk hızda karıştırılarak 65 °C sıcaklıkta 3,5 saat amidoksimleşme reaksiyonuna tabi tutuldu. Amidoksimleştirilmiş IPN'ler 24 saat deiyonize suda bekletildikten sonra 40 °C de sabit kütleye ulaşılan kadar kurutulmuştur. IPN nin amidoksimleşme derecesi FTIR spektrometresi ile belirlenmiştir. Amidoksimleştirilmemiş ve amidoksimleştirilmiş yonga IPN örnekleri KBr ile disk haline getirilerek FTIR spektrumları alınmıştır. Ayrıca UO_2^{2+} iyonu adsorplamış IPN ile uranil nitrat örneğinin de spektrumları alınarak polimer-uranil iyonu etkileşim mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır.

3.4. Optimum Kütle Tayini

10-50 mg arasında tartılan 5 ayrı yonga IPN örneği 20 ml 0,01 M uranil nitrat çözeltisinde oda sıcaklığında 24 saat bekletildi. Daha sonra 40 °C de sabit kütleye getirilerek tartıldı. Katı IPN lere adsorplanan uranyum miktarı gama spektrometresi ve gravimetrik olarak, UO_2 iyonlarının çözeltideki denge derişimi ise UV spektrofotometresi ile belirlenmiştir.

3.5. IPN'nin Uranil İyonu Adsorpsiyonu

Amidoksimleştirilmiş IPN'lerin uranyum adsorpsiyonu çalışmasında 0,01 M uranil nitrat çözeltisinden 20 ml alınıp, yaklaşık 10 mg ağırlığındaki yonga IPN üzerine ilave edilerek 4 ayrı sıcaklıkta (17, 25, 35, 45 °C) ve sadece 25 °C için titreşimli olarak adsorpsiyon kinetikleri çalışılmıştır. IPN'ler çözeltilerinden belirli aralıklarla dekantasyon yöntemiyle

alınmış ve 40 °C de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur Katı IPN'lere adsorplanan uranyum miktarı gama spektrometresi ve gravimetrik olarak, UO₂ iyonlarının çözeltideki denge derişimi ise UV spektrofotometresi ile belirlenmiştir. %1 lik sodyum salisilat kompleksleştirici ajan olarak kullanılmış ve 466 nm'deki adsorpsiyonları VARIAN marka Carry 100 model UV spektrofotometresi ile sodyum salisilata karşı yapılmıştır. Elde edilen veriler değerlendirilerek kinetik hesaplamalar yapılmış ve termodinamik fonksiyonlar bulunmuştur.

Ayrıca IPN adsorbanın uranyum adsorpsiyonunda uranil nitrat çözeltisinin derişim etkisini incelemek amacıyla yaklaşık 0,010 g ağırlığındaki IPN örnekleri, 17 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C de, 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , $2,5 \times 10^{-3}$, 5×10^{-3} 1×10^{-2} , $1,5 \times 10^{-2}$, 2×10^{-2} M derişimlerindeki uranil nitrat çözeltilerinde 24 saat bekletilmiştir. Sonra IPN'ler çözeltilerinden dekantasyon yöntemiyle alınmış ve 40 °C de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. IPN polimerin adsorpladığı uranyum miktarı (mg U/g IPN), gama spektrometresi yöntemiyle belirlenmiştir. Elde edilen verilerden yararlanarak adsorpsiyon izotermleri çizilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. IPN Oluşumu

Mol kütlesi 35000 mol g⁻¹ olan polietilen glikolün, 1g/3 ml oranında akrilonitril içinde çözünmesi ile elde edilen çözeltiler ⁶⁰Co-γ kaynağında ışınlanarak IPN yapısı elde edilmiştir. Oluşturulan IPN ler beyaz renkli, homojen bir yapıdadır.

4.2. IPN nin Dönüşüm Tayini

Amidoksimleştirme tepkimeleri için kullanılan IPN'ler PEG-AN çözeltisinin 14.1 kGy dozda ışınlanması ile elde edilmiştir. Bu değer, dönüşüm (%)-doz (kGy) grafiğinde en yüksek dönüşümü veren platonun başlangıcında ulaşılan yaklaşık doz değeridir. Bu doz değerinin seçilmesinin nedeni daha yüksek ışınlama dozlarında artan çapraz bağlanma ile IPN'lerin şişmesi yani su alımının azalması ve buna bağlı olarak da amidoksimleşme sonrasındaki uranyumun azalmasıdır (Güler vd 2001).

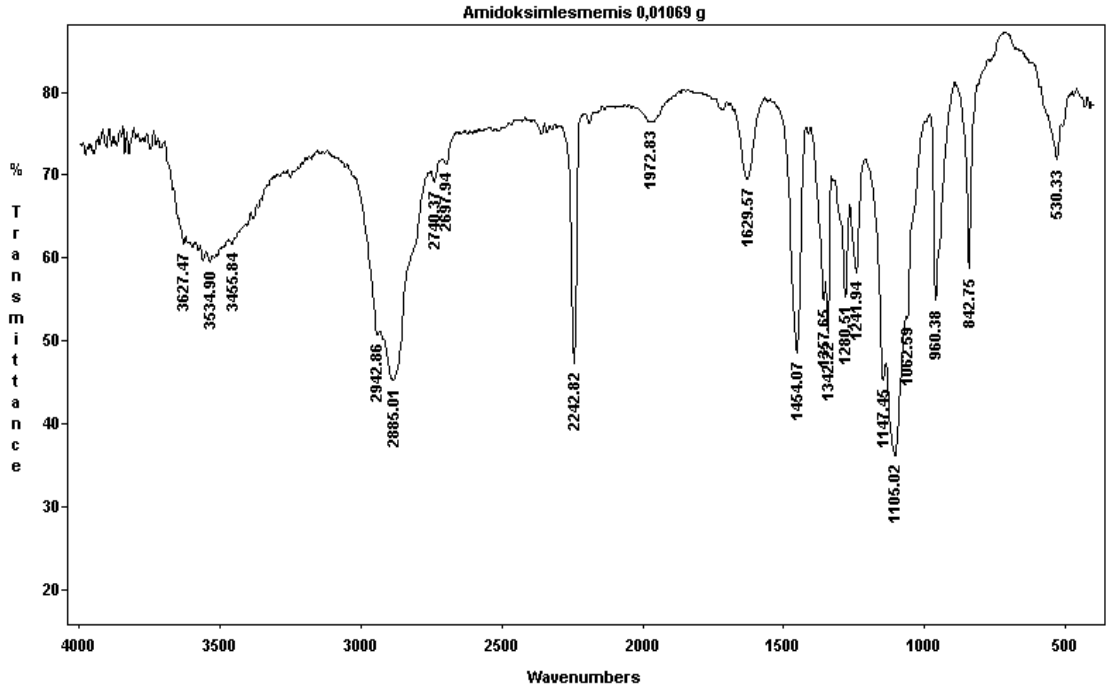
Daha önceki çalışmada (Güler et al. 2001) ulaşılan optimum koşullar çerçevesinde 14.1 kGy dozda ışınlanmış PEG/AN IPN polimerinin dönüşüm oranını belirlemek üzere, IPN'nin belirli kütlesi (m_{IPN})₀, 48 saat dimetil formamid (DMF) ve 24 saat deiyonize suda bekletilerek yapıya bağlanmamış poliakrilonitrilin ve polietilenglikolün yapıdan uzaklaştırılması sağlanmış, daha sonra etüvde kurutularak sabit tartıma getirilmiştir (m_{IPN})_S. Aşağıdaki formülden

$$\% \text{ Dönüşüm} = 100 [(m_{IPN})_S] / [(m_{IPN})_0] = 65$$

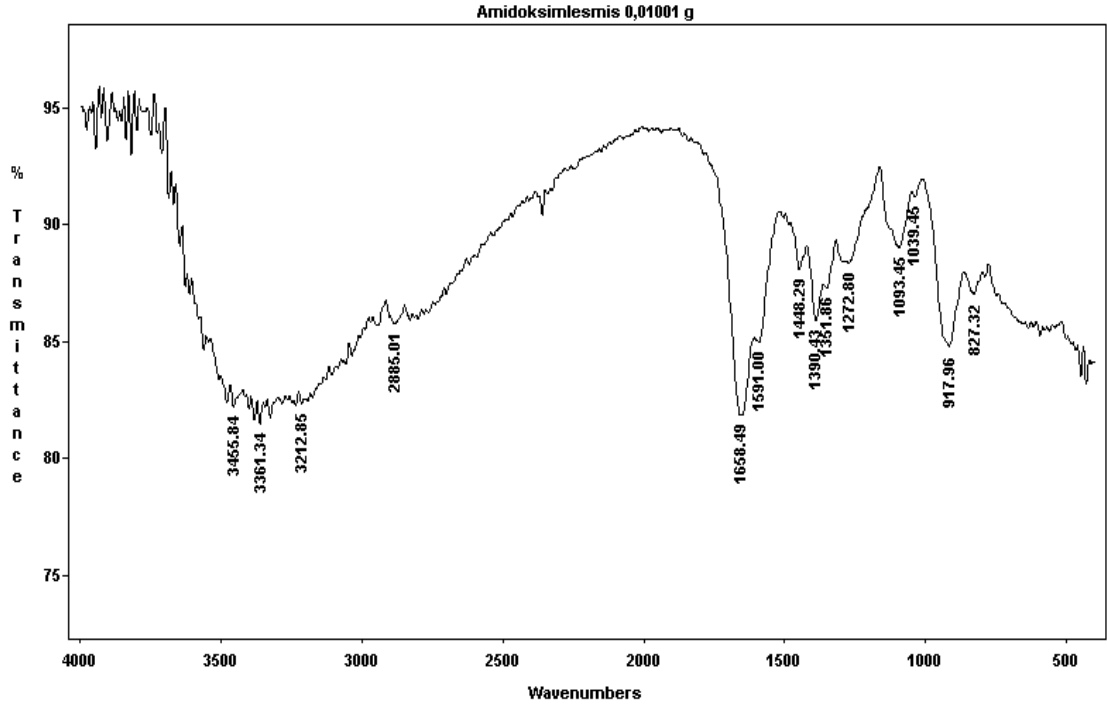
olarak hesaplanmıştır.

