

28555

T. C.  
EGE ÜNİVERSİTESİ  
NÜKLEER BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

**İPEK FİBROİNİNİN SEYRELTİK SULU ÇÖZELTİLERDEN URANYUM  
KAZANIMINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mahmoud ( Ali Asghar ) - ASLANI**

**YÖNETİCİ**

**Doç. Dr. Meral ERAL**

**BORNOVA - İZMİR  
1993**

**İTHAF**

Tahsilimin bu düzeye gelmesini sağlayan dünyadaki en değerli varlığım Anneme, Murteza abime, Mahnaz ve Shahla ablalarımaya armağan ediyorum.



**TESEKKÜR**

Hazırladığım yüksek lisans tez çalışmamda; her açıdan yardımlarını benden esirgemeyen tez hocam Sayın Doç. Dr.Meral ERAL'a, Nükleer Bilimler Enstitüsü müdürü Sayın hocam Prof. Dr. GÖNGÜR YENER'e, konu ile ilgili desteklerini gördüğüm Sayın hocam Prof. Dr. Devrim BALKÖSE'ye, ayrıca laboratuvar çalışmamda her zaman içtenlikle yardımlarını esirgemeyen öğretim görevlisi Sayın Dr. Şule ÖLMEZ'e, Araştırma görevlisi Sayın Sema AKYIL'a, literatür taramamda yardımcı olan Ege Üniversitesi Merkez Kütüphanesinin müdürlüğü özellikle Sayın Ayşe SEVEN'e, yazım sırasında desteklerini gördüğüm TETRA Tek. Lt. şirketinin müdürü Sayın Selman ÖLMEZ'e, Sayın Erdem Aydın YILMAZ'a, Bursa İpekçilik araştırma merkezinin müdürü Sayın Mümin KARA ve Nükleer Bilimler Enstitüsünün tüm elemanlarına teşekkür etmeyi bir borç bilir, şükranlarımı sunarım.

Saygılarımla

Mahmoud(Ali-Asghar)-ASLANI

## S U M M A R Y

The silk which had a very important position over 4000 years period in life of humanity, is composed of the fibers of Larva secretion. The Bombyx mori silk is a material which has been studied in detail by different researchers. The amino acid units of fibroin protein that forms silk are linearly arranged. The amino acid and the peptide chain of the Bombyx mori silk fibroin has been shown as Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-Ser-Gly-Ala-Ala-Gly-[Ser-Gly-(Ala-Gly)<sub>n</sub>]<sub>s</sub>-Tyr sequence. There are some of investigations about the uptake of heavy metals Cu(II), Ni(II), Hg(II), Pb(II), Sn(II), (IV), Fe(III) from aqueous solutions using the silk mentioned. In this study, we investigated the recovery of uranium from aqueous solutions by using the silk fibroin.

First, the native silk was cut with scissors into short lengths (about 0.5 cm). The coarsely shredded silk was degummed in 100 ml of solutions (pH=10) containing 0.5 g of soap and 0.05 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for 2 hours at about 100°C. Native silk/solution ratio was selected as 2 g/100 ml. The degummed samples was washed thoroughly with deionized water, and air-dried. Thus, fibroin which was enclosed with sericin, is saved. The yield of degummentation which was found to be 76.31%, conforms to the literature values. The fibroin was then used for uranium uptake tests.

Then, by use of the standard uranium solutions, factors effecting uranium recovery, like; pH, uranium concentration, temperature, retention time and mixing rate were studied and the uranium uptake capacity of Bombyx mori silk fibroin was determined. The parameters investigated were as follows; pH=2-10, [U]:10-500 ppm, temperature:25-60°C and retention time 5-360 min. It has been found that it exhibits a maximum at pH=5, and at retention time 120 minute. Under this optimum conditions, the recovery efficiency of fibroin is found to be as  $96.95 \pm 1.51 \%$  .

We also investigated elution of uranium from the loaded fibroin. For this purpose, different elution solutions were being tested. 1M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  was distinguished as the appropriate elution reactive. The optimum elution conditions were also determined and under these conditions the highest efficiency was obtained as  $85.57 \pm 4.07 \%$  . The uranium concentration in aqueous solution was determined spectrophotometrically by the PAR [4-(2-pyridylazo)resorcinol] method.

## Ö Z E T

İnsanoğlunun yaşamında 4000 yılı aşkın süredir çok önemli yeri olan ipek, bir larvanın salgı lifleridir. Bombyx mori ipeği çeşitli araştırmacı tarafından detaylı olarak çalışılmış ve halen çalışılmakta olan bir materyaldir. İpek maddesini oluşturan fibroin proteininde amino asit birimleri doğrusal dizilmiştir. Bombyx mori ipek fibroinin amino asit ve peptid zincirinin diziliş sırası Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-Ser-Gly-Ala-Ala-Gly-[Ser-Gly-(Ala-Gly)<sub>n</sub>]<sub>8</sub>-Tyr olarak belirlenmiştir (n=2). İpeği kullanarak sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II), Hg(II), Pb(II), Sn(II), (IV), Fe(III) gibi ağır metallerin alımına ilişkin bazı çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada, ipek fibroini kullanılarak sulu çözeltilerden uranyumun kazanımı araştırılmıştır.

Başlangıçta, doğal ipek makas ile ( $\approx 0.5$  cm) küçük parçalara kesilmiştir. Kabaca parçalanmış olan ipek 100°C ' de 2 saat süre ile 0.05g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 0.5g sabun tozu içeren 100 ml'lik çözelti ile (pH=10) yıkanmıştır. Doğal ipek/çözelti oranı 2 g/100 ml olarak seçilmiştir. Yıkanmış olan ipek örnekleri sürekli olarak deiyonize su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Böylece sericin ile kaplanmış olan fibroin sericinden sıyrılmıştır. Yıkanma verimi %76.31 olarak bulunmuş olup bu değer literatür verilerine uymaktadır. Elde edilen fibroin uranyum alım denemelerinde kullanılmıştır.

Daha sonra, uranyum standart çözeltileri kullanılarak uranyum kazanımını etkileyen faktörler örneğin; pH, uranyum konsantrasyonu, sıcaklık, etkileşim süresi ve karıştırma hızı incelenmiş ve Bombyx mori ipek fibroinin uranyum alım kapasitesi

tain edilmiştir. İncelenen parametreler aşağıdaki gibidir; pH=2-10, [U]=10-500ppm, sıcaklık 25-60°C ve etkileşim süresi 5-360 dk . Maksimum alım pH=5'de, 100 ppm uranyum konsantrasyonunda, 25°C sıcaklıkta, 120 dk'lık etkileşim süresinde gerçekleşmiştir. Bu optimum koşullar altında, fibroinin uranyum kazanım verimi %96.95 ± 1.51 olarak bulunmuştur.

Ayrıca yüklenmiş olan fibroinden uranyumun elüsyonu da araştırmıştır. Bu amaçla, çeşitli elüsyon çözeltileri denenmiş ve uygun elüsyon reaktifi olarak 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> seçilmiştir. Optimum elüsyon koşulları da saptanmış ve bu koşullar altında en yüksek sıyırma verimi %85.57 ± 4.07 olarak bulunmuştur. Sulu çözeltilerde uranyum konsantrasyonu spektrofotometrik olarak PAR [4-(2-pyridylazo)resorcinol] yöntemi ile tain edilmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
I. GİRİŞ	1
II. TEORİK BİLGİLER	3
II.1. İpek	3
II.2. İpeğin Kimyasal Yapısı ve Özellikleri	6
II.3. Fibroinin Yapısı ve Özellikleri	11
II.4. Metal Katyonlarının İpek Fibroine Alınması	20
II.5. Uranyum Kimyası	22
II.5.1. $MO_2^+$ ve $MO_2^{2+}$ Diokso İyonları	23
II.5.2. Uranyumun Doğal Durumu	25
II.5.3. Uranyum Bileşikleri	27
a) Uranyum Oksitler	27
b) Uranatlar	28
c) Uranyum Halojenürler	29
d) Uranyum Florürler	30
e) Uranil Tuzları	31
II.5.4. Uranil Bileşikleri	32
II.5.5. Uranyumun Sulu Çözelti Kimyası	34
II.5.6. Sulu Çözeltilerden Uranyumun Geri Kazanımı	36
III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	38
III.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler	38
III.1.1. Kullanılan Cihazlar	38
III.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	38



III.2.Uranyumun Spektrofotometrik Tayini	38
III.2.1. PAR Yöntemi	39
III.3.Uranyum Standart Çözeltisinin Hazırlanması	42
III.4.Fibroinin Hazırlanması	42
III.5.Fibroinin Analizi	42
III.6.Alım Denemelerin Yapılışı	42
IV. BULGULAR ve TARTIŞMA	44
IV.1. Alım Denemeleri	44
IV.1.1.Fibroinin Uranyum Alım kapasitesinin Belirlenmesi	44
IV.1.2.Sıcaklığın Etkisi	44
IV.1.3.Karıştırma Hızının Etkisi	46
IV.1.4.pH'in Etkisi	47
IV.1.5.Uranyum Konsantrasyonunun Etkisi	49
IV.1.6.Etkileşim Zamanının Etkisinin İncelenmesi	50
IV.1.7.Uranyum Alımında Standart Sapma	52
IV.2. Uranyumun Geri Kazanım Denemeleri	53
IV.2.1.Sıyırma Reaktifinin Seçimi	53
IV.2.2.Sıyırmada pH'in Etkisinin İncelenmesi	54
IV.2.3.Sıyırmada Etkileşim Süresinin Etkisi	55
IV.2.4.Sıyırmada Standart Sapma	55
IV.2.5.Tekrarlanabilme Döngüsünün İncelenmesi	55
V. SONUÇ	57
VI. KAYNAKLAR	60

## SEKIL LISTESI

	Sayfa
Sekil.1 : Bombyx Mori Ipeğinin Kesiti	3
Sekil.2 : Katlanmış $\beta$ Levha Yapısı	4
Sekil.3 : Bombyx Mori Fibroininde Zincir Dizilişi	5
Sekil.4 : X-Işını ile Deneme	14
Sekil.5 : Ipeğin X-Işını Diyagramı	15
Sekil.6 : Fibroinin Hücre Temel Yapısı (rhomboidal)	17
Sekil.7 : Fibroinin Hücre Temel Yapısı (monoclinical)	17
Sekil.8 : Fibroinin Misel Yapısı	17
Sekil.9 : $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{OCOCH}_3)_3]$ 'da Anyon Yapısı	24
Sekil.10: Uranyum Reaksiyonları	26
Sekil.11: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ 'ın yapısı	34
Sekil.12: 1) Uranyumun PAR ile Verdiği Bileşiğinn 2) PAR Çözeltilisinin Isık Absorbsiyonu	40
Sekil.13: PAR Yönteminde Kullanılan Kalibrasyon grafiği	41
Sekil.14: Termostatlı Su Banyolu Karıştırıcı	43
Sekil.15: Değişik Sıcaklıklarda Fibroine Alınan Uranyum Miktarları ve Alım Verimleri	45
Sekil.16: Değişik pH'larda Fibroine Alınan Uranyum Miktarları ve Alım Verimleri	48
Sekil.17: Değişik Uranyum Konsantrasyonlarında Fibroine Alınan Uranyum Miktarları ve Alım Verimleri	50
Sekil.18: Etkileşim Zamanının Etkisinin İncelenmesi	51

## TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo.1 : Fibroin ve Serisinde Elementlerin Yüzdesi	6
Tablo.2 : Fibroin'deki Amino Asitlerin Yüzdesi	12
Tablo.3 : İpeğin Bazı Fiziksel Özellikleri	19
Tablo.4 : Uranyum Halojenürler	29
Tablo.5 : Değişik Sıcaklıklarda Fibroine Alınan Uranyum Miktarları ve Alım Verimleri	45
Tablo.6 : Karıştırma Hızının Fibroine Alınan Uranyum Miktarına ve Alım Verimine Etkisi	46
Tablo.7 : Değişik pH'larda Fibroine Alınan Uranyum Miktarları ve Alım Verimleri	48
Tablo.8 : Değişik Uranyum Konsantrasyonlarında Fibroine Alınan Uranyum Miktarları ve Alım Verimleri	49
Tablo.9 : Etkileşim Zamanının Etkisinin İncelenmesi	51
Tablo.10: Sıyırma Reaktifinin Seçimi	53
Tablo.11: Sıyırmada pH'nın Etkisi	54
Tablo.12: Sıyırmada Etkileşim Süresinin Etkisi	55
Tablo.13: Tekrarlanabilme Döngüsüne İlişkin Veriler	56

## I. G İ R İ S

Seyreltik sulu çözeltilerden ağır metallerin ve özellikle uranyumun geri kazanımı hakkında bilgi edinebilmek amacı ile birçok araştırmacı tarafından doğal materyaller kullanılarak, değişik çalışmalar yapılmıştır. Bu konu ile ilgili en çok kullanılan biomatriksler, biopolimerler olarak tanımlanan proteinler (yün, keratin türevleri), polifenolik maddeler (humik asit ile zenginleşmiş linyitler, kabuklar) (1), poliamino karbohidratlar (çitosan, çitosan fosfat, çitin fosfat, deaminasyona uğramış dialdehit streachler) (1,2), mikroorganizmalar (3), immobilize edilmiş tannin (4), agaros üzerinde immobilize edilmiş tannin (5), mikroalgalar(6), bitki atıkları (kestanenin iç ve dış kabukları, yer fıstığının iç ve dış kabukları, soğan kabuğu, portakal ve greyfurt kabuğu) (7) dır. Ancak bunların yanında çok sayıda sentetik adsorbanlar da geliştirilmiştir.

Doğal polimerlerden ipek fibroininin suda çözünmeyen bir protein olması, protein metal etkileşimlerini incelemede bir model olarak kullanılmasını sağlar (8). Ipek fibroini  $\alpha$ -amino asitlerin peptidlesmesinden oluşmuş bir proteindir. Polipeptid makromolekülleri üzerinde serbest karboksil, amin, alifatik ve aromatik alkol grupları ve alkil grupları bulunmaktadır. Makromoleküller disülfür köprüleri, tuz bağları ve hidrojen bağları ile birbirine bağlanmıştır (9).

Balköse yün ve ipek fibroini ile yapılan çalışmalarında bu iki protein türüne bağlanan metal katyonlarının reaksiyonunu:

- a) Metal katyonlarının çözeltilerden lif yüzeyine taşınması, yani çözeltide difüzyon
- b) Metal katyonlarının lifin yüzeyine adsorpsiyonu
- c) Metal katyonlarının lif içinde reaksiyon merkezlerine difüzyonu, yani lif içinde difüzyon
- d) lifdeki belli fonksiyonlu gruplarla metal katyonlarının kimyasal reaksiyonu basamakları ile olduğunu göz önüne bulundurarak her iki lif üzerine geniş çapta incelemeler yapmıştır.

Guthrie ve Laurie 1968 yılında ve Kokot ve ark. 1972-1973 yıllarında yün üzerine Cu(II) alımını incelerken; karboksil grubunun pH 3-5 aralığında birincil konumunda olduğunu göstermişlerdir. Zayıf asidik çözeltilerde etkileşim şöyledir :

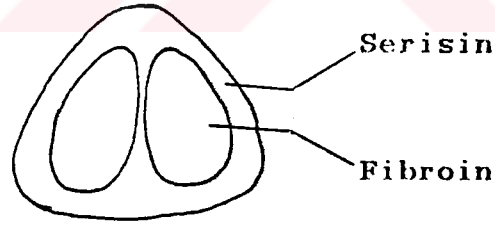
- a) Başlıca serbest karboksile iyonik bağla yün/bakır(II)'yi oluşturur ve iki esr aktif paramagnetik türleri de (yeşil renkte) meydana getirir, b) önemi daha az olan disülfidler ile belirlenmiş ve sonuçta bir diamagnetik bileşim olduğu açıklanmıştır. Hemrajani ve Nawani 1967' de nitratlı ve klorürlü ortamlardan yün üzerine Cu(II)'nin alımının pH 4-5 aralığında a) basit adsorpsiyon b)  $-CONH_2$  ile c)  $-CONH-$  ile ve d) muhtemelen tirozinin hidroksil grubu ile kombinasyonundan söz etmiştir (1).