4.3. IPN'nin Amidoksimleştirilmesi

PEG/AN IPN yapısı üzerindeki $C\equiv N$ gruplarını amidoksim gruplarına dönüştürmek üzere, yonga haline getirilmiş IPN örneği $NH_2/C\equiv N$ oranı 1,5 olacak şekilde hazırlanıp, NaOH ile nötrleştirilmiş NH_2OH çözeltisi ile karıştırılarak $65\text{ }^{\circ}C$ de 3,5 saat amidoksimleştirme reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu reaksiyonla IPN'deki nitril (CN) grubu, hidroksilamin (NH_2OH) ile amidoksim ($HONCNH_2$) grubuna dönüştürülmektedir. Amidoksimleştirilmemiş ve amidoksimleştirilmiş IPN örneklerinin FTIR spektrumları çekilmiş, şekil 4.1. ve şekil 4.2.'de verilmiştir. Her iki spektrumla ilgili olarak $C\equiv N$, $C=N$, NH_2 , OH ve $N-O$ piklerinin karakteristik gerilme bandlarının incelenmesiyle amidoksimleştirme reaksiyonunun gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Amidoksimleştirilmemiş IPN'nin FTIR spektrumu



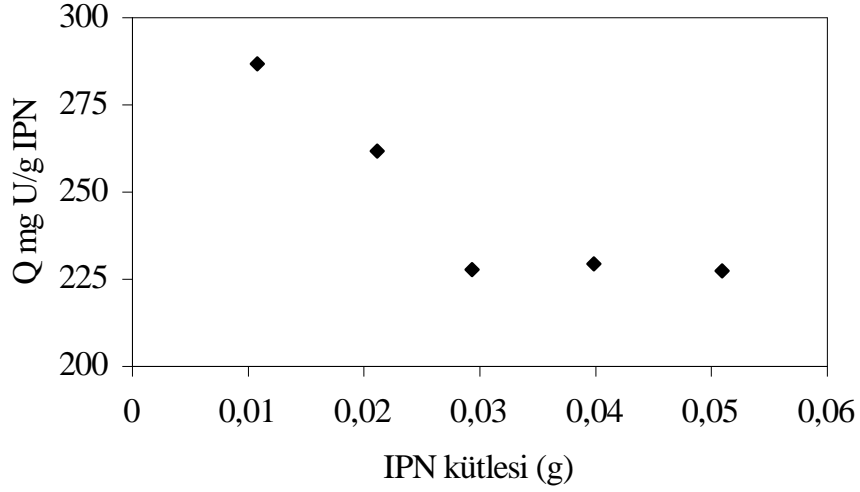
Şekil 4.2. Amidoksimleştilmiş IPN'nin FTIR spektrumu

Amidoksimleştilme öncesi ve sonrası spektrumla ilgili olarak 2335 cm^{-1} de gözlenen nitril ($\text{C}\equiv\text{N}$) grubunun karakteristik gerilme bandının şiddetinde çok büyük oranda azalma gözlenmiştir. Amidoksimleştilmiş IPN ye ait spektrumda, yeni oluşan $\text{C}=\text{N}$ grubunun karakteristik gerilme bandından dolayı 1600 cm^{-1} civarında artma, 917 cm^{-1} de N-O titreşimine ait karakteristik pik ve yapının hidrofilikliğinin artmasına bağlı olarak $3500\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ aralığında çok geniş OH^{-1} ve N-H pikleri görülmektedir. Bu sonuçlar nitril gruplarının hidroksilamin ile tepkimesi sonucunda amidoksim grubuna dönüştüğünü göstermektedir.

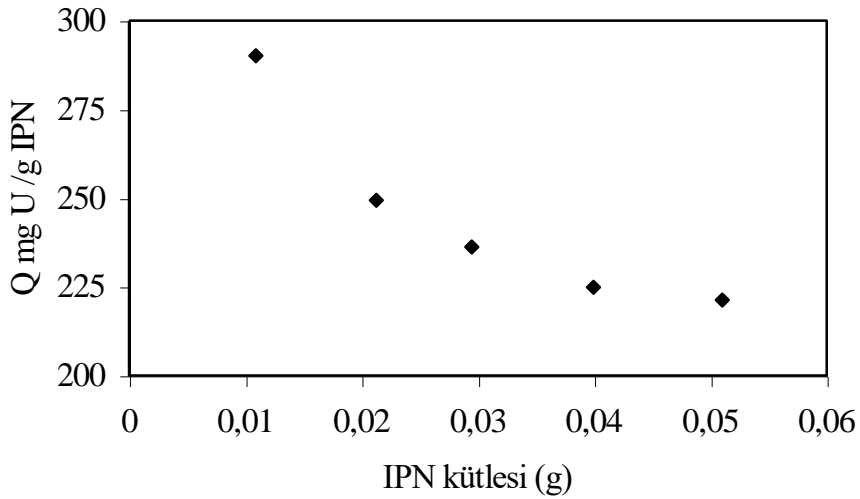
4.4. Optimum Kütle Tayini

Amidoksimleştilmiş IPN örneğinin adsorpsiyon kinetiğinin çalışılmasından önce IPN kütlesinin adsorpsiyona etkisinin belirlenmesi amacıyla farklı ağırlıklardaki 5 ayrı IPN örneği 20 ml $0,01\text{ M}$ uranil nitrat çözeltisinde $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, 24 saat bekletilmiştir. Adsorpsiyon sonrası örnekler gama spektrometresi, gravimetri ve UV spektrofotometresi

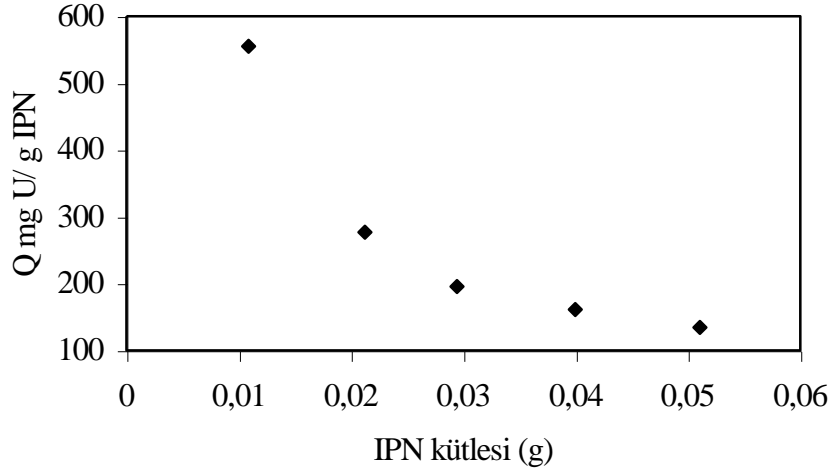
yöntemleri ile analiz edilmiştir. IPN'nin birim kütlesi (g) başına adsorplanan uranyum miktarının, IPN kütlesine karşı değişimi sırasıyla şekil 4.3., 4.4. ve 4.5.'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı kütlelerdeki amidoksimleştirilmiş IPN'lerde adsorplanan uranyumun gama spektrometresi ile belirlenen Q değerlerinin değişimi



Şekil 4.4. Farklı kütlelerdeki amidoksimleştirilmiş IPN'lerde adsorplanan uranyumun gravimetri ile belirlenen Q değerlerinin değişimi



Şekil 4.5. Farklı kütlelerdeki amidoksimleştirilmiş IPN’lerde adsorplanan uranyumun UV spektrofotometresi ile belirlenen Q değerlerinin değişimi

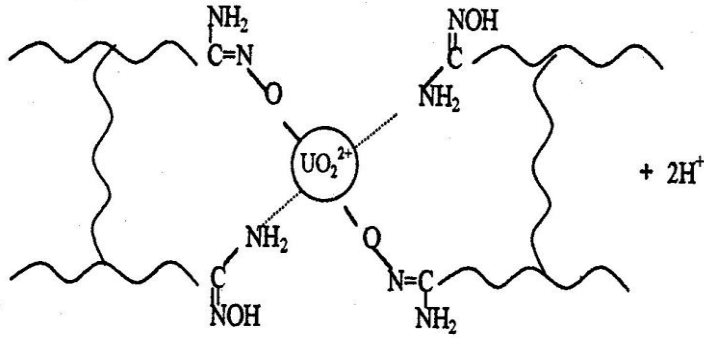
Şekil 4.3., 4.4. ve 4.5.’de de görüldüğü gibi kütle arttıkça g IPN başına adsorplanan mg U değeri azalmaktadır. O nedenle en büyük adsorpsiyonun ulaşıldığı kütle (≈ 10 mg) optimum olarak bulunmuş olup adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında ≈ 10 mg IPN’ye karşı 20 ml 0,01 M uranil nitrat çözeltisi kullanılmıştır.

4.5. Amidoksimleştirilmiş IPN lerin Uranil İyonu Adsorpsiyonu

Ağır metal iyonlarından uranyumun, dünyadaki rezervlerin tükenmesi açısından sulardan özellikle deniz suyundan ($2.8-3,3$ mg U/m³) kazanılması; çevre kirliliğinin önlenmesi açısından da yer altı sularından ($0,1-10$ mg U/m³) ve atık sulardan ($0,1-15$ mg U/m³) uzaklaştırılması çok önemlidir.

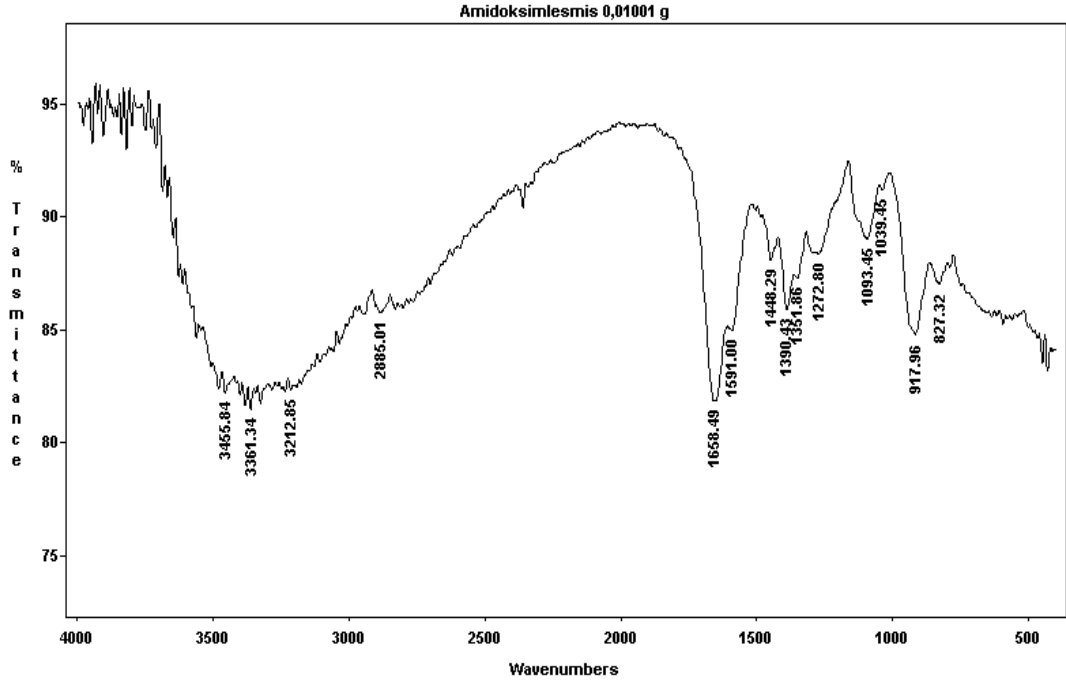
Bu çalışmada sulu ortamlardan uranyumun uzaklaştırılması amacıyla γ radyasyonu kullanılarak IPN polimeri hazırlanmıştır. 16-20 mesh büyüklüğündeki yonga haline getirilen IPN ler 65 °C de 3,5 saat amidoksimleştirilmiş ve optimum kütlede tartılarak 0,01M uranyum nitrat çözeltisinde 17, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklar için adsorpsiyon kinetiği çalışılmıştır. IPN örneklerinin rengi adsorpsiyondan önce beyaz iken, uranil nitrat

çözeltilisinde değişik sürelerde bekletildiklerinde önce sarı renk daha sonra çözeltideki uranyum derişimi arttıkça gittikçe koyulaşarak turuncu rengi aldıkları gözlenmiştir. Amidoksim grupları ile uranil iyonları arasındaki kompleksleşmenin aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir (Şahiner 1997).

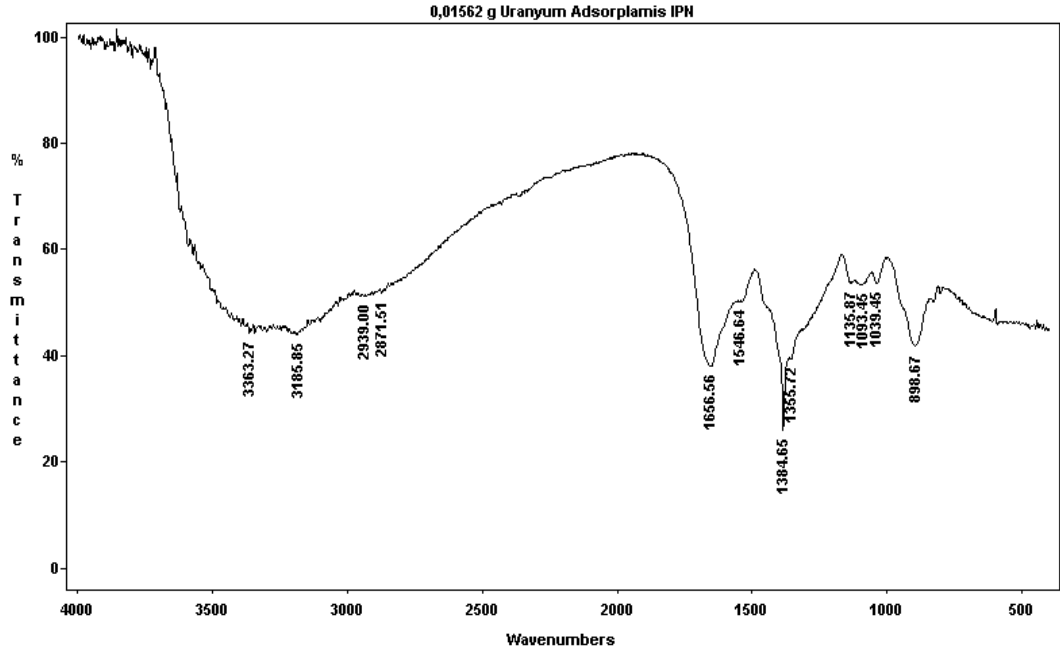


Görüldüğü gibi bir UO_2^{2+} iyonu, 4 amidoksim grubu tarafından koordine edilmektedir.

Adsorpsiyonda UO_2^{2+} ile amidoksim grupları arasındaki bağlanmanın karakterize edilmesi için adsorpsiyon öncesi ve sonrası IPN lerin FTIR spektrumları çekilmiş, şekil 4.6. ve 4.7. de verilmiştir. Uranil iyonu tutmuş ve tutmamış IPN lerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında 898 cm^{-1} de uranil iyonu tutunmasından dolayı U-O bandı görülmektedir.



Şekil 4.6. Uranyum adsorpsiyonu öncesi IPN adsorbanın FTIR Spektrumu



Şekil 4.7. Uranyum adsorpsiyonu sonrası IPN adsorbanın FTIR spektrumu

4.6. Amidoksimleştirilmiş IPN lerin Uranyum Adsorpsiyon Kinetiği

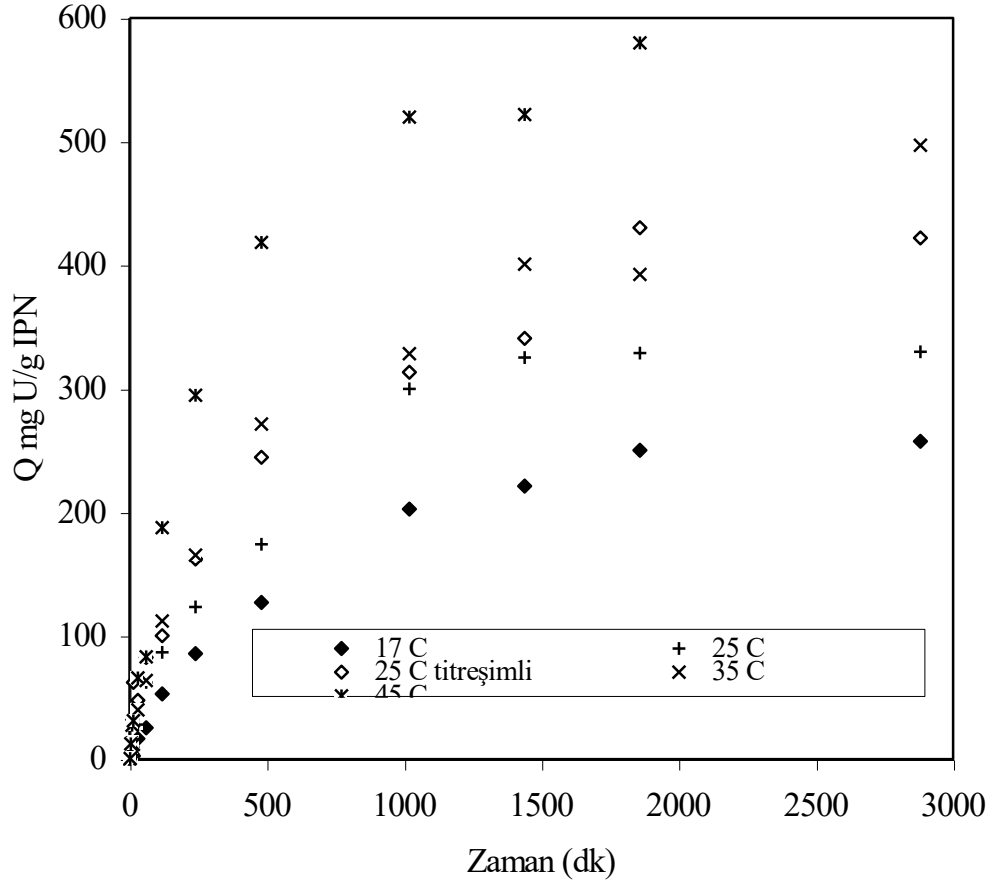
Amidoksimleştirilmiş IPN örnekleri 17, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda 0,01 M uranyl nitrat çözeltilerinde 2 dakika ile 48 saat arasında değişen farklı sürelerde bekletilmiştir. Çözeltiden belirli aralıklarla dekantasyonla alınan IPN lerin adsorpladıkları uranyum miktarı gravimetri ve gama spektrometresi ile belirlenmiştir. Ayrıca uranyum adsorpsiyonu, UV spektrometresi kullanılarak, adsorpsiyon sonrası kalan çözeltideki UO_2^{2+} iyonları değişiminden yararlanılarak tespit edilmiştir.

Uranyum adsorpsiyonu, gravimetri ve gama spektrometrik yöntemlerde katı IPN üzerine adsorplanan uranyum miktarından, UV spektrometrik yöntemde ise adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan uranyum miktarından tespit edilmiştir. Böylece uranyum adsorpsiyonu, 2 farklı ortamda, 3 ayrı yöntemle tayin edilerek yöntemlerin güvenilirliği ve sonuçların doğruluğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan tepkime hızı, aktivasyon enerjisi ve tepkime entalpi değişimi ΔH , entropi değişimi ΔS ve serbest entalpi değişimi ΔG (Gibbs enerjisi) bulunmuştur.

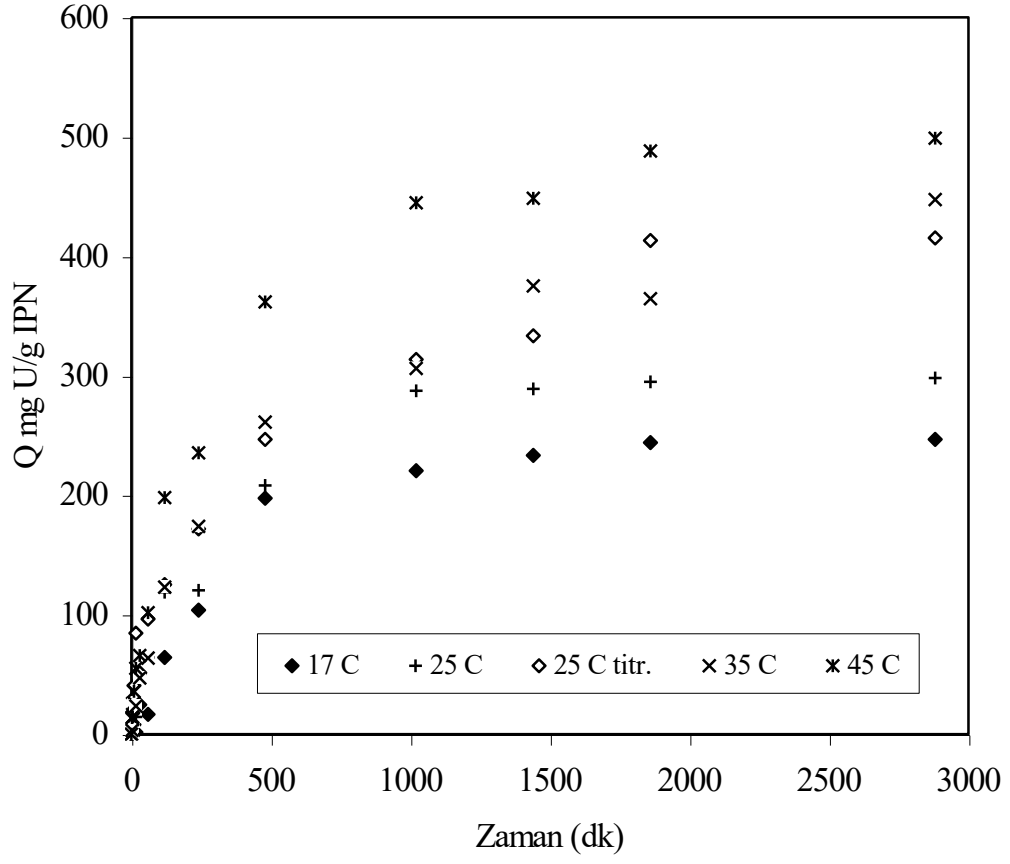
Derişimin adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla IPN örnekleri 20, 25, 35 ve 45 °C de, 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , $2,5 \times 10^{-3}$, 5×10^{-3} , 1×10^{-2} , $1,5 \times 10^{-2}$, 2×10^{-2} M derişimlerindeki uranyl nitrat çözeltilerinde 24 saat bekletilmiştir. Çözeltiden dekantasyonla alınan IPN lerin adsorpladıkları uranyum miktarı gama spektrometresi ile belirlenmiştir. Bulunan sonuçlar adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