Bu çalışmada, bu bilgilerden yola çıkılarak, ipek fibroini kullanılması ile seyreltik sulu çözeltilerden uranyum kazanımı incelenmiştir.

## II. TEORİK BİLGİLER

### II.1. Ipek

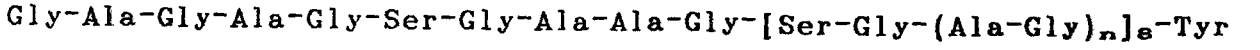
Lepidoptera (pulkanatlılar) ve Areneae (örümcekler) sınıflarına ait türlerin salgıladığı liflere ipek adı verilir. Ticari olarak bilinen ipek pulkanatlılardan *Bombyx mori* türünün salgıladığı liflerdir. Ipek lifi şekil 1'de kesiti görüldüğü gibi iki kısımdan oluşur. Fibroin denilen kristal yapıya sahip kısım suda çözünmeyen bir protein olan serisin ile kaplanmıştır. Serisin serin ve aspartik asit gibi polar amino asitlerle, fibroin glisin ve alanin gibi polar olmayan amino asitlerle zengindir.



Şekil. 1: *Bombyx mori* ipeğinin kesiti (10).

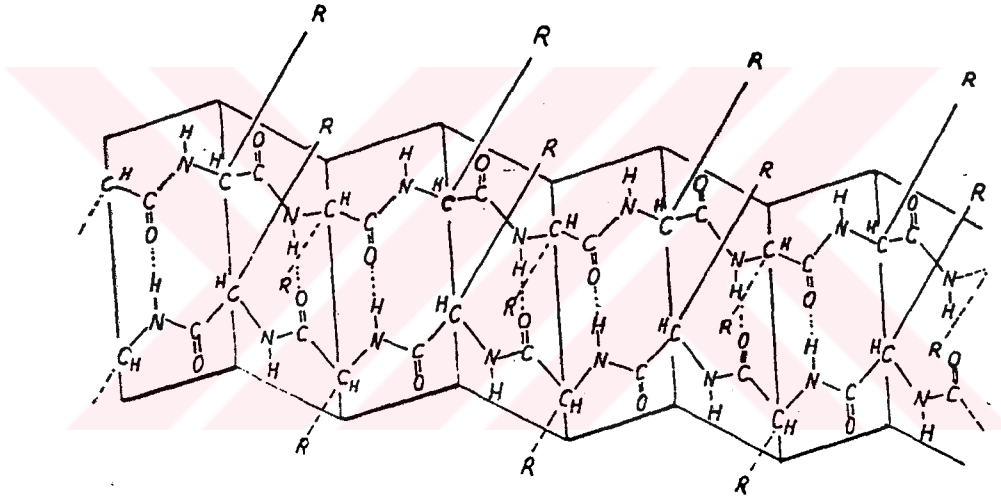
Ipek fibroini katlanmış  $\beta$  levha yapısında ise de  $\alpha$  heliks, poliglisin 2 ve kallogen konformasyonlarında bulunan fibroinler de vardır (10).

Bombyx mori fibroininde amino asit dizilişi üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır ve molekül zincirinin aşağıdaki dizilerden oluştuğu belirlenmiştir:



Burada n genelde 2 olarak kabul edilir (11).

Warwickere göre Bombyx mori fibroini şekil 2'de görüldüğü gibi katlanmış  $\beta$  levha yapısındadır.



Sekil. 2: Katlanmış  $\beta$  levha yapısı (10).

Warwicker daha sonraki çalışmalarında antiparalel  $\beta$  yapısındaki fibroinleri bese ayırmış, Lucas ve Rudal bir altıncıyı eklemiştir. Bütün bu yapılar şekil 3'de görüldüğü gibi katlanmış levha yapılarıdır. Katlanmış levhaların birbirine olan uzaklıkları (c) her cinste değişik olup  $9.3 \text{ \AA}$  ile  $15.7 \text{ \AA}$  arasında değişmektedir. Lucas ve Rudal'ın önerdiği zincir dizilişi şekil 3'de görüldüğü gibidir. Düzlemler arasındaki uzaklık  $9.3 \text{ \AA}$ ' dur. Amino asit dizilişi  $(\text{Gly-Ala})_2\text{Gly-Ser}$  gibi hegzapeptidlerin varlığını gerektirir (10).



Sekil. 3: Bombyx mori fibroininde zincir dizilişi.



## 11.2. Ipeğin Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

Bombyx mori ipeği iki protein yapısı olan Fibroin ve Serisin'den meydana gelmiştir (12). Ayrıca düşük miktarda yağ, mum, boya ve mineral gibi diğer maddeler içermektedir.

Fibroin, ipek lifinin eksenidir. Ağırlığının %70-80'nini temel maddeler oluşturur. Serisin sürekli bir kılıf şeklinde fibroini kaplar. Ipeğin %20-30'u serisindir. %2-3'den daha az miktarda yağ, mum, boya ve mineraller ipeğin çok küçük miktarını oluşturur. Fibroin ve serisin tablo-1'de görüldüğü gibi aynı elementleri aynı yüzdelerde içermektedir. Ancak önemli ölçüdeki farklılığı, kimyasal ve fiziksel davranışları ve yapı karakterinden ileri gelir (13).

Tablo. 1: Fibroin ve Serisinde Elementlerin Yüzdesi

Elementler	Fibroin	Serisin
C	47.60	46.50
H	6.39	6.04
N	18.33	16.50
O	27.68	30.96

Serisin, taze kozaların kurutulmasında olduğu gibi sıcaklığa bağlı değilse de 60-65°C'de suyun içinde kısmen ve normal basınç altında kaynar, distile suda tamamen erir. Serisinin çözünebilir fraksiyonları,  $\alpha$  ve  $\beta$  harfleri ile gösterilir. Proteinler gibi davranıyorsa da, yapıştırıcı özelliğe sahip değildir. Kaynar suda çözünebilir. Diğer fraksiyonu olan  $\gamma$ 'da tamamen alınır.  $\gamma$  fraksiyonu 15°C'de, %15'den az konsantrasyonda jelleşir ve 30 °C'nin üstünde bu yapı değişmez. İki atmosfer basınç altında 120°C'de distile suda serisin çözünebilir. Serisinin en az %10'unun kaynamıs çözeltileri soğumaya bırakıldığında jelimsi bir kütle meydana gelir. Eğer kaynatma işlemi uzatılırsa veya çözeltiye asetik asit veya potasyum hidrür ilave edilirse bu özellik kaybolur. Serisin kaynar sabun çözeltilerinde tamamen çözünür.

Serisin protein reaksiyonlarının tamamını verir. Kurşun asetat ve tanin ile çözeltide çöker. Daha sonra çökelek hidrojen sülfür ile çözülür. Çözeltiye su ilavesi ile serisin çöker. Serisin bu yolla katı olarak elde edilir (13).

Mikroskopik incelemeler serisin tabakasının yüzeyinin düzensiz ve dalgalı olduğunu göstermiştir. Serisinin kapladığı alt tabaka oldukça üniform kalınlıkta pürüzsüz ve seffaftır. Buna karşılık ipeğin biçimi üniform değildir. Floss tabakasından dolayı ipek çok az da olsa eliptiktir.

Degumlanmış ipeğin boyuna görünümü parlak, yoğun ve homojen çubuklar veya kalınlıkları az değişen ikili çizgiler olarak görünmektedir.

Ham ipeğin higroskopik özellikleri ticari olarak çok önemlidir. Ipek çok higroskopiktir. Kendi ağırlığının %30' unu absorplama kapasitesine sahiptir. Degumlanmış ipek ise ağırlığının %10' unu absorblar.

Ipeğin yoğunluğu 1.33 olduğu halde degumlanmış ipeğin yoğunluğu 1.25' tir. Bunlar ipeğin tüm çeşitleri için aynı değildir. Ipeğin hacminin yaklaşık %65' i katı ve yaklaşık %35' i boşluktur.

Ipek üzerine suyun etkisi sürekli değildir. Islak iken dayanıklılığı %20 civarında azalır. Ancak kurutulduğunda orjinal dayanıklılığına ulaşır. Ipek sıcak suya konduğunda şişer ancak çözünmez.

Derişik sülfürik ve hidroklorik asit ipeği çözer. Derişik hidroklorik asit ipeği bir veya iki dakikada çözer. Sülfürik asitte çözmek çok uzun zaman alır. Eğer ipek sülfürik asit ile sadece bir kaç dakika etkileşmiş ise ve daha sonra yıkanmış ve nötrallenmiş ise, uzunluğu %30 - 50 kısalmış olur. Parlaklığını kaybeder, daha fazla hasar meydana gelmez.

Ipek tannik asit ile reaksiyona girdiğinde sıcak çözeltilerde kendi ağırlığının %25' inden fazlasını, soğuk çözeltilerde büyük miktarını absorblar. Böyle absoblanmış tannin su ile etkileşmesinde kolaylıkla uzaklaşamaz. Tannik asit ipeğin ağırlaşmasında bir stabilleyici olarak kullanılır.

Isıtmadıkça formik asit ve asetik asidin ipek üzerinde zarar verici bir etkisi yoktur. Normal sıcaklıklarda ipek formik asit ile etkileştiğinde şişer, açılır ve yaklaşık 2-3 dakika içinde jelatinimsi olur. Bu durumdaki ipek su ile durulandığında kendi orjinal durumuna az ya da çok ulaşır ve

kurutulduğunda sertleşir, daha parlaklaşır, gerilme direnci azalmaz.

Ipek seyreltik alkalilere duyarlı değilse de parlaklığı biraz azalır. Kostik soda veya kostik potas gibi sıcak derişik alkaliler ile etkileştiğinde ipek çözünür. Amonyak ve bazik sabunlar sadece ipeğin serisin tabakasını çözer. Ancak fibroin üzerine hiçbir etkisi yoktur. Boraksın ise herikisi üzerine de etkisi yoktur. Ham ipek kireçli suda bırakılırsa ipek bir miktar şişer ve serisin yumuşar. Kireçli su ile etkileşim devam ettirilirse kırılğan ipek meydana gelir. Bakır ve nikel tuzlarının amonyaklı çözeltileri ipek için iyi çözenlerdir.

Ipek metalik tuzlara karşı büyük eğilime sahiptir. Bu özellik ipek ağırlaştırma prosesleri için temeldir.

Ipeğin protein kimyasının özellikleri aşağıda sıralanmıştır:

- 1) Ipek fibroini sıcaklığa dayanıklıdır. Eğer ipek 100°C'a kadar ısıtılırsa nemini kaybetmesi hariç hiçbir değişim göstermez. Soğutulduğunda tekrar nem kapar. Ipek 100°C'da birkaç gün ısıtılırsa çok az renklenir. 130° C'de bozulma başlar, 70°C'de bozulma çok hızlı olur ve hoş olmayan kokuyla yanar.
- 2) Derişik hidroklorik ve sülfürik asitler ipeğin büyük miktarını diğer çözücü asitlerden daha fazla çözer.
- 3) Oda sıcaklığında ipek %90'lık formik asitle muamele edilirse şişer ve küçülür. Ancak etkileşimden 2-3 dakika sonra su ile yıkanmış ise orjinal boyutuna döner.

- 4) Oda sıcaklığında asetik asidin etkisi yoktur. Ancak mumlu maddeler ve eriyebilir proteinin küçük miktarı glasiyal asetik asitte çözünür. Ipek asetik anhidrid ile etkileştiğinde serbest radikali asitlenir. Dikloroasetik ve trifloroasetik asitler ipeği çabucak çözer.
- 5) Fibroin 70°C'de 0.1N NaOH çözeltisine konulduğunda belli oranda çözünür. Ipek 0.1N NaOH ile kaynatıldığında fibroindeki toplam azotun yaklaşık %9'u amonyağa dönüşür. Bu değer fibroindeki artığın azot miktarına uymaktadır.
- 6) Amonyak fibroini yavaş yavaş bozar. Fibroin % 0.5'lik amonyak ile kaynatıldığında dayanıklılığı azalır ve etkilesimin artışı ile uzar.
- 7) Ipek kimyasal olarak halojenürler ile soğutulduğunda kombineleşir. N/50 klorür veya N/50 bromür çözeltisinde ilk otuz dakikada hızla absorbe olur, daha sonra absorpsiyon yavaşlar.
- 8) İyot, klor ve brom kadar hızlı absorblanmaz. Ancak oda sıcaklığında uzun süre muamele edildiğinde absorblanır.
- 9) Oksidasyon reaktifleri ipek ile tahrip edici reaksiyon verir.
- 10) Beyaz ipek UV ışınına maruz kaldığında kırılğanlaşır, rengi yavaşca sarıya döner. Aynı zamanda ipeğin kimyasal özellikleride değişir. Diğer taraftan ipek bakiretilendiamin çözeltisinde zor çözünür (14).

### II.3. Fibroinin Yapısı ve Özellikleri (13)

Fibroin normal veya iki atmosfer basınç altında kaynar, distillenmiş suda çözünmez. Kaynar sabun çözeltisinde serisin tamamen çözünürken fibroin bundan etkilenmez. Fibroini çözeltiye almak için molekülünü parçalayıcı reaktiflere gerek vardır. Konsantre mineral asitler bu amaçla kullanılır. Alkali ilavesi ile bir sülfürik çözeltisi oluşur ve beyaz renkte bir çökelek meydana gelir. Hidroklorik çözeltisi olduğunda aşırı alkol ilavesiyle çökme meydana gelir. Fibroin 130-140°C'de asetik asitte ve diğer bazı organik asitlerin erime noktalarında çözünür. Bu çözeltilerde, uygun seyreltmelerden sonra tannik asit veya sodyum klorür ile fibroin çöker. Fibroin alkali hidratların seyreltik çözeltilerinin kaynama noktasında çözünür ve bu çözeltiler seyreltilerek veya asit ilavesiyle bir çökelek haline getirilir. Diğer taraftan fibroin çözeltisi; lityum bromür çözeltisi, gliserin içeren bakır tuzlarının amonyaklı çözeltileri veya nikel tuzlarının amonyaklı çözeltileri ile elde edilebilir. Serisinde olduğu gibi fibroin de tüm protein reaksiyonlarını verir.