4.6.1. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonun zamanla değişimi

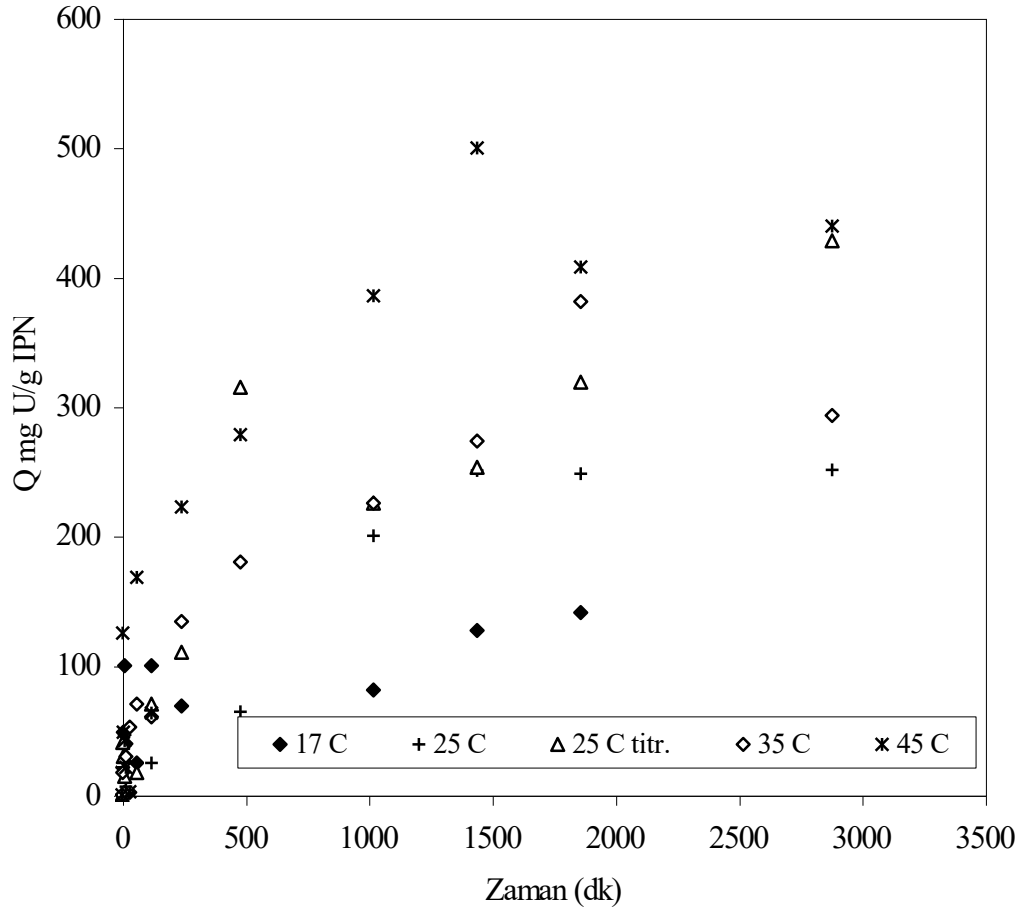
Farklı sıcaklıklardaki uranyum adsorpsiyonu neticesinde uranyum adsorplamış IPN örneklerinin gama spektrometresi, gravimetri ve UV spektrofotometresi ile elde edilen adsorpsiyon değerlerinin zamana karşı değişimi şekil 4.8., 4.9.ve 4.10.'da verilmiştir. Dört ayrı sıcaklıkta gama spektrometresi ile elde edilen Q değerlerinin değişimi şekil 4.11.'de, dört ayrı sıcaklıkta 3 ayrı yöntemle elde edilen maksimum adsorplanan uranyum (Q mg U/g IPN) değerleri, çizelge 4.1. de verilmiştir.



Şekil 4.8. Farklı sıcaklıklarda gama spektrometresi ile elde edilen Q değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda gravimetri ile elde edilen Q değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.10. Farklı sıcaklıklarda UV spektrometresi ile elde edilen Q değerlerinin zamanla değişimi

Şekil 4.8., 4.9. ve 4.10.'dan görüleceği üzere IPN'nin adsorpladığı Q değerlerinin çalışılan 17, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda, sıcaklık arttıkça arttığı görülmektedir. Aynı zamanda Q değerleri zamana bağlı artış göstermekte ve belli bir sürenin sonunda platoya ulaşmaktadır. Platoya ulaşma süresinin sıcaklığa bağlı olmadığı ve hemen tüm sıcaklıklar için yaklaşık 24 saat sonra maksimum adsorplamaya ulaşıldığı bulunmuştur. Ulaşılan bu adsorpsiyon değeri sonraki 24 saat boyunca da değişmemiştir. Şekil 4.11. ve Çizelge 4.1.'den görüleceği gibi, sıcaklık arttıkça uranyumun maksimum adsorplanma miktarı da artmaktadır. Adsorpsiyon artış hızının sıcaklıktan bağımsız olarak doğrusal bir yol izlediği görülmüştür. Çizelge 4.1'den görüleceği gibi 45 °C sıcaklıkta gama

spektrometresi ile elde edilen maksimum adsorpsiyonun 602 mg U/g IPN olduğu bulunmuştur.

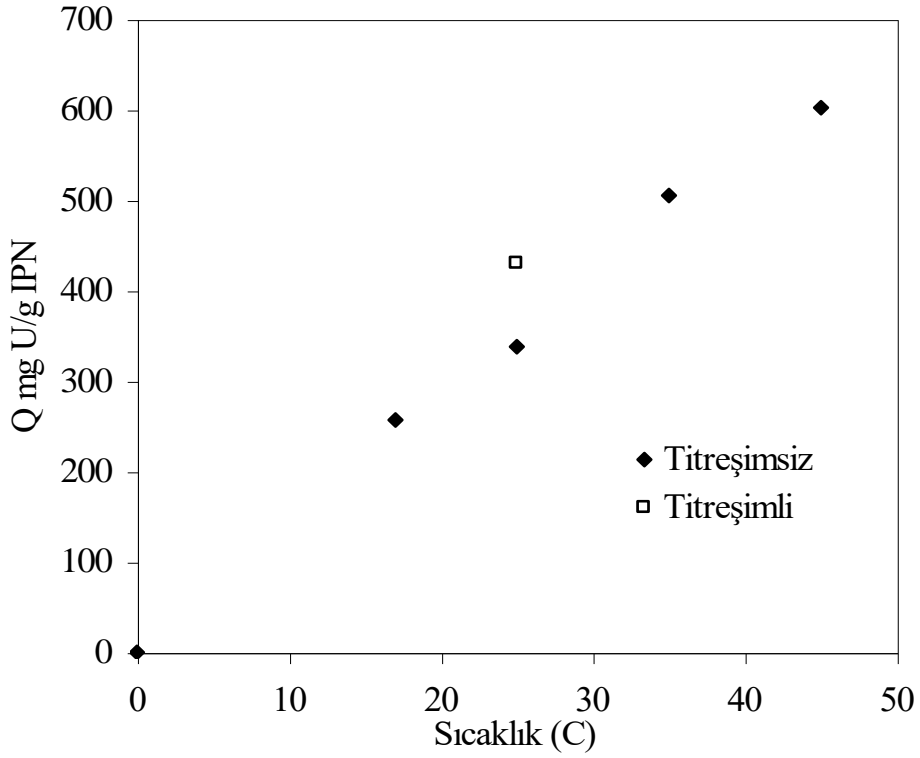
Bu çalışmada, 25 °C için 330 mg U/g IPN, 25 °C titreşimli için 421 mg U/g IPN elde edilen uranyum adsorpsiyonu miktarı, literatürde bazı inorganik adsorbanlarla yapılan uranyum adsorpsiyonu çalışmalarıyla kıyaslanmıştır. Kizelgur adsorban ile yapılan bir çalışmada, 30 °C de 0,01 M uranil nitrat çözeltisindeki adsorpsiyon değeri olarak 73 mg U/g adsorban (Ölmez vd 1999), montmorillonit adsorban ile yapılan başka bir çalışmada, 20 °C de 0,01 M uranil nitrat çözeltisindeki adsorpsiyon değeri olarak 195 mg U/g adsorban (Kilisoğlu 2000) elde edilmiştir.

25 °C sıcaklığında titreşimli ve titreşimsiz ortamlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinde; titreşimli ortamda uranyum adsorplanmasının daha fazla olduğu bulunmuştur. Titreşimli ortamdaki uranyum adsorpsiyonu, ilk 24 saat için titreşimsiz ortamdaki adsorpsiyona paralel olarak artarken, 24 saatten sonra adsorpsiyon hızında titreşimsiz ortama göre daha fazla artış görülmüştür.

Her üç yöntemle elde edilen Q değerleri birbiriyle tutarlıdır. Ancak denge derişiminden yararlanılarak UV spektrometresi ile elde edilen Q değerleri zamana karşı salınım göstermektedir. Gama spektrometresi ve gravimetrik yöntemle bulunan Q değerlerinin kendi içlerinde ve birbirleriyle uyumlu oldukları bulunmuştur. Gravimetri yönteminde IPN nin çözeltiden dekantasyonu sırasında olabilecek hatalar, safsızlıklar ve tartımdan, kurutmada gelebilen hatalar dikkate alındığında, gama spektrometresi yöntemine göre daha az güvenilirdir. Gama spektrometresi ile elde edilen sonuçlar doğrudan uranyum-238 izotopunun ölçülmesine dayandığından her üç yöntemle göre en güvenilir olanıdır. Bu nedenle belirlenen Q değerlerinde ve ilgili diğer hesaplamalarda gama spektrometresi sonuçları dikkate alınmıştır.

Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıkta 3 ayrı yöntemle elde edilen maksimum adsorplanan Q (mg U/g IPN) değerleri

Sıcaklık(⁰ C)	Elde edilen maksimum adsorpsiyon(Q mg U/g IPN)		
	Gama Spektr.	Gravimetrik	UV Spektr.
17 ⁰ C	257	247	141
25 ⁰ C	330	298	251
25 ⁰ C titreşimli	421	415	428
35 ⁰ C	497	447	380
45 ⁰ C	602	498	439



Şekil 4.11. Gama spektrometresi ile elde edilen Q değerlerinin farklı sıcaklıklarla değişimi

4.6.2 Adsorpsiyon hızı

IPN polimerin uranyum adsorpsiyonu hesaplamalarında katı IPN baz alınarak Q (mg U/g IPN) değerleri ve dolaylı olarak denge derişimi (c) değerleri belirlendiğinden tepkime hızı formülünde (1.9.1.2) , c değerleri yerine Q değerleri alınmıştır

$$r = -dc/dt = k c^n \quad \text{veya} \quad r=dQ/dt=kQ^n$$

Bu tepkimede k, tepkime hız sabiti; n, tepkime derecesidir. 17, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklar için elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin (Q) zamanla değişimini veren grafiklerin her biri için 240 dakikaya kadar 2 noktanın eğimi alınarak

$$(dQ/dt)_1 = r_1 \quad \text{ve} \quad (dQ/dt)_2 = r_2$$

değerleri bulunmuştur. Bu tepkime hızları

$$(dQ/dt)_1 = k.Q_1^n ,$$

$$(dQ/dt)_2 = k.Q_2^n$$

ifadelerinde yerine konularak n=0 olarak bulunmuştur. Yani, uranyumun IPN üzerine adsorpsiyonu sıfırcı dereceden yürümektedir. Bu da yüzeylerde olan olayların genellikle sıfırcı dereceden olduğu bilgisiyle uyuşmaktadır.

4.6.3 Aktivasyon enerjisi

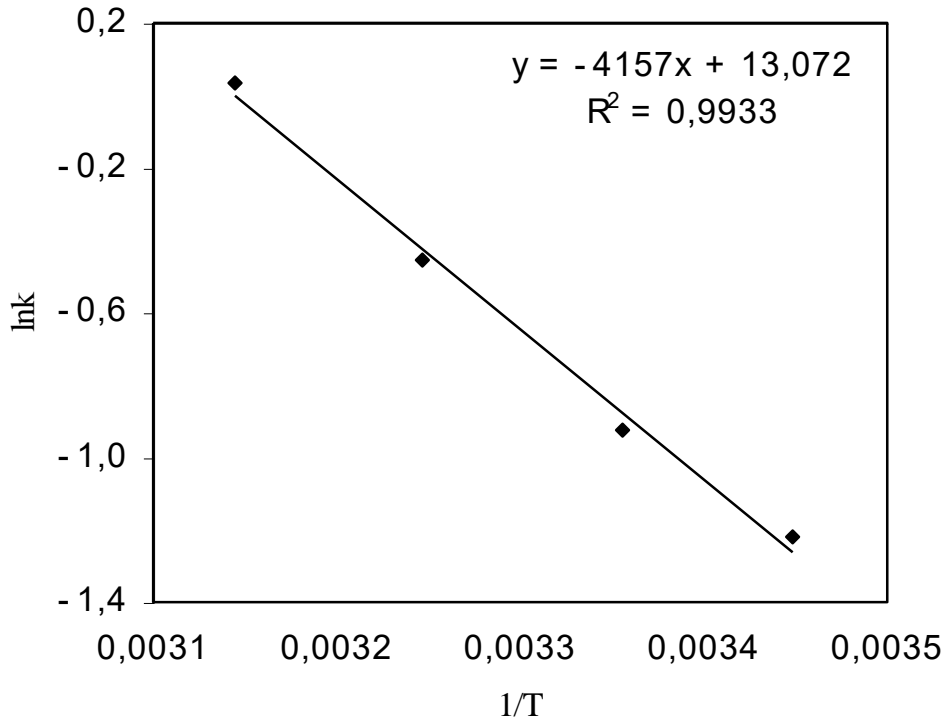
Tepkime derecesi, $n=0$ olarak bulunduğundan

$$r = dQ/dt = k \cdot Q^n = k$$

genel hız tepkimesi ifadesinde k (tepkime hız sabiti) değerleri olarak doğrudan tepkime hızı değerleri alınır. Tepkime hız sabitinin sıcaklıkla değişimi (formül 1.9.2.1.),

$$\ln k = (-E_a/R) \times (1/T) + \ln A$$

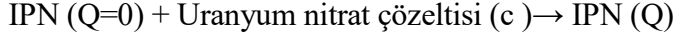
olduğundan tepkime aktivasyon enerjisinin bulunması için $Q-t$ eğrilerinin eğimleri alınarak $[\ln k]$ vs $[1/T]$ grafiği çizilmiştir, şekil 4.12. Elde edilen doğrunun eğiminden $(-E_a/RT)$ yararlanarak tepkime aktivasyon enerjisi için, $E_a=34,6$ kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 4.12. $\ln k$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi

4.6.4. Termodinamik fonksiyonların hesaplanması

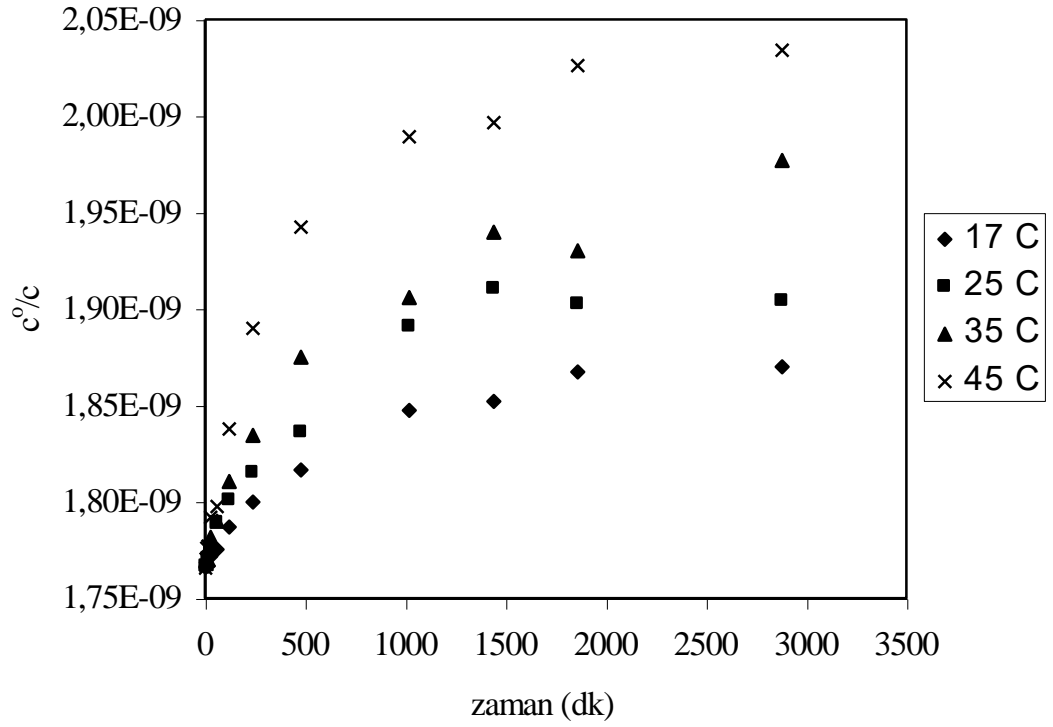
IPN üzerinde sulu uranil nitrat çözeltisinden UO_2^{2+} adsorpsiyonu şematik olarak



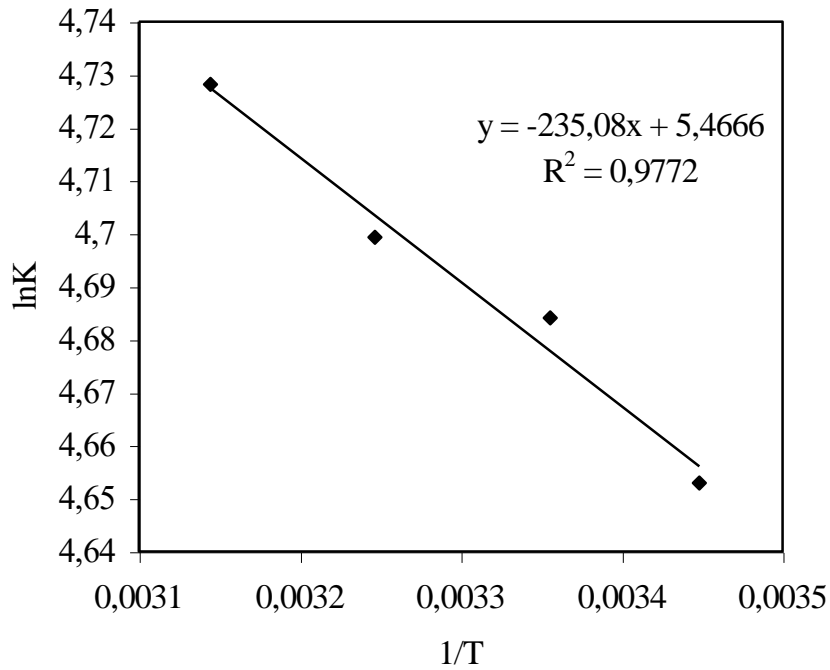
şeklinde gösterilebilir. Buna göre, adsorpsiyonun birimsiz olması gereken termodinamik denge sabiti

$$K = c^o/c \quad (4.6.4.1)$$

olur. Burada $c^o = 1 \text{ mol L}^{-1}$ olarak standart molariteyi göstermektedir. c^o/c 'nin zamana karşı değişimi (şekil 4.13) grafiğinde, c^o/c 'nin sabit kaldığı süre olan 1440 dk'ya karşılık gelen c^o/c değeri K denge sabiti olarak alınmıştır. ΔG değerlerini belirlemek amacıyla $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ uranil çözeltisinden 290 K, 298 K, 308 K, 318 K gibi farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonlar incelenmiştir. Bu sıcaklıklarda, (4.6.4.1.) eşitliğinden hesaplanan K değerleri ile $[\ln K] - [1/T]$ grafiği (şekil 4.14.) çizildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kayım değerlerinden ΔH , ΔS değerleri bulunmuştur. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ eşitliğinden, 4 ayrı sıcaklık için ΔG değerleri hesaplanarak çizelge 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.13. Dengeye ulaşma süresi ve denge sabiti $K=c^{\circ}/c'$ 'nin belirlenmesi



Şekil 4.14. IPN polimerin uranyum adsorpsiyonunda 1×10^{-2} M başlangıç derişimi için farklı T sıcaklıklarda elde edilen dağılma katsayısı (K) nın $1/T$ ile değişimi