Serisin ve fibroin bir amino asitin  $-NH_2$  grubu ile diğer amino asitin  $-COOH$  gruplarının peptid bağı oluşturması ile  $\alpha$ -amino asitlerinden meydana gelmiş bir protein zinciridir. Fibroinin toplam hidrolizi ile oluşan amino asitler aşağıda belirtilmiştir:

- 1) Glikokol (  $\alpha$ -aminoasetik asit)
- 2) Alanin (  $\alpha$ -aminopropiyonik asit)
- 3) Tirozin (  $\alpha$ -amino- $\beta$ -oksifenilpropiyonik asit)
- 4) Lösin (  $\alpha$ -aminoisobutilasetik asit)
- 5) Fenilalanin (  $\beta$ -fenil- $\alpha$ -amino-propiyonik asit)
- 6) Serin (  $\alpha$ -amino- $\beta$ -oksi-propiyonik asit)
- 7) Arginin (  $\delta$ -guanidin- $\alpha$ -aminovaleriyamik asit)
- 8) Lizin (  $\alpha, \epsilon$ -diaminokapronik asit)
- 9) Histidin (  $\beta$ -imidazol- $\alpha$ -aminopropiyonik asit)
- 10) Prolin (  $\alpha$ -pirolidinkarbonik asit)
- 11) Aspartik asit (  $\alpha$ -aminosüksinik asit)
- 12) Glutamik asit (  $\alpha$ -aminoglutarik asit)

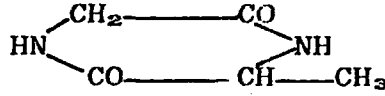
Abderhalden tarafından fibroinin hidrolizi ile elde edilmiş sonuçlar tablo 2 'de gösterilmiştir.

Tablo. 2: Fibroin'deki Amino asitlerin Yüzdesi

Amino Asitler	Yüzdesi	Amino Asitler	Yüzdesi
Gilisin	40.5	Tirozin	11.0
Alanin	25.0	Arginin	1.5
Lösin	2.5	Lizin	0.9
Serin	1.8	Histidin	0.8
Fenilalanin	1.5	Prolin	1.0

Fibroinin kısmi hidrolizi ile oda sıcaklığında %70'lik  $H_2SO_4$  kullanılarak aşağıdaki dipeptidler elde edilmiştir:

Glisil-d-alanin sentetik olarak elde edilen metildiketopiperazin'in tüm özelliklerini göstermektedir.



d-alanil-glisin , glisil-1-tirozin , glisil-1-lösin ,  
d-alanil-1-serin.

Ayrıca, d-alanil-glisil-1-tirozin tripeptidi ve glisil-d-alanil-glisil-1-tirozin tetrapeptidi; glisin'nin iki molekülü, alanin'nin bir molekülü ve tirozin'nin bir molekülü birleşmiştir.

Serisin'de fenilalanin hariç fibroin'de bulunan amino asitlerin tümü ayrıca valin ve bir amino asit şekeri olan chitosamine bulunmuştur.

Fibroin ve serisin'in hidrolizi ile elde edilen amino asitler peptid bağı bağlanmış ve su şeklinde gösterilmiştir.

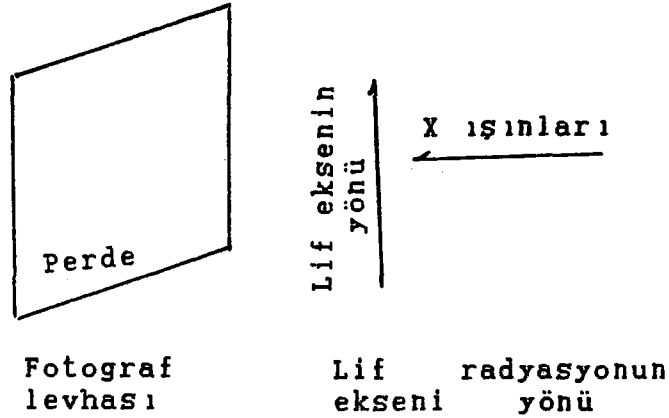
Bu molekül zinciri çok uzundur. Böylece fibroin; polimerizasyonu yüksek olan doğal maddeler sınıfına girer.



Fibroin makromolekülünün yapısı X-ışını incelemeleri ile açıklanabilmektedir. Daha önce diğer liflerde kullanıldığı gibi ipek için de uygulanmıştır.

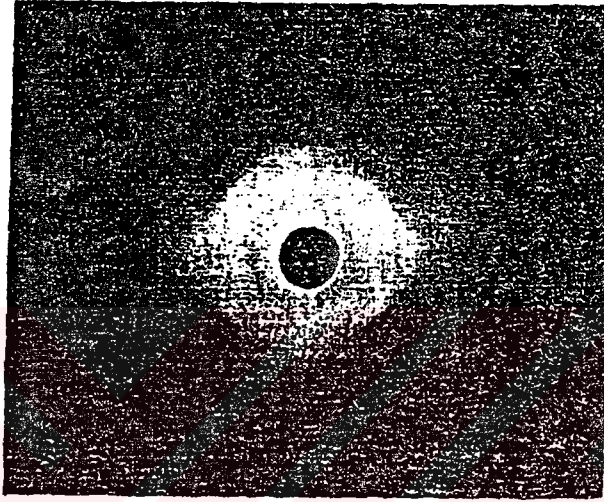
İlk kez Herzog ve Jancke ,monokromatik röntgen ışınını kullanarak genelde diğer liflerde görülen lif diyagramı olarak bilinen özel bir diyagram göstererek ipeği tanımlamışlardır.

Bazı lifli yapılarda kristal örgüleri aynı lif eksenine paralel olabilen çeşitli kristalografik yönleri olan gruplar içinde dağılırlar. Bunun gibi yapılar çok yönlü lif yapıları olarak bilindiğinden diğerleri basit lif yapıları olarak adlandırılmıştır. Doğal olarak çok yönlü lif yapısında kristal gruplarının bazısı çok büyük olduğundan türlü yönelimler mümkündür. Polanyi lif yapısını X-ışını ile incelemiştir.



Şekil. 4: X-ışını ile deneme.

Lifin ekseni gelen ışının doğrultusuna dikey ve fotoğraf levhası düzlemine paraleldir. Böyle bir lif diyagramının iki ekseni vardır.



Şekil. 5: Ipeğin X ışını diyagramı.

C-C ve C-N bağlarının uzunlukları gözönüne alınırsa, lif ekseni ile paralel olan belirtme periyodunun uzunluğu (7°A) iki peptid bağın uzunluğu ile uyusmaktadır. Fibroinin toplam hidrolizi ile elde edilen tüm amino asitler - glisin ve alanin- gibi temel hücre boyutları ile uyusmaktadır. Daha önce açıklandığı gibi fibroinin kısmi hidrolizinde sadece glisilalanin veya alanilglisin dipeptidleri bulunmuştur. Dolayısıyla bu dipeptid fibroinin temel hücresinin " en küçük yapı taşı" olarak simgelenmektedir.

Glisilalanin dipeptidinin molekül ağırlığı 146 olduğundan, temel hücrede bunun gibi dört dipeptid yani dört makromolekülün yer aldığı görünmektedir. Bu dipeptidlerin bir çoğunun bağlanmasından fibroinin uzaysal retikülları oluşur.

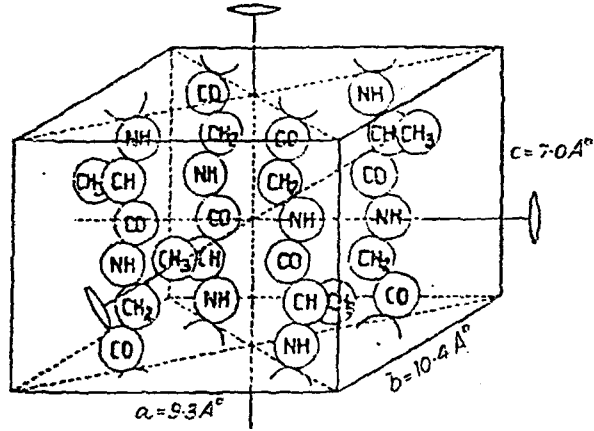
Bu en küçük yapı taşı, rhomboid (şekil 6) ve monoklinik (şekil 7) sistemlerin her ikisinde de kombine olabilir. Simetrinin yüksek derecesine sahip olamayan maddelerin kristalik sistemi için sadece x-ışını ile tayin yapılmaz.

Zincirin uzunluğu x-ışını ile yaklaşık 150°A olarak belirlenmiştir. Fibroin kristalinin oluşumunda en az 20 temel hücrenin rol alması gerekir. Lifli maddelerin bu kristalleri kristalitler veya miseller olarak adlandırılmıştır. En son tayin Nageli tarafından yapılmış, bu kristalitlerin uzamış oluşumunu ekmeğin yumuşak iç kısmına benzetmiştir.

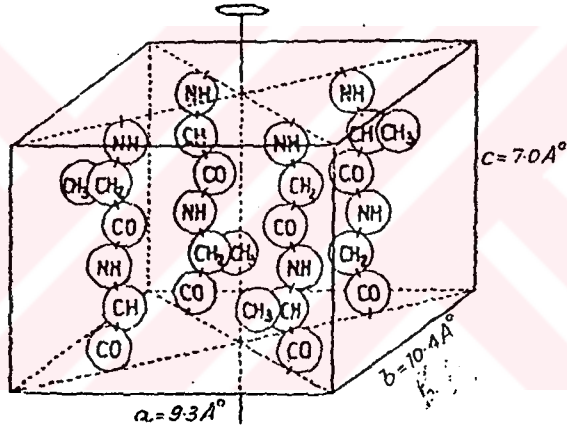
Lif içinde miseller sürekli değildir. Diğer liflerde boş alanlar (şekil 8) ipeğinkinden iki misli büyük olduğu halde 50°A gibi büyük çapa sahip bu boşluklar nedeniyle zincirin sırası bozulmuştur.

Bu misel alanların boyutları ve yönelimlerini saptamak için altın veya civa tuzlarının bir çözeltisi ile yavaş yavaş indirgenmiş olan lif doygunluğa getirilmiştir. Böylece hazırlanmış lif x-ışınları ile incelenmiş kendi yapısından başka kullanılan metalin Debye-Scherrer karakteristik halkalarında gözlenmiştir (13).

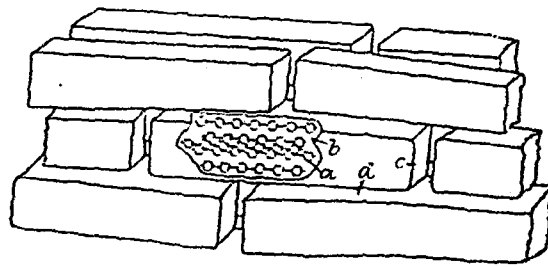
Bombyx mori ipek böceğinde ipek fibroininin biyosentez mekanizmasını saptamak amacı ile Asakura ve ark.ları tarafından (1-<sup>13</sup>C) glisin, (1-<sup>13</sup>C) alanin, (1-<sup>13</sup>C), (2-<sup>13</sup>C) veya



Sekil.6: Fibroinin hücre temel yapısı (rhomboidal) (12).



Sekil.7: Fibroinin hücre temel yapısı (monoclinical) (12).



Sekil.8: Fibroinin misel yapısı (12).

(1,2-<sup>13</sup>C)asetatlar ve(1-<sup>13</sup>C)-glukoz gibi maddeler ile işaretleme yaparak NMR (Nükleer Magnetik Rezonans) tekniği ile izlenmiştir (15). Ipek böceğın 5 inci larva dönemine ait posterior ipek bezesinde ipek fibroini sentezlenmektedir. İşte bu biomatriks üzerinde yukarıda adı geçen işaretleme tekniği kullanılarak incelemeler yapılmıştır ve sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir :

a) Hemolymf de sorbitol-6-fosfat (S-6-P)'ın yüksek derişim ile G-6-P yerdeğişimini sağlıyarak bu böcekte enerji üretimi için temel karbonat kaynağı hemolymf de S-6-P olduğu önerilmiştir. Posterior ipek bezesi için kültür ortamında S-6-P

Ipeğin bazı fiziksel özellikleri tablo 3'de verilmiştir.

Tablo. 3: Ipeğin Bazı Fiziksel Özellikleri (18).

Dayanıklık, Kuru	(g/denier*)	2.8-5.2
Dayanıklık, Yaş	(g/denier )	2.4-4.4
Gerilme Direnci	(1000 Psi)	45-83
Uzatılabilme	(%, Kırıkta)	13-31
Geri kazanım esnekliği	(%)	33/20
Sertlik	(g/denier)	76-117
Özgül Ağırlığı	(g/cm <sup>3</sup> )	1.25
Nem Kazanımı	(%, 70°F, %65 RH**)	11
Kimyasal Direnci		İyi
Çamaşır Suyu Direnci		Beyazlanır
Çözgene Direnci		İyi
Güneş Işığına Direnci		Güzel
Yıpranmaya Karşı Direnci		İyi

---

\*Denier; İpek lifinin büyüklüğü Denier terimi ile tanımlanır. Bir Denier; 0.05 g biriminde 450 metre olan bir lifin ağırlığıdır (4).

\*\*RH; Bağıl Nem

#### II.4. Metal Katyonlarının İpek Fibroine Alınması

İpeğin metal katyonlarına gösterilen büyük ilgi ipeğin ağırlaştırılması işlemi ile teknolojik uygulama alanı bulmuştur. Demir(III) klorür ve kalay(IV) klorür adsorbsiyonuna dayanan ağırlaştırma işlemleri halen uygulanmaktadır (10).

İpeğin suda çözünmeyen bir protein olması, protein-metal katyonu etkileşimlerini açıklamada bir model olarak kullanılmasını sağlar. Friedman ve Masri keratine metal katyonları alımını incelerken karşılaştırma amacı ile doğal ve 3-aminotrozil ipeğe ve 3-nitrotrozil ipeğe kalay (II) alımını incelediler. 3-aminotrozil ipeğin, 3-nitrotrozil ipeğin sekizde biri kadar kalay(II) bağlandığını saptadılar (1).

Balköse Cu(II), Hg(II), Pb(II), Fe(II) iyonlarının değişik fibroinlere alımı ve kinetiğini detaylı olarak araştırmıştır. Bağlanma kinetiğini incelerken metal katyonlarının sulu çözeltilerden fibroine alınması lif yüzeyine yapışık durgun çözelti katmanından yayılım, fibroin yüzeyine adsorbsiyon, fibroin içine bağlanma merkezlerine yayılım ve bu merkezlerle tepkime basamaklarını göz önünde bulundurmıştır (9). Adsorbsiyon ve kimyasal tepkime adımları, çözeltide ve lif içinde yayılım adımlarından hızlı olduğunu ve alım hızını ya çözeltide yayılım veya lif içinde belirler. Cu(II) için hem sıvı, hem de lif içinde alım hızını kararlaştırdığını; Hg(II) için fibroin yüzeyine yapışık çözelti katmanından yayımla kontrol edilmekte olduğunu; Pb(II) ve Fe(II) iyonları

için çözeltilerde yayınımla kontrol edildiğini belirtilmiştir (10). Ayrıca aynı araştırmacı tarafından doğal, deamine ve esterleşmiş fibroinlere Hg(II), Cu(II), Ni(II) iyonlarının alımına ilişkin araştırmalar yapılmış ve şu sonuçlar elde edilmiştir: esterleşmiş fibroine hiç Cu(II) bağlanmaması, bağlanan Ni(II) miktarının çok az olması doğal fibroinde Ni(II) ve Cu(II)'nin fibroinin serbest karboksil gruplarına bağlandığını; deamine fibroine ise Cu(II), Ni(II) ve Hg(II) doğal fibroine olduğundan daha fazla bağlanmakta olduğunu açıklamıştır (8).



## II.5. Uranyum Kimyası (19, 20)

Uranyum 1789 da KLAPROTH tarafından bulunmuştur. 1939 yılında uranyumun, fisyon olayının Hahn ve Strassman tarafından bulunmasına kadar ticari değeri azdı. Uranyum mineralleri radyum kaynakları olarak kullanılıyordu. Uranyumun çok az miktarı seramiklerin boyanmasında kullanılıyor büyük miktarları ise atılıyordu. Uranyum nükleer yakıt olarak önem taşımaktadır.