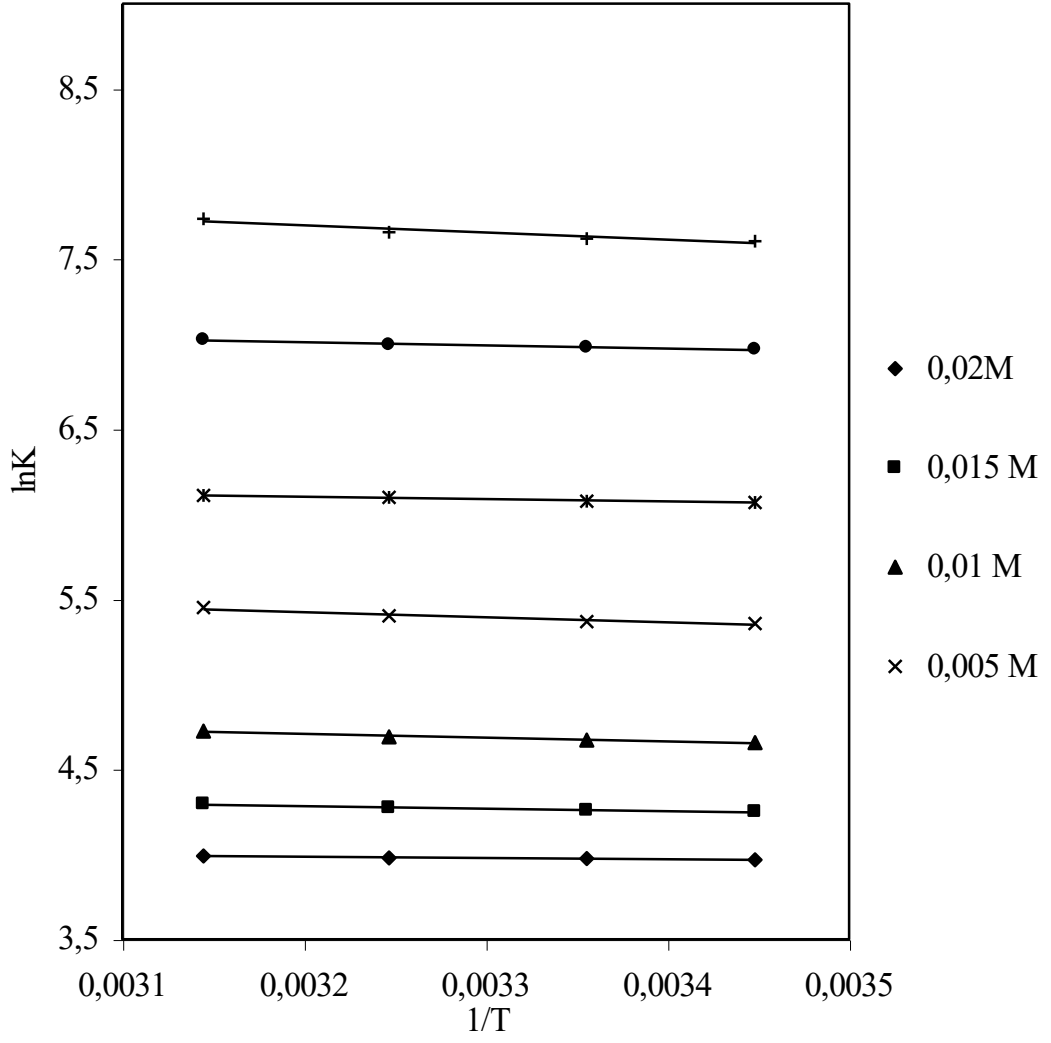
Çizelge 4.2. IPN polimerin uranyum adsorpsiyonunda 1×10^{-2} M ve farklı sıcaklıklardaki çalışmalardan elde edilen termodinamik değerler

ΔH kJ/mol	ΔS kJ/mol K	ΔG (kJ/mol)			
		290 K	298 K	308 K	318 K
1,95	0,046	-11,1	-11,5	-11,9	-12,4

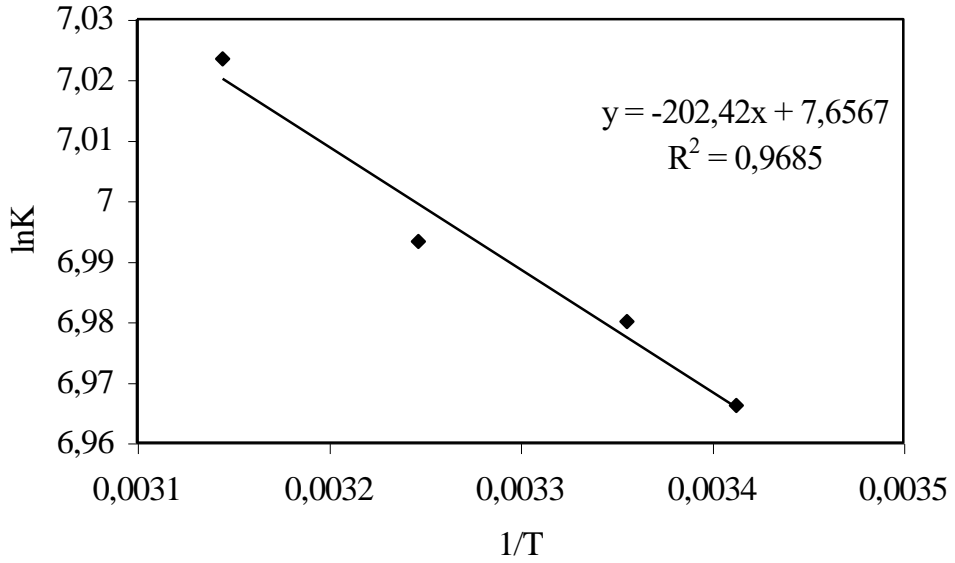
Aynı şekilde 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , $2,5 \times 10^{-3}$, 5×10^{-3} , 1×10^{-2} , $1,5 \times 10^{-2}$, 2×10^{-2} M derişimlerinde 293 K, 298 K, 308 K, 318 K’de yapılan adsorpsiyon çalışmasından elde edilen $[\ln K] - [1/T]$ grafiği 7 ayrı derişim için şekil 4.15.’de, 1×10^{-3} derişimi için şekil 4.16.’da verilmiştir. Benzer şekilde oluşturulan doğruların eğim ve kayım değerlerinden ΔH , ΔS , ΔG değerleri hesaplanmış ve çizelge 4.3. de verilmiştir.

Çizelge 4.3. IPN polimerin uranyum adsorpsiyonunda 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , $2,5 \times 10^{-3}$, 5×10^{-3} , 1×10^{-2} , $1,5 \times 10^{-2}$, 2×10^{-2} M derişimlerdeki çalışmalardan farklı sıcaklıklar için elde edilen termodinamik değerler

Derişim	ΔH kJ/mol	ΔS kJ/mol K	ΔG (kJ/mol)			
			293 K	298 K	308 K	318 K
0,02 M	0,7	0,035	-9,6	-9,8	-10,1	-10,5
0,015 M	1,3	0,039	-10,3	-10,5	-10,9	-11,3
0,010 M	2,01	0,045	-11,3	-11,5	-12	-12,5
0,005 M	2,9	0,054	-13,0	-13,2	-13,8	-14,3
0,0025 M	1,2	0,055	-14,6	-14,9	-15,4	-15,9
0,001 M	1,7	0,064	-17,0	-17,4	-18,0	-18,7
0,0005 M	4,0	0,08	-18,3	-18,7	-19,4	-20,2
Ort	1,96	0,053	-13,4	-13,7	-14,2	-14,8



Şekil 4.15. IPN polimerin uranyum adsorpsiyonunda 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , $2,5 \times 10^{-3}$, 5×10^{-3} , 1×10^{-2} , $1,5 \times 10^{-2}$, 2×10^{-2} M ve farklı T sıcaklıkları için elde edilen dağılım katsayısı (K) nın $1/T$ ile değişimi.

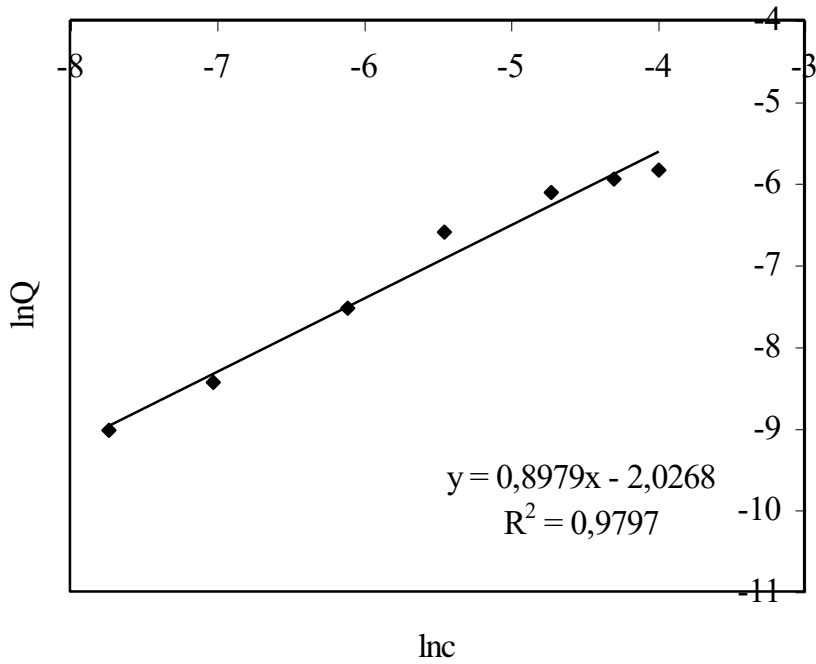


Şekil 4.16. IPN polimerin uranyum adsorpsiyonunda 1×10^{-3} M başlangıç derişimi için farklı T sıcaklıklarında elde edilen dağılma katsayısı (K) nın $1/T$ ile değişimi