Uranyum Ag, Hg, Cd veya Bi'dan daha fazla bulunduğu halde gelişigüzel olarak yayılmıştır. En önemli uranyum mineralleri oksit, oraninite [pitchblende onun bir formudur. Değişik bileşime sahip ve  $UO_2$  formülüne yakındır.] ve uranyum vanadatlarıdır.

Uranyum, ağır metallere (25° C' de 19,07 g/cm<sup>3</sup>) biridir ve üç farklı kristal modifikasyona sahiptir. Uranyum çok sayıda metaller arası bileşikler örneğin  $U_6Mn$ ,  $U_6Ni$ ,  $USn_3$  vb. meydana getirmekte ancak özel kristal yapısından dolayı çok sayıda katı çözelti meydana getirememektedir. Uranyum kimyasal olarak aktiftir ve çoğu elementler ile doğrudan reaksiyon verir. Havada, yüzeyi hızlı bir şekilde sarı renkli ince bir tabaka oluşturur ve daha sonra koruyucu olmayan siyah renkli bir tabaka oluşur. Uranyumun tuzu genelde alev alabilir. Su ile reaksiyonu çok karmaşıktır ve kaynar su ile  $UO_2$  ve hidrojen meydana getirir.

Meydana gelen hidrojen, metal ile birleserek hidrür oluşturur. Bu ise metalin parçalanmasına neden olur. Uranyum hızlı olarak hidroklorik asitte (genel olarak siyah kalıntılar geri bırakarak) ve nitrik asitte çözünür. Ancak sülfürik asit, fosforik asit ve florik asitlerde yavaşça çözünür. Uranyum alkaliler ile etkileşmez.

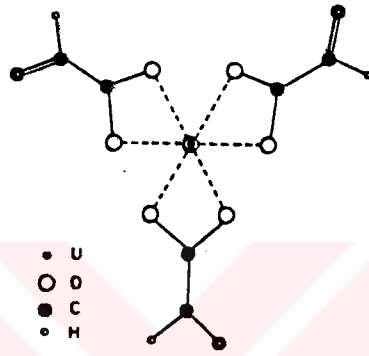
#### II.5.1. $MO_2^+$ ve $MO_2^{+2}$ Diokso İyonları (19)

Bu iyonların M-O bağları çok kararlı bağlardır ve diğer bazı okso iyonlara karşı bu iyonlar farklı kimyasal olaylara karşı bozulmadan kalır. MO grubu bir "il" grubu şeklinde bazı oksitlerin ve okso iyonların yapısında mevcut ayrıca  $MoO_2F$  veya  $WO_2F$  moleküler halejenürler olduğu halde  $UO_2F_2$ ' flor köprüleri ile bir çizgisel O-U-O grubu meydana getirir.

Okso iyonlar katı bileşiklerde kristal ve çözeltilerde çizgiseldir. Bu iyonlar negatif iyon ve nötral moleküller ile çok sayıda kompleks meydana getirirler. Kristalografi verilere göre 4 ; 5 veya 6 atom ligantı O-M-O grubunun ekvatoryal düzleminde yer alırlar.

Bu ligantlar ortam koşullarına bağlı olarak bir düzlemde olabilir veya olmayabilir. Genelde ekvatoryal düzlemde 5 ve 6 düz koordinasyonları gerçekleşir. Düz koordinasyon ile hidroksitlerin varlığı, ayrıca hidroliz çözeltilerde polinükleid uranil iyonlarının davranışları daha iyi açıklanabilir. Bu konu ile ilişkin şekil 9'de gösterilmiş olduğu gibi sodyum uranil asetat kompleksinin anyon yapısı bir örnektir. Karboksilat grupları , iki dişli ve birbiri

ile esdeğerdirler. Diğer bileşiklerde benzer yapılar mevcuttur örneğin  $UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2$  ,  $UO_2(NO_3)_2(OP(OEt)_3)_2$ ,  $Rb(UO_2(NO_3)_3)$  .



U-O ( $UO_2$ ) :1.71°A

U-O (Asetat):2.49°A

Sekil. 9:  $Na(UO_2(OCOCH_3)_3)$  ' da anyon yapısı (19,21).

Bu konumda olan ağır moleküllerde, oksijen atomların kesin yerini belirtmede ve M-O bağ uzunluğunu hesaplamada güçlükler mevcuttur. Ancak M-O bağ uzunluğunun sabit olmadığı kesin olarak bilinmektedir. Bu yüzden  $UO_2^{2+}$  iyonu için M-O bağ uzunluğu 1.6 - 2.0 °A arasında değişmektedir. Dolayısıyla infrared verileri geniş çapta bağ uzunluğu r (°A) ile kuvvet sabiti K (mili dyn/°A) arasında bağlantı kurabilmek için aşağıdaki denklem kullanılmaktadır :

$$r(U-O) = 1.08 K^{-1/3} + 1.17$$

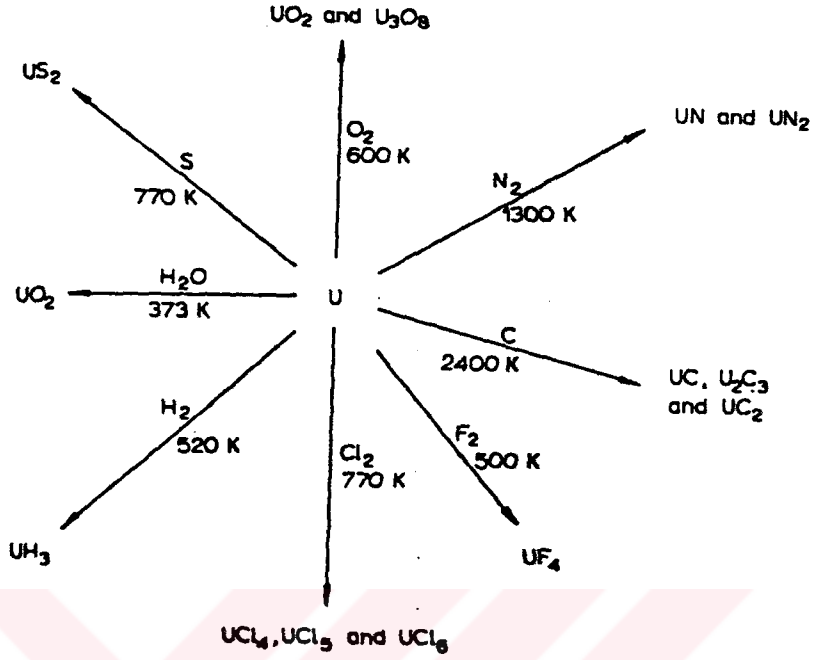
Bu kural X ısınının verileri ile genelde benzerlik gösterir.

$MO_2^+$  iyonun durumunda bağ şiddeti ve ayrıca azalmaya karşı kimyasal kararlılık aşağıdaki sıraya göre azalmaktadır :  $U > Np > Pu > Am$  . Ayrıca U-O bağı için bağlanma enerjisi büyüktür. Bu durum bağ sayısının ikiden fazla olduğunu göstermektedir. Uygun "d" ve "f" orbitalleri moleküler orbitallerin oluşumunda katılarak bir  $\delta$  bağı ve iki  $n$  bağını oluşturmaktadır.  $UO_2^{+2}$  iyonunda moleküler orbitalleri doludur ve sonraki elektronlar anti bağ orbitallerinde yer alırlar.  $UO_2^+$  iyonunu kararsızlığı  $5f'$  deki elektronların enerjisinin toplam yüke olan hassaslığına bağlanır ve U-O bağının overlop yapmasında çok etkili olmaktadır (19).

#### II.5.2. Uranyumun Doğal Durumu (22)

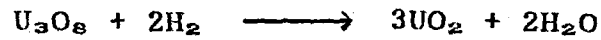
Uranyum temel olarak  $U_3O_8$ 'den meydana gelmiş Pitchblende'den ekstrakte edilir. Ancak mineral kayalar ender olarak en fazla milyon gram başına 2 kilogram uranyum ihtiva etmektedir.

Uranyumun reaksiyonları aşağıdaki gibi sematize edilebilir (22) :



Şekil. 10: Uranyum reaksiyonları.

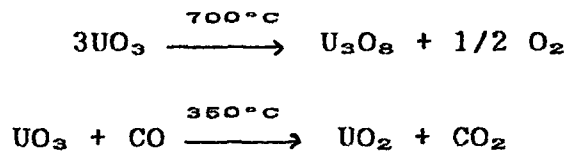
Ton başına uranyum sarı cevheri  $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$  bileşiği ile  $\approx 1.36 - 2.27$  kg  $U_3O_8$  ihtiva etmektedir.  $H_2SO_4$  de cevherin yıkanması ve iyon değiştirme işlemi  $U_3O_8$ 'ın saflaştırılmasına neden olur. Daha sonra hidrojen ile etkileşimi  $UO_2$ 'yi oluşturur (23).



### II.5.3. Uranyum Bileşikleri

#### a) Uranyum Oksitler

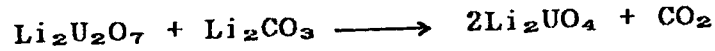
U-O sistemi şimdiye kadar tanınmış karmaşık sistemlerden biridir. Bu sistemin bir kısmı yaklaşık aynı kararlılık ile değişik oksidasyon durumuna bağlıdır. Burada stokiyometriden sapma bir genel kuraldır. Stokiyometrik formüller ideal formüller olarak kabul edilmelidir. Örneğin  $UO_2$  dioksidinde bir yapısal değişiklik gözlemeden önce yaklaşık %10'luk bir oksijen atomun fazlalıktan ilave edilebilir ve  $UO_2$  fazı  $UO_2$  den  $\approx UO_{2,25}$  kadar dağılımı vardır. En önemli oksitler, koyu kahve renkli  $UO_2$ , yeşil siyahı  $U_3O_8$  ve portakal sarısı  $UO_3$ . Bu oksitlerin her biri termodinamik ve ısısız kararlılık ile değişik kristal yapı ve renklere sahiptirler.  $UO_3$  trioksidi  $350^\circ C$  'da uranil nitrat veya amonyum diuranatın parçalanmasından elde edilir. Bir polimorfu ekvatoryal pozisyonunda bulunan oksijenler tarafından U-O-U bağları ile birbirine bağlanmış uranil iyonu olarak düşünülebilir bir levhalı yapı meydana getirir. Ayrıca aynı yapı  $UO_2F_2$  (F köprüleri ile) ve bazı uranatlarda görülmektedir. Diğer oksitleri aşağıdaki reaksiyonlar ile elde edilebilir:



Tüm bu oksitler kolaylıkla  $\text{HNO}_3$  de çözünebilir ve  $\text{UO}_2^{+2}$  tuzlarını meydana getirir. Uranil çözeltisine pH 2.5-3.5'de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilavesi ile yaklaşık formülü  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  olan sarı renkli bir çökelek meydana getirilir. U (VI)'nın perokso sistemi çok karmaşıktır. Yukarıdaki peroksidi  $\text{UO}_2^{+2}(\text{O}_2^{-2}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  şeklinde gösterilebilir. Bu peroksit NaOH ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  etkisi ile çok kararlı bir tuz olan  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  bileşimini meydana getirir. Bu bileşiğin anyonu ekvatoryal düzlemde üç perokso grubu ile çizgisel  $\text{UO}_2$  içermektedir.

#### b) Uranatlar

Alkali veya toprak alkali karbonatlar ile uranyum oksitlerin erimesi veya uranil asetat anyonuna ilişkin tuzların termik bozunması sonucu portakal veya sarı renkli maddeler meydana gelir ki, bunlara uranatlar adı verilir. Örneğin :



Uranatlar temel olarak  $\text{M}_2^{+}\text{U}_x\text{O}_{3x+2}$  stokiyometriye sahiptir. Ancak  $\text{M}_4^{+}\text{UO}_5$ ,  $\text{M}_3^{+}\text{UO}_6$  vb. yapılar da tanımlanmıştır. Mo veya W'a karşı uranyuma ilişkin izo/hetero polianyonlar çözeltide mevcut değildir.  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  çözeltisine sulu  $\text{NH}_3$  çözeltisi eklenmesi ile çok avantajlı olan amonyum diuranat meydana gelir. Bu bileşik çoğunlukla su ile örtülmüştür  $[\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ .

Toprak alkali uranatlar  $UO_2^{2-}$  gibi iyonlar içermemektedir. Bu bileşikler oksijen atomlarından oluşan asimetrik koordinasyona sahip ve  $1.92^\circ A$  civarında olan iki kısa U-O bağı, uranil grubunu meydana getirir.  $UO_2$  grubunun eksenine dik olan ve düzlemde yer alan uzun U-O bağları birbirine bağlanarak zincir veya levha oluşturur.  $Na_4UO_5$  ve  $M_3^{2+}UO_6$  yapıları bu tür uranil grubu içermemekle beraber uranyum +6 değerlidir.  $Na_4UO_5$  de karşı köşelerde birbirine ortak olan  $UO_6$  oktahedral'dan oluşan zincire sahip ve böylece sonsuz -U-O-U-O- zincirleri meydana gelir. Bu zincire dik olan düz  $UO_4$  grubu mevcut ve zincirde U-O bağları  $UO_2$  grubundaki U-O bağlarından daha uzundur.

c) Uranyum Halojenürler

Tablo 4' de en çok bilinen halojenürler verilmiştir. Bu halojenürler kimyasal, yapısal ve termodinamik özellikler bakımından tamamen incelenmiştir.

Tablo.4: Uranyum Halojenürler \*

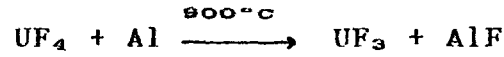
+6	+5	+4	+3
$UF_6$ beyaz	$UF_5$ açık mavi	$UF_4$ yeşil	$UF_3$ yeşil
$UCl_6$ siyah	$U_2Cl_{10}$ toprak kırmızı	$UCl_4$ yeşil	$UCl_3$ kırmızı
-----	-----	$UBr_4$ kahve	$UBr_3$ kırmızı
-----	-----	$UI_4$ siyah	$UI_3$ siyah

\*-  $UF_4$  ve  $UF_6$ 'dan başka diğer florürler örneğin siyah renkli olan  $U_2F_9$ ,  $U_4F_{14}$ ,  $U_5F_{22}$ , da tanınmıştır.

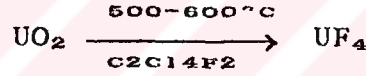


d) Uranyum Florürler

Uranyum triflorür,  $UF_3$  katı kristali, yüksek erime noktasına sahip uçucu olmayan lantan florürler gibidir.  $UF_3$  suda /seyreltik asitlerde çözünmez.  $UF_3$ ,  $UF_4$ 'ün alüminyumla birlikte indirgenmesi ile meydana gelir:



Sulu tetraflorür , U(IV) çözeltilerinden çöktürerek elde edilir. Susuz florür ise aşağıdaki gibi elde edilebilir :



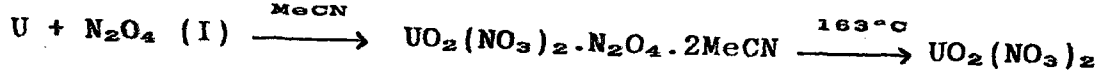
Katı tetraflorür uçucu olmayıp suda çözünmez. Ancak kolaylıkla yükseltgen çözeltilerde çözünür.

Uranyum heksaflorür  $400^\circ C$ ' da florün düşük florürler üzerine etkisinden elde edilir. Uranyum heksaflorür renksiz kristaller seklindedir. Erime noktası  $64.1^\circ C$  ve buhar basıncı  $25^\circ C$ 'da 115 mmHg dir. Bu bileşik uranyumun uçucu olmayan tek bileşigidir. Çok kolay elde edilebilir ve fiziksel özellikleri geniş çapta incelenmiştir. Bu bileşik nükleer yakıt olarak kullanılan saf uranyum eldesinde gaz difüzyon yöntemi ile uranyum izotoplarının ayrılmasında kullanılmaktadır. Bu bileşimin gaz fazında yapısı oktahedraldır. Moleküller kristalden az sapma ile dörtgendir.

e) Uranil Tuzları (19,20)

Bu bileşikler sadece uranyumun genel tuzlarıdır ve önemli olanları altı, üç veya iki molekül su ile kristalize olmuş nitratlardır. Kristaldaki su molekülünün sayısı kullanılan nitrik asidin derişimine bağlıdır. Bu nitratın en önemli ve belirgin normal dışı özelliği değişik maddelerde örneğin eterler, alkoller, ketonlar ve esterlerde çözünebilmesidir. Bu tuz organik ve sulu faz arasında dağılır. Ayrıca nitrat kolaylıkla sulu çözeltilerde ekstrakte edilir.

Bu işlem uranyumun ayrılması ve saflaştırılmasında klasik bir yöntemdir. Çünkü diğer aktinit iyonları  $MO_2^{2+}$  hariç sadece az sayıda metal nitratlardan organik çözgen ile ekstrakte edilebilir. Bu konuda çok sayıda  $UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$  çözgen sistemleri için faz diagramları elde edilmiştir. Ekstraksiyon verimini arttırmak amacıyla  $Ca(NO_3)_2$  veya  $NH_4NO_3$  gibi tuzlar ilave edilir. Organik fazın incelenmesi göstermiştir ki,  $UO_2(NO_3)_2$  bu çözgenlerde 4 molekül  $H_2O$  ile beraberdir. Ancak iyonlaşma söz konusu değildir. Veya iyonlaşma söz konusu ise de çok azdır. Nitrat kesin olarak  $UO_2$  sisteminin ekvatoryal düzleminde uranyum ile koordinasyon yapmaktadır. Uranil nitrat ekstraksiyonunda  $Ca(NO_3)_2$  veya  $NH_4NO_3$  gibi tuzlara ihtiyacı olmayan önemli bir çözgen tributilfosfattır. Susuz uranil nitrat aşağıdaki reaksiyon ile elde edilir:



Diğer uranil tuzları organik asitler, sülfatlar, halojenürler ve diğerlerinden elde edilir. Suda çözünebilir uranil asetat, sodyum asetat fazlalığında seyreltik asetik asitte kristalize  $NaUO_2(OCOCH_3)_3$  çökeleği meydana getirir (19).

#### II.5.4. Uranil Bileşikleri (24,25)

Uranil iyonu,  $UO_2^{2+}$ , çizgisel  $O=U=O^{+2}$  dir. Çoğunlukla dört ilave donör gruplara bağlanması ile oktahedral koordinasyonu tamamlar. Bileşimi  $UO_2(NO_3)_2(OP(OEt)_3)_2$  olan uranilnitrat-trietil-fosfat kompleksinde selatlaşmış nitrat gruplarının meydana gelmesi ve sodyum uranil asetat  $NaUO_2(CH_3COO)_3$  da U(VI)'ya özgü sterokimyası ile uranyumun koordinasyon kimyasının nadir bazı yapılarıdır. Uranil asetat bileşiminde merkez uranyumun koordinasyon sayısı sekizdir. Ancak şekil 9 'da görüldüğü gibi hemen hemen düzlemde yer alan ve bir halkayı oluşturan üç asetat grupları ile donatılmış altı oksijen atomları ile koordine olmuştur. Geri kalan iki oksijen atomları bu guruba dikey pozisiziyondadır. Kovalant bağlar olmuş olsaydı "f" orbitallerinin kullanması gerekirdi (24).

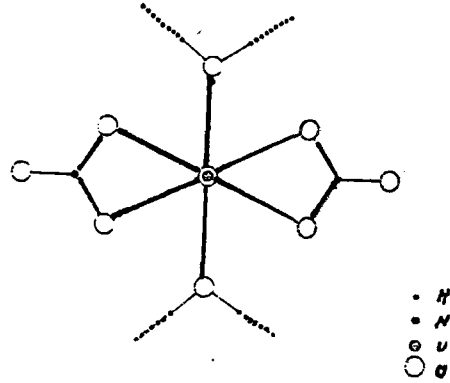
Uranil nitrat ve hidratların termal bozunumu teknolojik olarak önemlidir. Bozunma reaksiyonun kinetiği geniş çapta incelenmiştir.



Önerilmiş olan bir bozunma mekanizması, bozunmanın 200° ve 350°C aralığında iki aşamada ilerlemiş olduğunu ifade etmektedir. Monohidratın oluşumu ilk basamaktadır. Her iki reaksiyon birinci dereceden reaksiyon olup, bunların birinci basamağı hızı belirleyen basamaktır.

Uranil nitrat hegzahidrat  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$   $a=13.197^\circ\text{A}$ ,  $b=8.035^\circ\text{A}$  ve  $c=11.467^\circ\text{A}$  ile bir ortorhombik kristal yapıya sahiptir. Fleming ve Lynton'a göre suyun iki molekülü uranyum atomlarına direkt olarak bağlanması ile  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sulu kompleksini verir. Bu formülasyon susuz uranil nitratın kimyasal davranışı ile uygundur. Örneğin su buharı,  $\text{NO}_2$  ve organik maddeler ile meydana gelen bileşimin genel formülü  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{X}$  dur.

Ancak uranil nitrat dihidratın bozulmadan dehidratlanması mümkün değildir. Proton değişimi ile suyun iki molekülü direkt olarak bağlanmış olduğu belirgindir. Uranil konfigürasyonu şekil 11'de gösterilmiştir. Burada uranil grubu kağıt düzlemine dikey pozisyonda ve dört nitrat ( $\text{NO}_3$ ) grubundan ikisi simetrik olarak bağlanmış su oksijenlerinden oluşan toplam altı oksijen atomu düzensiz bir altıgen tarafından ekvatoryal olarak kuşatılmıştır (25).



Şekil. 11:  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  'ın yapısı.

Uranil asetat  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  dihidrat olarak seyreltik asetik çözeltilerinden kristalize olur. Yapısı ise hücrede dört molekül ile ortorombiktir. Bunun şebeke (lattice) parametreleri :  $a=14.95^{\circ}A$  ,  $b=9.61^{\circ}A$  ve  $c=6.93^{\circ}A$  dur (25).

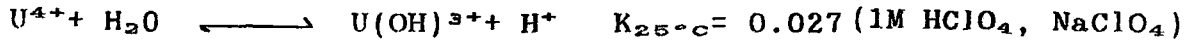
#### II.5.5. Uranyumun Sulu Çözelti Kimyası (19)

Uranyum iyonları sulu çözeltide yapısal olarak karışık bileşikler meydana getirir.Çünkü uygun koşullarda dört oksidasyon durumuna ilaveten  $ClO_4^-$  hariç tüm iyonlar ile kompleks oluşum reaksiyonu verir. Ayrıca polimer iyonları meydana getiren hidroliz reaksiyonlar da gerçekleşir.

Hidroliz nedeniyle uranyum tuzlarının sulu çözeltileri asidik karakterdedir. Asidik gücü sırasıyla  $U^{3+} < UO_2^{2+} < U^{4+}$  dür. Uranilin  $25^{\circ}C$ 'da hidrolizi sonucu  $UO_2OH^+$ ,  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$  ve

$(UO_2)_3(OH)_5^+$  bileşikleri oluşur. Ancak bu sistem karışık ve ortam koşullarına bağlı olarak var olan bileşiklerdir. Uranil çözeltilerinde fazla miktarda  $UO_3$  çözüldüğünde  $UO_2$ ,  $OH^+$  ve hidrokso köprüleri ile bağlanmış polimer bileşikler meydana gelir.

Molar asidik çözeltilerde  $U^{4+}$  iyonu çok az miktarda hidrolizlenir:

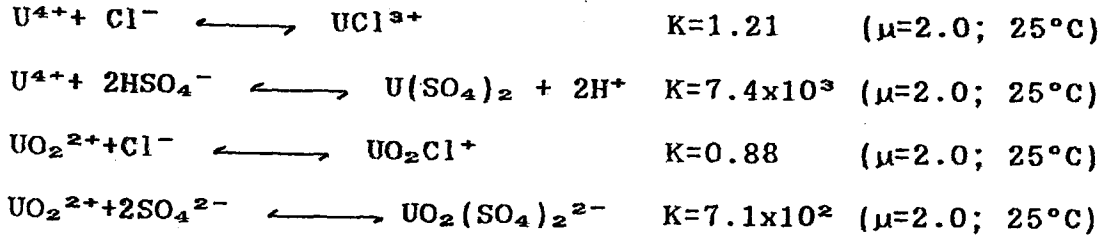


ancak asidik çözeltilerde daha düşük derişimlerle polinüklid bileşikler meydana getirilebilir.

U (IV) iyonu asidik çözeltilerde  $F^-$ ,  $PO_4^{3-}$  ve  $IO_3^-$  ile çözünmeyen çökelekler meydana getirir.

U (V) iyonu  $UO_2^+$ , çok kararsız ve genelde bir geçici faz seklindedir. Bu iyon pH 2 - 4 aralığında en kararlı durumundadır. Çünkü bu pH aralığında  $U^{4+}$  ve  $UO_2^{+2}$  meydana getiren reaksiyon çok yavaştır. Tersine dimetil sülfoksid de  $UO_2^{+2}$ 'nin indirgenmesi ile spektrumunu elde edilebilir derişimde  $UO_2^+$ 'yi oluşturur. Uranyum (V)'i HF çözeltilerinde UF seklinde ve ayrıca  $Cl^-$  ve  $CO_3^{2-}$ 'in derişik çözeltilerinde kararlı hale getirilebilir.

Spektrometrik ve diğer incelemeler, sulu çözeltilerde  $UO_2^{+2}$  ve  $U^{4+}$  iyonların kolaylıkla kompleks iyonlar oluşturduklarını göstermiştir. Örneğin :



#### II.5.6. Sulu Çözeltilerden Uranyumun Geri Kazanımı

Geri kazanım programı ilk olarak 1960 başlarında İngiltere'da Davies ve ark. tarafından başlatılmıştır. Daha sonra diğer ülkelerde örneğin Japonya ve Batı Almanya dahil üniversiteler ve özel şirketler tarafından bazı araştırmalar yapılmıştır (Ör. Schek ark., 1982; Astheimen ark., 1983). Geri kazanım için değişik yöntemler önerilmektedir: Beraber çöktürme (coprecipitation), adsorpsiyon, iyon flotasyon, solvent ekstraksiyon vb. 1981 yılında Kanno tarafından, bunlardan yalnızca adsorpsiyon prosesinin uygun bir adsorban kullanarak uygulanabilir (feasible) olduğu gösterilmiştir (26).

Adsorpsiyon bir ayırma tekniği olarak saptanmış ve sadece çözünen -çözgen ayrışmasının geniş bir aralık işlemler birimi için kullanıldığı gibi, elementlerin ayrışması ve izolasyonunda da etkili ve uygun bir teknik olarak uygulama alanı bulmuştur. Adsorpsiyonun en büyük avantajı çözeltilerin çok büyük hacimlerinden maddenin küçük miktarlarının ayrılabilmesidir. Şimdiye kadar çok amaçlı adsorban bulunmamış ve geliştirilmemiştir (27). Ancak geçmiş 20 sene içinde çeşitli anorganik ve organik adsorban maddeler denenmiştir.

Adsorbsiyon prosesi için seçilen adsorban düşük maliyetli olmalı ve yüksek miktarlarda elde edilmelidir. Uygulamada performansı bozulmamalı, çözeltilerde hemen hemen hiç çözünmemelidir (28).





### III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### III.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

##### III.1.1. Kullanılan Cihazlar

- Shimadzu UV Vis-260 ekranlı bilgisayarlı spektrofotometre
- HANNA Instruments HI 8314 membrane pH metre
- Heraeus otomatik ısıtıcılı su banyosu
- Elektro Mag sallayıcı

##### III.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Sabun çözeltisi
- % 0.01'lik 4-(2-Pyridylazo)Resorcinol (PAR) çözeltisi
- Borik asit/Borat tampon çözeltisi
- Uranyum standart çözeltisi
- % 10'luk  $\text{HNO}_3$  çözeltisi
- 0.01 M'lik  $\text{NaHCO}_3$  çözeltisi

#### III.2. Uranyumun Spektrofotometrik Tayini

Spektrofotometrik yöntemle iz metallerin tayininde yüzey aktifleyici maddelerin kullanımı amacıyla çeşitli yeni teknikler geliştirilmiştir. Duyarlı hale gelen yağlı çözgen (micellar) reaksiyon sistemlerin oluşumunda yüzey aktifleyici maddeler genelde ikili kompleksin renklenmesine sebep olur. Yüzey aktifleyicinin varlığı, sulu çözeltilerde metal iyonların tayinini kolaylaştırmak ve absorpsiyon tayfında beta-kromik ve / veya hiperkromik kaymalar oluşturur. Uranyum (VI)'nin tayini için iyonik veya iyonik olmayan yüzey aktifleyiciler ile uranyum (VI) şelatları arasında üçlü

kompleksler bildirilmiştir (29). Heterocyclic azo bileşikler genellikle eser uranyum (VI)'nin tayini için spektrofotometrik reaktifler olarak kullanılmaktadır. İncelenmiş çeşitli renk verici (chromogen)'lerden pyridylazo'nun o-hidroksi türevleri yüksek duyarlılıktadır ve bunların uranyum (VI) kompleksleri (20000-80000) l / mol cm aralığında tipik molar absorblamalara sahiptirler. Uranyum (VI) heteroazo renkli komplekslerinin çoğu suda az miktarda çözünmektedirler. Dolayısıyla solvent ekstraksiyonu uygulamak gerektirmiştir. 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN), 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR), 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylamino phenol (5-Br-PADAP), 3,5-diBr-PADAP ve 2-(2-thiazolylazo)-5-dimethylaminophenol (TAM), renkli azo'lar ile yapılan çalışmalar sadece PAR reaktifinin sulu çözeltilerde kullanılabilirliğini göstermiştir (30).

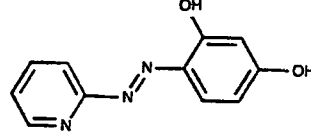
Denemelerde uranyum konsantrasyonu PAR yöntemi ile spektrofotometrik olarak saptanmıştır.

### III.2.1. PAR Yöntemi

4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol (PAR) U(VI)'nin spektrofotometrik tayininde en duyarlı reaktiflerden biridir. Bu reaktif uranyl iyonlarıyla pH 3-10 arasında molar oranı 1:1 formunda 510 nm'de maksimum absorpsiyon verir (şekil 12). Reaksiyon duyarlılığı: ml başına uranyum miktarı 0.02 µg' dir. Optimum pH 5 (borat tampon çözeltisi)' dir.

Çözeltinin 25 ml'sinde U (VI)'nin 2 ile 400 µg konsantrasyon aralığında Beer kuralına uymaktadır. Be , Ti (IV) , Sn (IV) , Mo , W , Ir , Rh , As , Se , Te ve toprak alkali metaller girişim yapmazlar ; ancak Cu , Cr (III) , Pb, Bi , Hg , Sb , Fe , La , Co , Ni , Mn (II) , Zr , Zn , Th

metal ve metal iyonları girişim yaparlar. Girişimci iyonlardan arandıktan sonra yöntem uranyuma uygulanabilir (31).