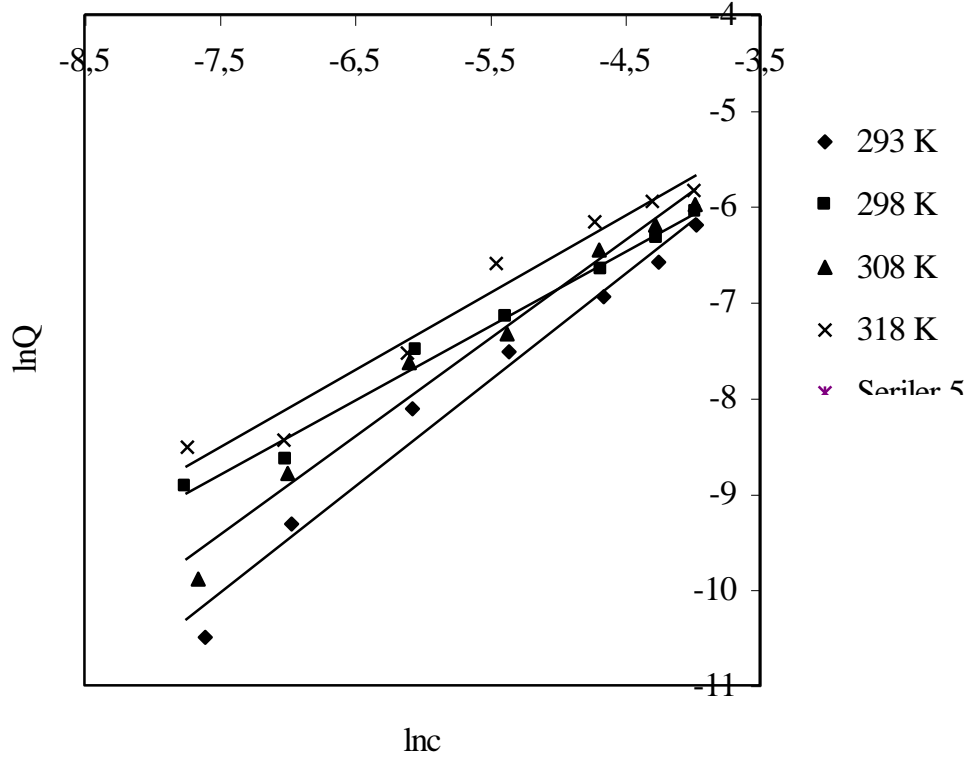
Çizelge 4.2. ve 4.3. den görüldüğü gibi ΔG değerleri negatif, ΔH ve ΔS değerleri pozitif bulunmuştur. ΔH değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. Ortalama ΔH değerinin $1,96$ kJ/mol civarında bulunması ise adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir. ΔH değerinin pozitif, adsorpsiyonun fiziksel olması olayı kontrol eden mekanizmanın IPN içi difüzyon olduğunu düşündürmektedir. ΔG 'nin negatif olması adsorpsiyon olayının kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir. Sıcaklık arttığı ve derişim azaldıkı ΔG 'nin negatifliği artmaktadır. Bu da adsorpsiyon olayının kendiliğinden olma olasılığının arttığını ifade etmektedir. Derişim arttığı ΔS değerinin düştüğü görülmektedir. ΔS 'in pozitif bulunması, adsorpsiyon sonrası sistemin toplam düzensizliğinin arttığını göstermektedir. Sulu çözeltilerde metaller su molekülleri bağlı halde bulunurlar. ΔS 'in pozitif bulunması, metalin adsorpsiyonu neticesinde metale bağlı su moleküllerinin serbest kalarak çözeltili içinde dağılması ve toplam düzensizliğin artmasına yol aması şeklinde açıklanabilir.

4.6.5. Tepkimenin derişimle değişimi ve adsorpsiyon izotermlerinin bulunması

293, 298, 303, 313 K sıcaklıklarda ve 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , $2,5 \times 10^{-3}$, 5×10^{-3} , 1×10^{-2} , $1,5 \times 10^{-2}$, 2×10^{-2} M uranyum derişimleri için gama spektrometresiyle elde edilen adsorpsiyon sonuçları kullanılarak adsorpsiyon izotermleri çizilmiştir. Adsorpsiyon sonuçları Langmuir, Freundlich, Giles, Dubinin-Radushkevich (D-R) eşitliklerine uygulanmış, Freundlich ve Giles C izotermlerine uyduğu görülmüştür. 318 K sıcaklık için çizilen Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 4.17.'de; 293, 298, 308, 318 K için elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermleri ise Şekil 4.18.'de verilmiştir. Dört farklı sıcaklıkta elde edilen Freundlich izotermi sabitleri çizelge 4.4.'de verilmiştir.



Şekil 4.17. 318 K için elde edilen Freundlich izotermi

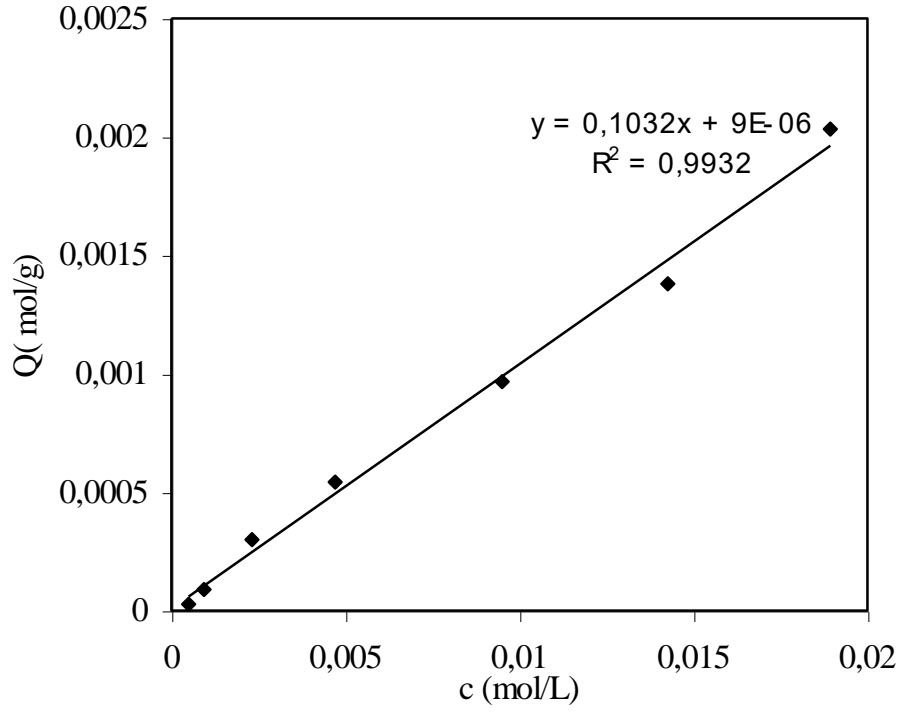


Şekil 4.18. Farklı sıcaklıklar için çizilen Freundlich adsorpsiyon izotermi

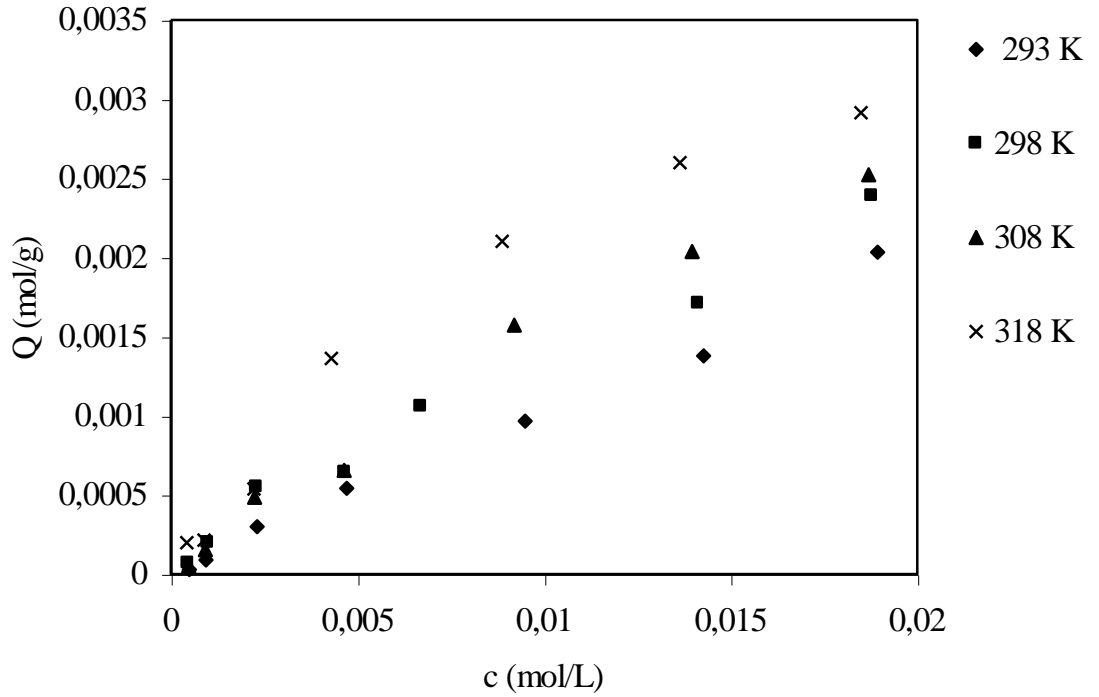
Çizelge 4.4. Dört ayrı sıcaklık için Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

Sıcaklık	k (kesme)	(eğim)	r^2
293 K	-1,72	1,109	0,9789
298 K	-2,42	0,895	0,9723
308 K	-1,76	1,02	0,9776
318 K	-2,03	0,89	0,9797

Aynı şekilde 293 K sıcaklık için çizilen Giles adsorpsiyon izotermi şekil 4.19.'de, 293, 298, 308, 318 K için elde edilen Giles adsorpsiyon izotermi ise şekil 4.20.'de verilmiştir. Dört farklı sıcaklık için Q 'nun c ile değişiminin bir doğru olduğunu kabul ederek bulunan Giles izotermi sabitleri çizelge 4.5. de verilmiştir.



Şekil 4.19. 293 K için çizilen Giles adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.20. Farklı sıcaklıklar için elde edilen Giles adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.5. Dört ayrı sıcaklık için Q'nun c ile değişiminin bir doğru olduğunu kabul ederek bulunan Giles adsorpsiyon izotermi sabitleri.

Sıcaklık	k (kesme)	n (eğim)	r ²
293 K	9E-06	0,1032	0,9932
298 K	0,0001	0,1188	0,984
308 K	8E-05	0,1372	0,9835
318 K	0,0003	0,1585	0,9347

Freundlich adsorpsiyonu heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon için kullanılan deneysel olarak geliştirilmiş bir izoterm olduğundan çözelti-polimer adsorpsiyonuna uyan bir izoterm olarak da bulunmuştur. Elde edilen verilerin Langmuir izotermine uymaması, adsorpsiyonun çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon olduğunu gösterir. Zaten Giles adsorpsiyon izotermelerinin S ve L tipi ana sınıflarına uymaması da bu adsorpsiyon olayının Langmuir tipinde olmayıp, C (sabit dağılım) tipinde bir adsorpsiyon izotermi olduğunu göstermektedir. Şekil 4.19.'de verilen dört ayrı sıcaklık için çizilen Giles adsorpsiyon izoterm eğrilerinde düşük sıcaklıkta doğrusallık göstermekte, daha yüksek sıcaklıkta Freundlich tipine benzemektedir.

Giles C tipi izotermeler doğrusal eğrilerdir ve çözünen türler katı içerisine çözücüden daha kolay girdiğinde görülür. Bu izoterm tipinin gözlenebilmesi için şu özellikler sağlanmalıdır. Adsorplayıcılar, esnek moleküllere ve farklı kristalin bölgelere sahip gözenekli yapıda olmalıdır. Adsorplayıcı, çözücü moleküllerinden çok çözünen molekülleri ile etkileşime girmelidir. Çözünen moleküllerinin, adsorplayıcının kristalin bölgelerine giricilik gücünün çözücüden daha iyi olması gerekmektedir.

Oluşturulan IPN adsorbanın farklı kristalin bölgelere sahip gözenekli yapıda olması, IPN yapısında amidoksimleştirme tepkimesi ile oluşturulan şelat yapı ile uranil iyonunun tutunması ve uranil iyonunun suya göre giriciliğinin fazla olması gibi etkenlerle bu adsorpsiyon olayının Giles C tipi izotermine uyması açıklanabilir.