4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol  
(PAR) (32)

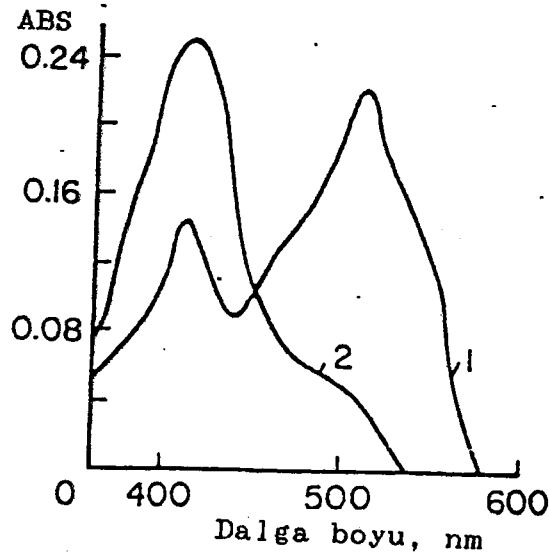
Spektrofotometrik olarak standartlar kullanarak elde edilen standart çalışma eğrisi "en küçük kareler" yöntemine göre oluşturulur. Konsantrasyon hesaplamasında geçerli olan formül :

$$C \text{ ( ppm )} = K \cdot \text{Abs} + B$$

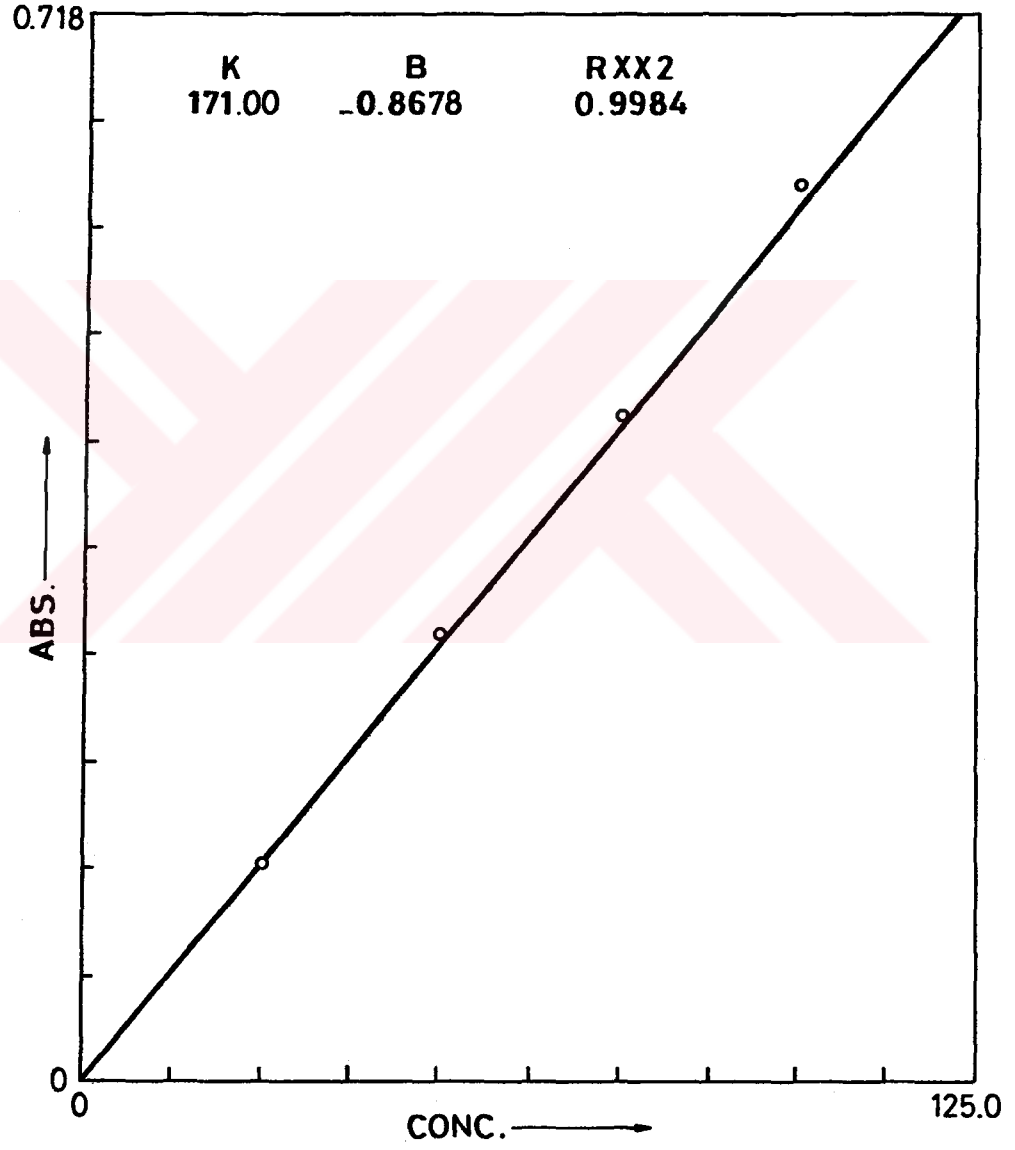
C : Uranyum Konsantrasyonu ( mg / l ) = ppm

K ve B : En küçük kareler yöntemi ile çizilen grafiğe ilişkin sabitlerdir.

Abs : Belli bir dalga boyunda okunan absorbanans değeri .  
Bu metod'da kullanılan kalibrasyon grafiği şekil.13.' de verilmektedir.



Sekil. 12: 1) Uranyumun PAR ile verdiği bileşiğin 2) PAR çözeltisinin ışık absorpsiyonu.



Sekil. 13: PAR yönteminde kullanılan kalibrasyon grafiği.

### III.3. Uranyum Standart Çözeltisinin Hazırlanması

Uranyum standart çözeltisi, saf  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 'ın 0.5 ml derişik  $HNO_3$ 'de çözünmesi ile 1000 ppm 'lik uranyum konsantrasyonunda ana stok çözelti olarak hazırlanmıştır. Ara stok çözeltiler hazırlanırken 0.01 M  $HNO_3$  çözeltisi ile seyreltme yapılmıştır.

### III.4. Fibroin'in Hazırlanması

Ham ipekler Bursa Ipekçilik Araştırma Enstitüsün 'den temin edilmiştir. 0.5 'g ince toz haline getirilmiş olan beyaz sabun , 0.05'g  $Na_2CO_3$  ile birlikte 100'ml suda, manyetik karıştırıcı kullanarak homojen bir karışım elde edinceye kadar karıştırılmıştır . Bu karışıma 2.00 g ham ipek ilave edilerek geri soğutucu altında 99 - 100°C'da 2 saat süre ile yıkanmaya tabi tutulmuştur . Daha sonra süzölmüş ve alt fazdaki karışımın pH'i deiyonize suyun pH' ına eşit oluncaya kadar ipek fibroini tekrar tekrar deiyonize suyla yıkanmıştır. Daha sonra kurutulup tartılmıştır.

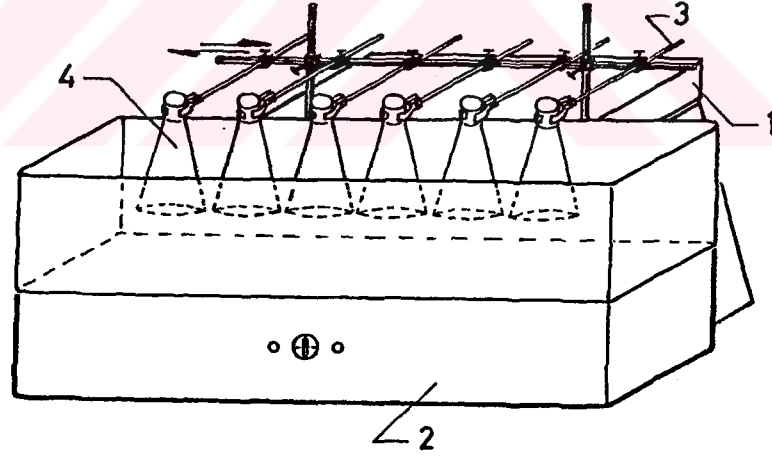
### III.5. Fibroinin Analizi

Elde edilen fibroin'in mikroskopik tayini boyuna görünümü ham ipek ile kıyaslayarak incelenmiştir. Bombyx Mori ham ipeğinde görünen serisin kılıfı yıkanmış olarak bulunan fibroin ipeğinde görünmemekte idi. Ayrıca pratik verim hesabı yapılarak fibroin miktarı %76.31 olarak belirlenmiştir. Bu değer literatürlerde mevcut bulunan değere uymaktadır.

### III.6. Alım Denemelerin Yapılısı

Alım denemelerinde 0.1 g' lık 1-3 mm boyunda makaslanmış fibroin (1) ile çalışılmıştır. Belli

konsantrasyonlarda hazırlanan  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  çözeltileri ile fibroin değişik parametreleri incelemek üzere karıştırılmıştır. Süzme işleminden sonra sulu fazdaki uranyum konsantrasyonu, deneysel çalışmalar bölümünde sözü edilen PAR yöntemi ile spektrofotometrik olarak saptanmıştır. Tüm incelenen parametrelerde termostatlı su banyolu karıştırıcı düzeneği (şekil. 14) kullanılmıştır.



Şekil. 14: Termostatlı su banyolu karıştırıcı; 1) karıştırıcı ,  
2) termostatlı su banyo, 3) kışkaç, 4) erlen-mayer

#### IV. BULGULAR ve TARTIŞMA

Standart uranyum çözeltileri kullanılarak , uranyum tutma kapasitesinin belirlenmesi, uranyum alınımını etkileyen sıcaklık, karıştırma hızı, pH, uranyum konsantrasyonu, süre gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır .

Daha sonra uranyumun geri kazanımı da incelenmiş olup, bu amaçla değişik sıyırma reaktifleri denenmiştir. Ayrıca tekrarlanabilme döngüsü da incelenmiştir .

##### IV.1. Alım Denemeleri

###### IV.1.1. Fibroinin Uranyum Alım Kapasitesinin Belirlenmesi

0.125 g fibroin, 50 ml'lik 2000 ppm'lik uranyum çözeltilisinde Batch Wise metodu ile 30 °C ' de 24 saat süre ile çalkalanarak etkileştirilmiştir (33). fibroin ' in uranyum alım kapasitesi 2.36 mmol/g olarak bulunmuştur.

###### IV.1.2. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın uranyum alım verimine etkisi 18 , 25 , 35 , 50 °C'lik sıcaklıklarda incelenmiştir. Deney sonuçları Tablo 5' de , bu değerlere ilişkin grafik de şekil 15' de verilmiştir. Uranyum alım veriminin sıcaklık artışı ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Sıcaklığın 18°C'dan 50°C'a arttırılması ile alım verimi % 36.14'den %24.34'e düşmektedir. Bu sıcaklık aralığıda ortamda mevcut uranil nitrat kompleksi az etkilenmektedir ve çözeltiliden uranyum alınımı zorlaşmaktadır (34). Dolayısıyla uranyum alım verimi azalmaktadır. Çalışma kolaylığı açısından en uygun çalışma sıcaklığı 25°C (oda sıcaklığı) olarak seçilmiş bundan sonraki

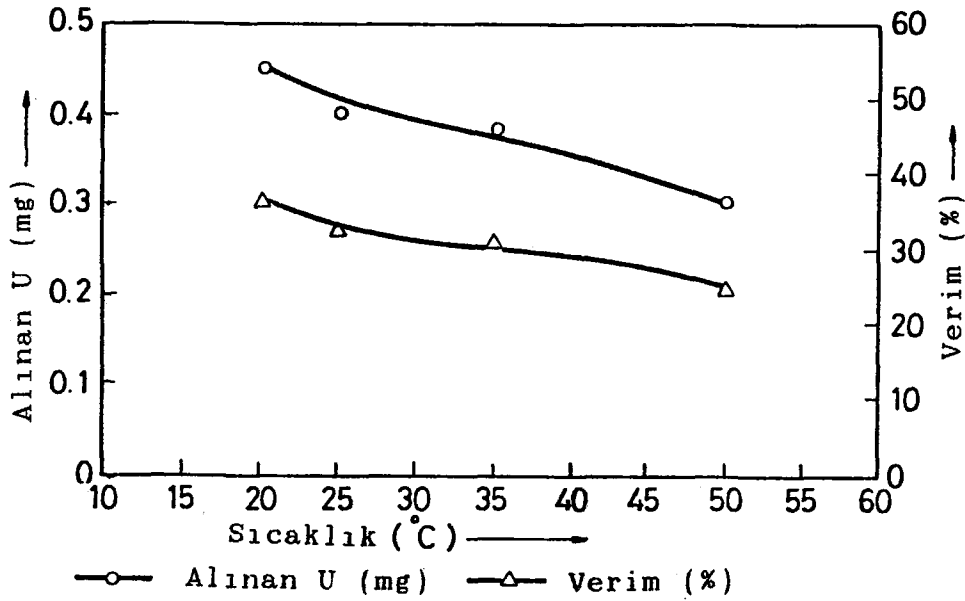
denemelerde bu sıcaklıkta çalışılmıştır.

Tablo. 5: Değişik Sıcaklıklarda Fibroine Alınan Uranyum Miktarları ve Verimleri

Fibroin miktarı (g) :	0.1
pH :	2.78
Yüklenen uranyum miktarı (mg) :	1.250
Toplam hacim (ml) :	25
Etkileşim süresi (dk) :	360

Sıcaklık (°C)	Fibroine alınan U miktarı (mg)	Alım Verimi (%)
18	0.45	36.14
25	0.40	32.14
35	0.38	30.70
50	0.30	24.34



Sekil.15: Değişik sıcaklıklarda fibroine alınan uranyum miktarları ve verimleri.



#### IV.1.3. Karıştırma Hızının Etkisi

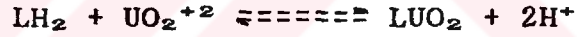
Sistemin karıştırma hızının, uranyumun, fibroine alınımı üzerine etkisini incelemek için, sistemin dakikada yaklaşık 60 ve 120 devir yapması sağlanarak araştırılmıştır. Deney sonuçları her iki devir için Tablo 6'da verilmiştir. Sonuçlara göre, alım veriminin karıştırma hızı ile doğru orantılı olduğunu söyleyebiliriz. Bunun; a) uranyumun çözeltiden fibroin yüzeyine taşınması yani çözeltide difüzyon ve b) uranyumun fibroin yüzeyine absorpsiyon hızının (8) artmasından kaynaklandığı görüşündeyiz. Bundan sonraki denemelerde karıştırma hızı 120 (devir/dk) olacak şekilde ayarlanmıştır.

Tablo. 6: Karıştırma Hızının Fibroine Alınan Uranyum Miktarına ve Verimine Etkisi

Fibroin miktarı	(g)	:	0.1
Yüklenen uranyum miktarı	(mg)	:	1.25
Sıcaklık	(°C)	:	25
Toplam hacim	(ml)	:	25
Etkileşim süresi	(dk)	:	360
pH		:	2.78
Karıştırma hızı (devir/dk)	Fibroin'e alınan U miktarı	(mg)	Alım verimi (%)
60	0.38		30.70
120	0.70		56.09

#### IV.1.4. pH'in Etkisi

Fibroin, pH 1-10 aralığında olacak şekilde hazırlanan 1.25 mg uranyum içeren standart çözeltiler ile 4 saat karıştırılmıştır. pH ayarlamaları Hanna HI 8314 marka pH metre kullanılarak NaHCO<sub>3</sub> ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri ile yapılmıştır. Bu pH aralıklarında fibroine alınan uranyum miktarı Tablo 7'de ve şekil 16'da görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi maksimum uranyum alımı pH:5 ± 0.02'de gerçekleşmiştir. Bu pH' da UO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün kararlılık pH 'ıdır (35), ve bu pH 'ın üstünde kararlı kompleks iyonlar (UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>-2</sup> veya (UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>-4</sup> olduğundan fibroin bu kompleks iyonlarını kendine bağlayamaz. pH:5'in altında ise aşağıdaki reaksiyona göre fibroin fonksiyonel gruplarına bağlı kendi protonlarını vererek uranyumu bağlar (36).



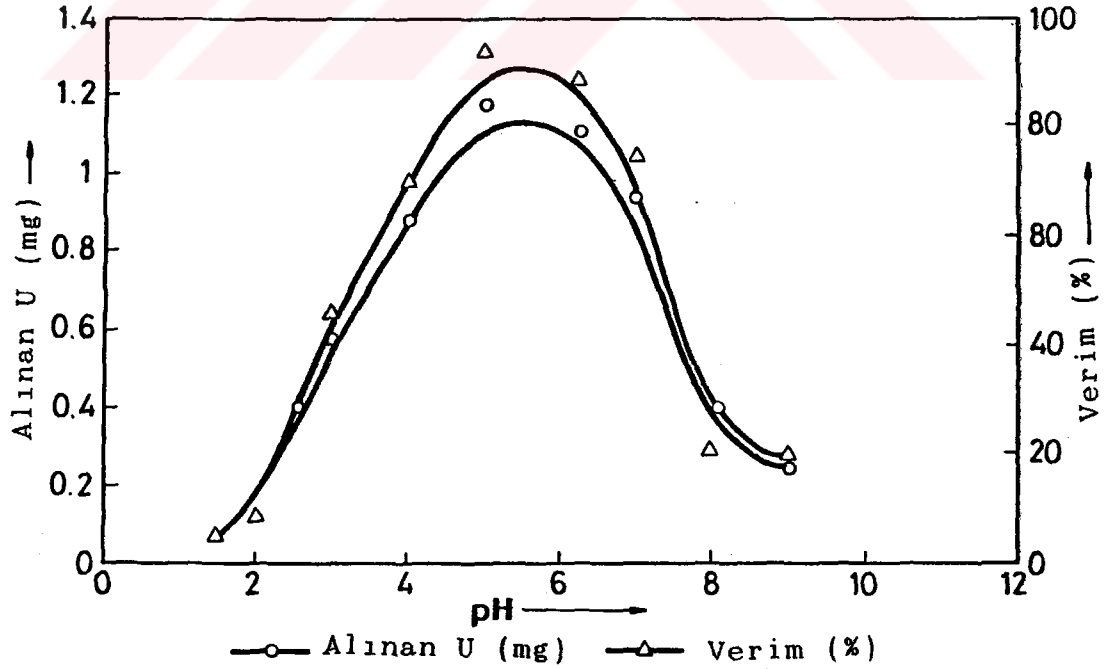
Burada L fonksiyonel grubu göstermektedir. Düşük pH 'larda H<sup>+</sup> derişiminin artmasından dolayı denge sola kayar ve fibroin tarafından alınmış olan uranyum miktarında azalma olur. Bu nedenle daha sonraki parametrelerde pH=5 ± 0.02'de çalışılmıştır.

Tablo. 7: Değişik pH'larda Fibroine Alınan Uranyum Miktarları ve Verimleri

Fibroin miktarı	(g) :	0.1
Yüklenen uranyum miktarı	(mg) :	1.25
Sıcaklık	(°C) :	25
Toplam hacim	(ml) :	25
Etkileşim süresi	(dk) :	240

pH	Fibroin'e alınan U miktarı (mg)	Alım verimi (%)
1.51	0.06	4.93
2.00	0.11	8.49
3.00	0.57	45.91
4.00	0.87	69.69
5.00	1.17	93.47
6.26	1.10	88.13
7.06	0.93	74.26
8.00	0.26	20.50
9.08	0.24	19.43



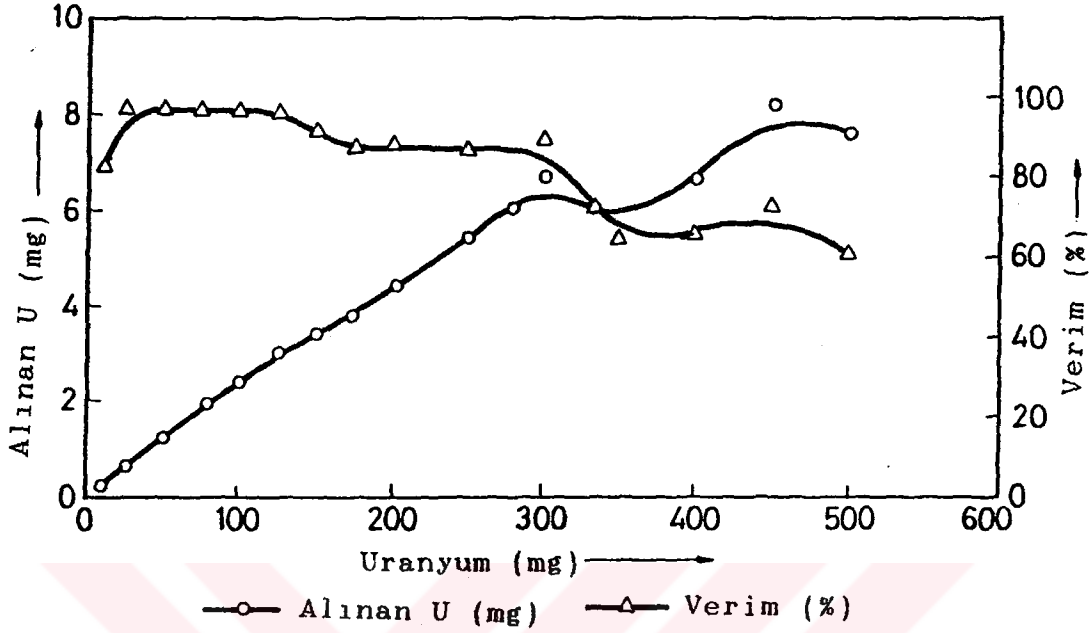
Sekil.16: Değişik pH'larda fibroine alınan uranyum miktarları ve verimleri.

### V.1.5. Uranyum Konsantrasyonunun Etkisi

10-500 ppm'lik uranyum standart çözeltileri kullanarak fibroine alım verimine uranyum konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. 240 dk karıştırma sonunda elde edilen sonuçlar Tablo 8 ve şekil 17 'da verilmiştir. Tablo ve şeklin incelenmesinden görüldüğü gibi uranyum konsantrasyonunun artması ile alım verimi önce 2.500 mg'a kadar artmakta daha sonra ise düşmektedir. Sonuç olarak en uygun uranyum konsantrasyonu  $(2.500 \text{ mg}/25 \text{ ml}) \times 1000 = 100 \text{ ppm}$  olarak seçilmiştir. Yüklenen uranyum miktarının artması ile beyaz olan fibroin renginin önce kreme, daha sonra açık sarı'ya, açık sarıdan sarıya, sarıdan koyu sarıya ve en yüksek uranyum miktarlarında ise portakal rengine dönüştüğü gözlenmiştir. Optimum konsantrasyonda portakal rengi gözlenmiştir.

Tablo. 8: Değişik Uranyum Konsantrasyonlarında Fibroine Alınan Uranyum Miktarları ve Verimleri

Fibroin miktarı (gr)	:	0.1		
pH	:	5.00		
Sıcaklık (°C)	:	25		
Toplam Hacim (ml)	:	25		
Etkileşim Süresi (dk)	:	240		
Uranyum Derisimi (ppm)	Yüklenen U Miktarı (mg)	Fibroin'e alınan U miktarı (mg)	Alım verimi (%)	
10	0.250	0.21	82.99	
25	0.625	0.61	97.46	
50	1.250	1.22	97.33	
75	1.875	1.82	96.90	
100	2.500	2.43	97.04	
125	3.125	3.00	96.05	
150	3.750	3.43	91.33	
175	4.375	3.81	87.07	
200	5.000	4.41	88.20	
250	6.250	5.39	86.27	
300	7.500	6.70	89.40	
350	8.750	5.64	64.47	
400	10.000	6.58	65.84	
450	11.250	8.17	72.61	
500	12.500	7.58	60.62	



Sekil.17: Değişik Uranyum Konsantrasyonlarında Fibroine Alınan Uranyum Miktarları ve Verimleri

#### IV.1.6. Etkileşim Zamanının Etkisinin İncelenmesi

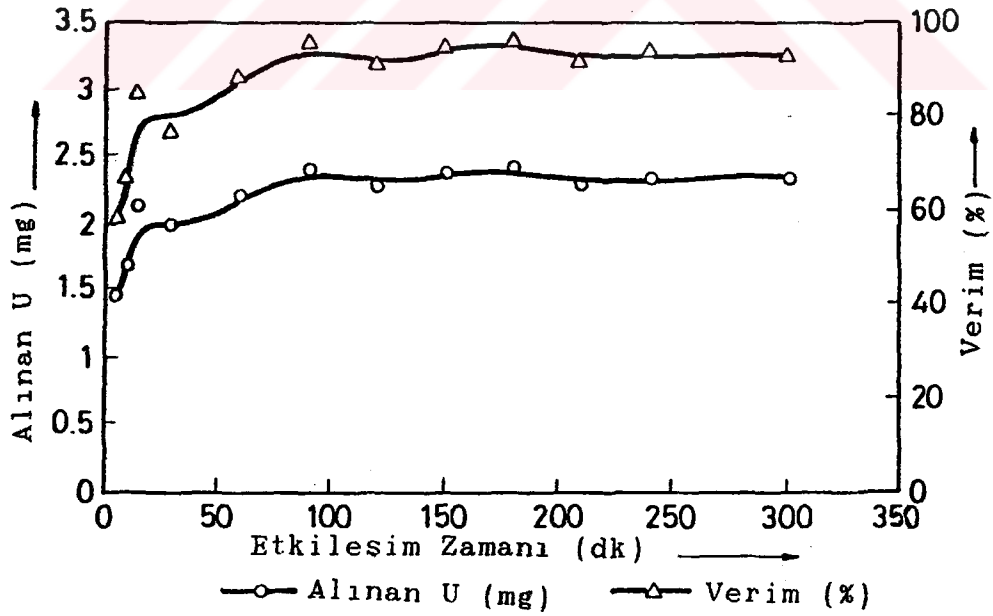
Fibroin, pH=5'e ayarlanmış, 2.500 mg/25 ml (100 ppm) uranyum içeren standart çözeltilerle değişen sürelerde karıştırılmıştır. 5-300 dk arası karıştırma süreleri sonunda elde edilen değerler Tablo 9'da ve bu değerlere ilişkin grafik sekil.18 'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre, uranyum alımı ilk 15 dakikaya kadar hızlı artmaktadır. Bu durumda alım hızının bu süreler içinde hem çözeltide difüzyon, hem fibroin içinde difüzyon ile kontrol edildiğini söyleyebiliriz (9). Grafikten görüldüğü gibi alım veriminin 90 dakikadan sonra hata sınırları içinde yaklaşık sabit kaldığı, dengeye erişildiği gözlenmektedir. Bunun nedeninin fibroin içindeki absorpsiyon merkezlerinin dolarak azalması olduğu görüşündeyiz.

Tablo. 9: Etkileşim Zamanının Etkisinin İncelenmesi

Fibroin miktarı (g)	:	0.1
Yüklenen Uranyum miktarı (mg)	:	2.50
Sıcaklık (°C)	:	25
Toplam hacim (ml)	:	25
pH	:	5.00

Etkileşim zamanı (dk)	Fibroin'e Alınan U (mg)	Alım verimi (%)
5	1.45	57.90
10	1.66	66.36
15	2.12	84.69
30	1.90	76.08
60	2.20	88.08
90	2.38	95.00
120	2.27	90.76
150	2.35	93.89
180	2.40	95.85
210	2.28	91.35
240	2.33	93.34
300	2.32	92.65



Sekil.18: Etkileşim zamanının etkisinin incelenmesi.

#### IV.1.7. Uranyum Alınımında Standart Sapma

Alım denemeler için elde edilen optimum koşullarda yapılan altı ayrı deneme sonucu, ortalama alım verim yüzdesi ve buna ilişkin standart sapma hesaplanarak  $\% 96.95 \pm 1.51$  olarak bulunmuştur.

## IV.2. Uranyumun Geri Kazanım Denemeleri

### IV.2.1. Sıyırma Reaktifinin Seçimi

Fibroine yüklenen uranyumun tekrar geri kazanımı değişik reaktifler kullanarak incelenmiş ve sonuçlar Tablo 10'da verilmiştir. Alınan uranyumun kantitatif olarak sıyırabilmesi için kullanılan sıyırma reaktiflerin konsatrasyonunun 1 M'dan yüksek olması gerekir (26). Ancak ekonomik açıdan bu denemelerde reaktiflerin 1 M derişimde olmasının daha uygun olduğu düşünölmüştür. H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>/MeOH reaktifler ile sıyırma verimi %5'in altında olduğundan sıyırma yapılamıyacağı, HCL, HNO<sub>3</sub>, KHSO<sub>4</sub> ve C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> reaktifler ile sıyırmanın verimi yaklaşık %7 olduğu gözlenmiştir. CH<sub>3</sub>COOH, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve CH<sub>3</sub>COONa reaktifler ile yaklaşık %20'lerde hesaplanan bir sıyırma verimi söz konusudur. Sonuçta, 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> sulu çözeltisi, en uygun sıyırma reaktifi olarak seçilmiştir.

Tablo. 10: Sıyırma Reaktifinin Seçimi

Etkileşim sıcaklığı (°C)	:	25		
Çözeltinin hacmi (ml)	:	20		
Etkileşim süresi (dk)	:	60		
Yüklenen U miktarı (mg)	:	2.500		
Fibroin miktarı (g)	:	0.1		
Kullanılan Reaktif	Reaktifin derişimi	Fibroine alınan U miktarı (mg)	Çözeltiye geçen uranyum miktarı (mg)	Sıyırma verimi (%)
CH <sub>3</sub> COOH	1 N	2.32	0.40	17.26
CH <sub>3</sub> COONa	1 N	2.33	0.52	22.52
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	1 M	2.27	0.61	33.29
NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> /MeOH	0.02g/20ml	2.49	0.13	5.18
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1 M	2.43	0.01	0.51
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1 M	2.43	0.01	0.37
HCL	1 N	2.32	0.16	6.83
HNO <sub>3</sub>	1 N	2.40	0.17	6.94
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 N	2.13	0.07	3.08
KHSO <sub>4</sub>	1 N	2.26	0.18	7.80
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	1 M	2.40	0.17	7.07
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 M	2.37	0.47	19.51
H <sub>2</sub> O	---	2.43	0.01	0.27



#### IV.2.2. Sıyırma pH 'ın Etkisinin İncelenmesi

Bu amaçla pH 5 ve 7.16'ya ayarlanmış 1 M' lik  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  çözeltileri uranyum yüklü fibroin ile su banyolu karıřtırılmalđ sistemde birer saat karıştırılmıştır. Bu çalışmaya ilişkin alınan sonuçlar Tablo 11'de verilmiştir. Alınan sonuçlara göre en uygun pH'ın 5 olduğu saptanmıştır.