5. SONUÇ

PEG ve AN'nin 1 g PEG/3 ml AN oranında karıştırılarak elde edilen çözeltisinin ^{60}Co - γ kaynağı ile ışınlanması ile iç içe geçmiş ağ yapılar (IPN) elde edilmiştir. % Dönüşüm-doza grafiği oluşturularak 14,1 kGy dozda maksimum dönüşümün % 65 olduğu bulunmuştur.

IPN'ler 65 $^{\circ}\text{C}$ de 3,5 saat amidoksimleştirildikten sonra, amidoksimleştirme öncesi, sonrası ve uranyum tutunmasından sonraki IPN örneklerinin FTIR spektroskopisi ile incelenmesi sonucu amidoksimleşme reaksiyonunun olduğu ve uranil iyonunun polimere tutunduğu belirlenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en büyük adsorpsiyonun ≈ 10 mg IPN / 20 ml 0,01 M uranil nitrat çözeltisi oranında olduğu, gama spektrometresi, gravimetri ve UV spektrofotometresi gibi üç ayrı yöntemle belirlenmiştir.

Farklı sıcaklıklardaki uranyum adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında, adsorpsiyonun sıcaklık arttıkça arttığı ve platoya ulaşma süresinin sıcaklığa bağlı olmadığı ve çalışılan 17, 25, 35, 45 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklar için 24 saat sonra maksimum adsorpsiyona ulaşıldığı bulunmuştur.

Maksimum adsorpsiyonun 45 $^{\circ}\text{C}$ 'de 602 mg U/g IPN olduğu bulunmuştur.

Gama spektrometresi, gravimetri ve UV spektrofotometresi ile yapılan adsorpsiyon değeri ölçümlerinde gama spektrometresi ve gravimetri sonuçları birbirine daha yakın bulunmuştur. UV spektrofotometresi ile yapılan denge derişimi ölçümlerinden ulaşılan adsorpsiyon değerlerinin zamana karşı salınım gösterdiği gözlenmiştir.

Farklı sıcaklıklar için elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin (Q) zamanla değişimini veren grafiklerden tepkime derecesinin (240 dakikaya kadar) 0. derece tepkime olduğu bulunmuştur.

Aktivasyon enerjisi $E_a = 34,6$ kJ/mol olarak bulunmuştur.

IPN polimerin uranyum adsorpsiyonunda 1×10^{-2} M başlangıç derişimi ve 17, 25, 35, 45⁰C sıcaklıklar için elde edilen termodinamik değerler, $\Delta H : 1,96$ kJ/mol, $\Delta S : 0,045$ kJ/mol K, ΔG değerleri ise her sıcaklık için sırasıyla -11,1, -11,5, -11,9, -12,4 kJ/mol olarak bulunmuştur

1×10^{-4} - 2×10^{-2} M aralığındaki 7 farklı başlangıç derişimleri ve 20, 25, 35 ve 45 ⁰C için elde edilen termodinamik değerler; $\Delta H : 1,96$ kJ/mol, $\Delta S : 0,053$ kJ/mol K, ΔG değerleri ise her sıcaklık için sırasıyla -13,4, -13,7, -14,2, -14,8 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Bu termodinamik verilere göre adsorpsiyon tepkimesinin endotermik ve aynı zamanda fiziksel olduğu belirlenmiştir. Bu durumda adsorpsiyon mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğu yorumu yapılmıştır.

Adsorpsiyon sonuçları Langmuir, Freundlich, Giles Dubinin Radushkevich eşitliklerine uygulanmış, düşük sıcaklıkta Giles C izotermine uyan adsorpsiyonun sıcaklık yükseldikçe Freundlich izotermine dönüştüğü gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Akkas, P., Güven, O. 2000. Enhancement of Uranyl Ion Uptake by Prestructuring of Acrylamide-Maleic Acid Hydrogels. *J.Appl. Polym. Sci.*, 78, 284-289.
- Akkaş, P. 1996. Çapraz bağlı akrilamid kopolimerlerinin hazırlanması ve metal iyonlarının tutulmasında kullanımı. H. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilim uzmanlığı tezi.
- Akyil, S., Aslani, M.A.A., Ölmez,Ş., Eral, M. 1996. Kinetic studies of uranium(VI) adsorption on a composite ion exchanger. *J. Radional. Nucl. Chem.*, 213(6), 441-450.
- Anonim, 2001. OECD-IAEA. 2001. Uranium2001: Resources, Production and Demand A Joint Report by the OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency.
- Anonim, 1996. Nükleer enerji hammaddeleri Uranyum-Toryum. DPT yayını, DPT:2429-ÖİK:487, Ankara.
- Badei, A.M.M., El-Naggar, I.M.,El-Belihi, A.A., Aly, H.M., Aly, H.F. 1992. Sorption Behaviour of Uranium on Tin(IV) Antimonate from Aqueous Solutions. *Radiochemica Acta*, 56, 89-92.
- Baybaş, D., Güler, R., Güler, H., Ayçık, G.A. 15-17 Ekim 2003. "Polimerik bir adsorbanla sulu ortamlardan bazı toryum serisi elementlerinin kazanımı". VIII. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- Clough, R. L., Shalaby, S.W. 1991. Radiation effect on polymers. *ACS Symposium Series 475*, pxi-xiii.
- Çaldıran, Y. 1997. Hidroksamik asit hidrojellerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve uranyum tutunmasında kullanımı. C.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi.
- Giles, C.H., MacEwan, T.H.,Nakhwa, S.N. and Smith, D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. *J. Chem. Soc.*, 3973-3993.
- Güler, H., Aksu Şan, N., Ayçık, G. A., Güven, O. 2001. "Çevre örneklerinde bulunan düşük derişimlerdeki uranyumun polimer adsorplayıcılarla tutulmasını gama spektrometresi ile incelenmesi" sonuç raporu. TAEK, Ankara.
- Güler, H., Ayçık, G.A., Güven, O. 12-16 Mayıs 2003. "Adsorption of low concentrations of uranium existing in spiked mine waters", 3rd Chemical Engineering Conferans for Collaborative Research in Eastern Mediteranean. EMCC-3, Selanik-Yunanistan.
- Güler, H.,Şahiner, N., Ayçık, G.A., Güven, O. 1997. Development of novel adsorbent materials for recovery and enrichment of uranium from aqueous media. *J.Appl.Polymer Science*, 66, 2475-2480.
- Kabay, N., Egawa, H. 1998. Kinetic behaviour of Lightly Croslinked Chelating Resins Containing amidoksime Groups for Batchwise Adsorption of UO_2^{2+} . *Seperation Science and Technology*, 28, 1985-1993.
- Katoh, S., Sugasaka, K., Sakane, K., Takai, N., Takahashi, H., Umezawa, Y., and İtagaki, K. 1982. Extraction of uranium for seawater by a fibrous adsorbent. 1. Preperation of the fibrous adsorbent containing amidoxime group and adsorption property for uranium. *Nippon Kagaku Kaishi*, 9, 1449
- Kilislioğlu, A. 2000. Uranyum çözeltisinin adsorpsiyon kinetiği. İ.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi.

- Okamoto, J., Sugo, T., Katakai, A., and Omichi, H. 1985. Amidoxime-group containing adsorbents for metal ions synthesized by radiation-induced grafting. *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 2967.
- Omichi, H., Katakai, A., Sugo, T., and Okamoto, J. 1986. A new type of amidoxime-group containing adsorbent for the recovery of uranium from seawater. II. Effect of grafting of hydrophilic monomers. *Ibid*, 21, 299
- Omichi, H., Katakai, A., Sugo, T., and Okamoto, J. 1986. A new type of amidoxime-group containing adsorbent for the recovery of uranium from seawater. III. Recycle use of adsorbent. *Ibid*, 21, 563.
- Omichi, H., Katakai, A., Sugo, T., and Okamoto, J. 1985. A new type of amidoxime-group containing adsorbent for the recovery of uranium from seawater. *Sep. Sci. Technol.*, 20,163.
- Ölmez, Ş., Akyil, S., Aslani, M. A. A., Aytakin, U. 1999. Removal of uranium from aqueous solutions by diatomite (Kieselguhr). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 240, 973-976.
- Özyürek, C. 2003. Maleik asit ve itakonik esaslı poli(2-hidroksietil metakrilat) hidrojellerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve uranil iyonlarının adsorpsiyonunda kullanımı. G.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi.
- Park, H. And Park, K. 1996. *Hydrogels in bioapplications*, ed. Ottenbrite, R. M., Huang, S. J., Park, K. *Hydrogels and Biodegradable Polymers for Bioapplications*. ACS Symposium Series 627, p3-10.
- Pekel, N. Şahiner, N. Akkaş, P., Güven, O. 2000. Uranyl ion adsorptivity of N-vinyl 2-pyrrolidone/acrylonitrile copolymeric hydrogels containing amidoxime groups. *Polymer Bulletin*, 44, 593-600.
- Pekel, N., Şahiner, N., Güven, O. 2001. Use of Amidoximated Acrylonitrile /N-Vinyl 2-Pyrrolidone Interpenetrating Polymer Networks for Uranyl Ion Adsorption from Aqueous Systems. *J. Apply Polym. Sci.*, 81, 2324-2329.
- Qadeer, R. 1995. Uptake of Uranium İons by Molecular Sieve. *Radiochimica Acta*, 68, 197-201.
- Qadeer, R., Hanif J., Saleem, M., Afzal, M. 1993. Adsorption of Uranium on Metals İmpregnated Charcoal. *Nucl. Sci. J.*,30(3), 185-191.
- Sarıkaya, Y. 2003. *Fizikokimya*. Gazi Büro, 633, Ankara
- Sugasaka, K., Katoh, S., Takai, N., Takahashi, H., and Umezawa, Y. 1981. Recovery of uranium from seawater. *Sep. Sci. Technol.*, 16, 971
- Şahiner, N. 1997. Amidoksim esaslı polimerik ağ yapıların hazırlanması ve uranil iyonu tutulmasında kullanımı. H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- Tümer,A. *Temel Nükleer Teknoloji Kursu*. TAEK, Ankara, 2002
- www.world-nuclear.org/info/inf14.htm. 2003.
- www.world-nuclear.org/education/chem.htm. 2003.

ÖZGEÇMİŞ

Ankara'da 1958 yılında doğdu. İlk, orta öğrenimini Ankara'da, lise öğrenimini ise Antakya'da tamamladı. 1975 yılında girdiği Ankara Devlet Mühendislik ve Mimarlık Akademisi Bölümünden 1980 yılında mezun oldu.

1980-1981 yılları arasında Et ve Balık Kurumu Genel Müdürlüğünde görev yaptı. 1981-1997 yılları arasında K.K.K.lığı 1011. ve 1013. Ord. Ana Tam. Fab. Müdürlüğü, Fizik-Kimya-Metalürji Laboratuvarlarında, 1997-2000 tarihlerinde K.K.K. lığı Teknik ve Proje Yönetim Daire Başkanlığında proje mühendisi olarak görev yaptı.

2000 tarihinden itibaren Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkez Müdürlüğünde araştırmacı olarak görev yapmaktadır.