Tablo. 11: Sıyırma pH 'nın Etkisi

Etkileşim sıcaklığı	(°C)	:	25
Çözeltinin hacmi	(ml)	:	20
Etkileşim süresi	(dk)	:	60
Yüklenen U miktarđ	(mg)	:	2.500
Fibroin miktarđ	(g)	:	0.1
pH	Fibroine alınan U miktarđ (mg)	Çözeltiye geçen U miktarđ (mg)	Sıyırma verimi (%)
5.00	2.43	1.68	69.20
7.16	2.38	0.73	30.66

#### IV.2.3. Sıyırma Etkileşim Süresinin Etkisi

pH:5 'e ayarlanmış 1 M'lik  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  çözeltisi ile uranyum yüklü fibroin 60 ve 180 dk süre ile karıştırılmıştır. Buna ilişkin sonuçlar Tablo 12'de verilmiştir. Sürenin 60 dk' dan 180 dk'a çıkması ile verim %70.00'den %89.89'a çıkmaktadır.

Tablo. 12: Sıyırma Etkileşim Süresinin Etkisi

Etkileşim sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	:	25		
Çözeltinin hacmi (ml)	:	20		
Yüklenen U miktarı (mg)	:	2.500		
Fibroin miktarı (g)	:	0.1		
pH	:	5		
Süre (dk)	Fibroine alınan U miktarı (mg)	Çözeltiye geçen U miktarı (mg)	Sıyırma verimi (%)	
60	2.43	1.70	70.00	
180	2.43	2.18	89.89	

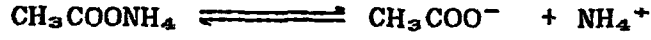
#### IV.2.4. Sıyırma Standart Sapma

Optimum koşullarda yapılan dört ayrı deneme sonucu ortalama yüzdesel sıyırma verimi ve buna ilişkin standart sapma hesaplayarak  $\% 85.57 \pm 4.07$  olarak bulunmuştur.

#### IV.2.5. Tekrarlanabilme Döngüsünün İncelenmesi (4)

Fibroinin uranyum alınımında tekrarlanabilme döngüsünü inceleyebilmek için uranyum sulu çözeltisi ile etkileşimin optimum koşullarında ve pH'ı 5 olan 1M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ' ün 180 dk sıyırma süresi ile alım-sıyırma döngüleri yapılmıştır. Buna ilişkin bilgiler Tablo 13'de verilmiştir. Bu

sonuçlara göre sıyırma reaktifinin ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) etkisi ile uranyum uranil asetat formunda sıyırılmaktadır. Reaktifin  $\text{NH}_4^+$  iyonunun fibroinin bağlama merkezlerine bağlanmış olduğunu söyleyebiliriz. Ancak 3.kez sıyırma sonunda fibroin  $\text{NH}_4^+$  iyonu bakımından doygunluğa erişmiştir. Aşağıdaki reaksiyona göre ;



ortamda  $\text{NH}_4^+$  iyonunun aşırı miktarda bulunması dengeyi sola kaydırmakta ve dolayısıyla sıyırma verimi I.sıyırma döngüsünün sonunda % 84.26 iken 3.sıyırma döngüsünün sonunda % 19.35'e düşmektedir.

Tablo. 13: Tekrarlanabilme Döngüsüne İlişkin Veriler

Fibroinin miktarı	(g)	:	0.1	
Yüklenen U miktarı	(mg)	:	2.500	
Alınım sıcaklığı	(°C)	:	25	
Uranyumun sulu çözeltisinin toplam hacmi	(ml)	:	25	
Alınım etkileşim süresi	(dk)	:	90	
pH		:	5	
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ' un toplam hacmi	(ml)	:	20	
Sıyırmanın sıcaklığı	(°C)	:	25	
Sıyırma etkileşimin süresi	(dk)	:	180	
Döngü No	fibroin de U miktarı (mg)	Alım verimi (%)	Sıyırma çöz. U miktarı (mg)	Sıyırma verimi (%)
I	2.48	99.20	2.09	84.26
II	2.66*	90.84	1.32	49.62
III	3.41*	82.87	0.66	19.35

\* II ve III basamaklarda kümülatif değerler kullanılmıştır.

## V. S O N U Ç

Bu çalışmada Bursa ipekböcekçiliği Araştırma Enstitüsünden sağlanan Japon-Çin hibridinden elde edilmiş olan Bombyx mori ipek fibroini kullanarak sulu çözeltiden uranyum alımını etkileyen parametreler incelenmiş, optimum alım koşulları saptanmıştır. Alım mekanizmasının; çözeltide bulunan kompleks yapıcı maddelere, çözeltinin pH'ına, uranyum konsantrasyonuna, sıcaklığa, ve etkileşim hızına bağlı olduğu gözlenmiştir. ön denemelerde yaklaşık %30 oranında bulunan uranyum alım verimleri, optimum parametrelerin belirlenmesi ve uygulanması ile %97'lere çıkarılmıştır.

Uranyum alımını ve elusyonunu etkileyen parametreler incelendiğinde topluca özetleyebileceğimiz şu sonuçlar gözlenmiştir.

- Uranyum alım verimi sıcaklık artışı ile ters orantılı olarak azalmakta, karıştırma hızının 60 devir/dk'den 120 devir/dk'ya çıkarılması ile ise yaklaşık 2 kat artmaktadır.

- En önemli etki, pH değişimlerinde gözlenmiştir. pH=1.50'de alım verimi %5 iken pH=5.00'de %93'e çıkmıştır. Bu durum uranyum alımının çözeltide bulunan kompleks yapıcılara bağlı oluşunu belirtmektedir. pH'nın daha fazla arttırılması ile alım azalmakta ve pH=9.08'de %19'a düşmektedir.

- 10-500 ppm'lik çözeltiler kullanılarak uranyum konsantrasyonunun etkisinin incelendiği çalışmalar sonucunda, söz edilen aralıkta alım veriminin %61'den büyük olduğu görülmüştür. 10 ppm'de %83 olan verim 25 ppm'de %97'ye çıkmış 125 ppm'e kadar bu yüksek değeri korumuştur. 300 ppm'e kadar verim yaklaşık %90'dır. Uranyum konsantrasyonunun artması ile tutmanın artışı ipeğin beyaz renginin gittikçe koyulaşarak

portakal rengine dönüşmesi ile de gözlenebilmektedir.

- Etkileşim süresinin etkisinin incelenmesi ile ilk 5 dk içinde yaklaşık %60'lık bir alım verimine eriştiği, 1 saat sonunda yaklaşık %90'a, 1.5 saat sonunda ise %95 ile maksimum değere eriştiği ve dengeye ulaştığı gözlenmiştir.

- Belirlenen optimum koşullarda elde edilen tutma verimi %96.95 ± 1.51'dir. Doğal materyalle çalışıldığı göz önüne alınırsa, standart sapmanın küçük olduğu ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

- Sıyırma çalışmaları sonunda ise, en uygun sıyırma reaktifi 1M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> olarak seçilmiş, sıyırmayı etkileyen parametrelerin incelenmesi ve optimum koşulların uygulanması ile %85.57 ± 4.07'lik sıyırma verimi bulunmuştur. Materyaliminin doğal olması göz önüne alındığında verimli bir sıyırmanın yapılabilirdiği söylenebilir.

- Alım-sıyırma döngüsünün tekrarlanabilme aşamasında her sıyırma işlemi için sıyırma reaktifinin konsantrasyonunun arttırılmasının gerekli olduğu gözlenmektedir.

Balköse, çözeltide fibroinin iyonize karboksil grupları ile bağlanmada metal katyonları ile rekabet edebilecek derişimde H<sup>+</sup> bulunması; diğer taraftan ortamda OH<sup>-</sup>derişiminin artması metal katyonlarının suda çözünmeyen hidroksitler ve oksitler vermesine neden olduğundan, fibroine metal katyonu alımını engellemekte olduğunu belirtmektedir (8). Nakajima ve Sakaguchi uranyum alımında hiç bir metabolik prosesin tek başına direkt olarak etkili olmadığını ve hücre komponentleri üzerinde alımın hemen hemen tamamıyla fizikokimyasal adsorbsiyona bağımlı olduğunu açıklamışlardır (7).

Bütün bu sonuçların gözönüne alınması ile, Bombyx mori ipek fibroininin sulu çözeltilerden uranyumun kazanılmasında

kullanılabileceği görünmektedir. Fakat, uranyum içeren gerçek çözeltilerle çalışılması durumunda matriks etkisi incelenmeli ; özellikle çalışacak ortamın içerdıği safsızlıklara göre enterfere etkiler araştırmalıdır. Böylece, uranyumun çeşitli kaynaklardan kazanılmasında ve uranyum yakıt teknolojisinde çeşitli aşamalardaki atıklardan uranyumun uzaklaştırılmasında bu doğal yapıdan yararlanılabileceği kanısındayız.



K A Y N A K L A R

- 1) Masri, M.s., Friedman, M., Protein Metal Interactions, Plenum Press, New York, (1974).
- 2) Sakaguchi, T., Horikoshi, T., and Nakajima, A., Adsorption of Uranium by Chitin Phosphate and Chitosan Phosphate, Agric. Biol. Chem., S. of Japon, 10, 2191-2195, (1981).
- 3) Nakajima, A., and Sakaguchi, T., Selective Accumulation of Heavy Metals by Microorganisms, Appl. Microbiol Biotechnol. 24, 59-64, (1986).
- 4) Sakaguchi, T., and Nakajima, A., Recovery of Uranium from Seawater by Immobilized Tannin., Separation Science and Technology. 22, 6, 1609-1623, (1987).
- 5) Nakajima, A., and Sakaguchi, T., Recovery of Uranium by Tannin Immobilized on Agarose, J. Chem. Tech. Biotechnol., 40, 223-232, (1987).
- 6) Sakaguchi, T., Horikoshi, T., and Nakajima, A., Uptake of Uranium from Seawater by Microalgae, J. Ferment. Technol., 56, 6, 561-565, (1978).
- 7) Nakajima, A., and Sakaguchi, T., Recovery and Removal of Uranium by Using Plant Wastes, Biomass 21, 55-63, (1990).
- 8) Balköse, D., Doğal ve Değistirilmis Fibroine Metal Katyonlarının Alımı, Doğa Tu. Kimya D. 12,1, 5-14, (1988).
- 9) Balköse, D., ve Pekin, B., Sulu Bakıramin ve Nikelamin Çözeltilerinin Yüne Etkisi, E. Ü. Fen Fak. Der. Seri A, II, 2, 141-154, (1978).
- 10) Balköse, D., Doğal ve Değistirilmis Ipek Fibroininin Kimi Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doç. Tezi E. Ü. Kimya Fak. Kimya Böl. Haz., (1982).

- 11) Asakura, T., NMR of Silk Fibroin. 3. Assignment of Carbonyl Carbon Resonances and Their Dependence on Sequence and Conformation in Bombyx mori Silk Fibroin Using Selective Isotopic Labeling, Reprinted from Macromolecules, 17, 2421, (1984).
- 12) Saunders, K.J., Organic Polymer Chemistry, Second Edition An Introduction To The Organic Chemistry of Adhesives, Fibres, Paints, Plastics and Rubbers, Published in USA by Chapman and Hall, (1988).
- 13) Carboni, P., Silk Biology, Chemistry Technology, Silk Experiment Station, Milan, London, Chapman & Hall Ltd, 37 Essex Street, W.C.2, (1952).
- 14) Krishnaswami, S., Madhava Rao, N.R., Suryanarayan, S.K. Sundaramurthy, T.S., Agricultural Services Bulletin 15 AGS:ASB/15, (1972).
- 15) Asakura, T., and et al, Metabolic Flux and Incorporation of [2-<sup>13</sup>C]Glycine into Silk Fibroin Studied by <sup>13</sup>C NMR Vivo and Viro, Insect Biochem., 21, 7, 743-748, (1991).
- 16) Asakura, T, and et al., <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR Analyses of The Cultured Posterior Silk Gland of the Silkworm, Bombrx Mori: Silk Fbroin Production and the Effect of Sorbitol-6-Phosphate, Insect Biochem., 20, 3, 261-266, (1990).
- 17) Asakura, T., and et al., <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR Studies on Sugar Metabolism in Bombyx Mori and Philosamia Cynthia Ricini Larvae, Insect Biochem., 18, 6, 531-538, (1988).
- 18) Billmeyer, F., W., Jr., Textbook of Polymer Science, Third Edition, A Wiley - Interscience Publication Institute, Troy, New York. John Wiley and Sons, Printed in the United States of America, (19 ).



- 19) Cotton, F., A., and Wilkison, G., Advanced Inorganic Chemistry, Third Edition, Interscience Publishers (John Wiley & Sons), 1972. Translation to Persian, Shafai, M and Sadaghi, N., University Publisher Center, IRAN, (1986).
- 20) Eral, M., Nükleer Yakıt Teknolojisi Ders Notları, (basılmamış).
- 21) Cotton, F., A., and Wilkison, G., Advanced Inorganic Chemistry a Comprehensive Text, Interscience Publishers A division of John Wiley and Sons, (1962).
- 22) Heslop, R., B., and Jonse, K., Inorganic Chemistry, A Guide to Advanced Study, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, (1976). Translated to Persian, Seid Sajadi, M. A., Zoghi Publishing Company, IRAN (1987).
- 23) Foster, A., R., and Wright, R., Basic Nuc.Eng. Third Edition, Allyn and Bacon, 1977. Translated to Persian, Rehbar, M., Afshar, Bachshelou, A. University Publisher Center, IRAN, (1985).
- 24) Jones, M., M., Elementary coordination Chemistry, Prentice - Hall, Inc., Englewood Cliffs, N., J., (1964).
- 25) Cordfunke, E., H., P., The Chemistry of Uranium Including its Applications in Nuclear Technology, Elsevier Publishing Company, Amsterdam/London/New York, (1969).
- 26) Satio, K., and et al., Recovery of Uranium from Seawater Using Amidoxime Hollow Fibers, Reprinted from AIChE Journal, March (1988).
- 27) Dai, M. H., and Wu, S. C., Adsorption of Uranium from Dilute Aqueous Solution on Inorganic Adsorbents, Separation Science, 10, 5, 633-638, (1975).

- 28) Schenk, H. J., and et al., Development of Sorbers for the Recovery of Uranium from Seawater. 1. Assessment of Key Parameters and Screening Studies of Sorber Materials, Separation Science and Technology, 17, 11, 1293-1308, (1982).
- 29) Abe, S., Endo, M., Ozaki, K., Extraction of Uranium (VI) -Pyridylazo Dye Complexes into a Droplet of Lipophilic Polyoxoethylene Nonyl Phenyl Ether (PONPE-2) for Subsequent Spectrophotometry, J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 154, 1, 41-51, (1991).
- 30) Abe, S., and Ojima, K., Preparation of Soluble Ternary Heteroazo Dye Complexes for the Spectrophotometric Determination of Trace Uranium(VI), Mikrochim. Acta [Wien], III, 309-319, (1986).
- 31) Busev, A.I., Tiptsova, V.G., and Ironov, V.M., Handbook of the Anal. Chem. of Rare Elements, Mir Publishers Moscowa, London, (1970).
- 32) Merck Reagents, Diag. Chem. Cata., (1990/91).
- 33) Kabay, N., Lab. Notları, (Basılmamış).
- 34) Akyıl, S., Zeolit X'in Uranyum Adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yük. Lisans Tezi, E. Ü., Nük. Bil. Enst., (1991).
- 35) Bitte, J., Uranium Extraction from Seawater, Reprint from Advances in Uranium Ore Processing and Recovery from Non-Conventional Resources, International Atomic Energy Agency Vienna, (1985).
- 36) Sakaguchi, T., and Nakajima, A., Accumulation of Uranium by Biopigments, J. Chem. Tech. Biotechnol. 40, 133-141, (1987).