

**AKRİLONİTRİL/VİNİL ASETAT KOPOLİMERİNİN
KİMYASAL MODİFİKASYONU VE METAL İYONU
ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI**

**CHEMICAL MODIFICATION OF ACRYLONITRILE/VINYLL
ACETATE COPOLYMER AND ITS USE IN METAL
ADSORPTION**

ALİ EREN ATICI

PROF. DR. OLGUN GÜVEN

TEZ DANIŞMANI

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

ALİ EREN ATICI'ın hazırladığı '**Akrilonitril/Vinil asetat Kopolimerinin Kimyasal Modifikasyonu ve Metal İyonu Adsorpsiyonunda Kullanılması**' adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman

Prof.Dr. Olgun Güven

Başkan

Prof. Dr. Ali Güner

Üye

Prof Dr. Tuncer Çaykara

Üye

Prof.Dr. Dilek Şolpan Özbay

Üye

Doç. Dr. Pınar Akkaş Kavaklı

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklikyapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

20/08/2013

Ali Eren ATICI

ÖZET

AKRİLONİTRİL/VİNİL ASETAT KOPOLİMERİNİN KİMYASAL MODİFİKASYONU VE METAL İYONU ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI

ALİ EREN ATICI

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. OLGUN GÜVEN

Ağustos 2013, 80 sayfa

Uranil (UO_2^{2+}) iyonunu adsorplama kapasitesini artırmak amacıyla, hidrofilik vinil alkol grupları içeren, böylelikle UO_2^{2+} çözeltisinin polimerik adsorbana difüzyonunu artıracak poli(akrilamidoksim-vinil alkol) P(AAO-VA) kopolimeri sentezlenmiştir. Bu amaçla, tezin ilk kısmında, P(AN-VA) kopolimerindeki nitril grupları, hidroksilamin çözeltisi kullanılarak amidoksim gruplarına dönüştürülmüştür. Modifikasyonun ikinci kısmında ise, vinil asetat gruplarının, sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak vinil alkol gruplarına dönüşümü sağlanmıştır. Tüm yeni polimerik yapılar FT-IR, NMR, XPS, Elementel Analiz ve termal analiz (TGA, DSC) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon miktarları da ICP-MS yöntemi kullanılarak ölçülmüştür.

Amidoksimlenmiş kopolimerin FT-IR spektrumunda $C\equiv N$ grubuna ait (2242 cm^{-1}) pikini tamamiyle yok olması, $C=N$ (1659 cm^{-1}), $N-O$ (918 cm^{-1}), $N-H$ bükülme (1594 cm^{-1}) ve $N-H$ gerilme (3205 cm^{-1}) piklerinin oluşması, NMR spektrumunda ise 5.04 ppm de görülen $N-H$ protonlarına ait pik amidoksim gruplarının varlığını kanıtlamıştır. 1734 cm^{-1} deki $C=O$ pikinin 1231 cm^{-1} deki $C-O-C$ ester piki ile birlikte azalması ve yerlerine 3472 cm^{-1} de oluşan yayvan $O-H$ gerilme pikleri ile NMR spektrumunda yer alan 8.44 ppm de yer alan $O-H$ piki ise vinil alkol gruplarının varlığını kanıtlamıştır.

FT-IR ve NMR yöntemlerine ek olarak, P(AAO-VAc) kopolimerinin XPS N (1s) spektrumunda P(AN-VAc) kopolimerine ait spektrumdan farklı olarak farklı kimyasal

çevreye sahip iki azot atomunun piklerinin varlığı da modifikasyonun gerçekleştiğini destekleyen diğer bir sonuç olmuştur. Elementel analiz yönteminde ise yüzde yüz dönüşümün olduğu varsayılarak hesaplanmış teorik verilerle, deneysel verilerin uyum içerisinde olması da dönüşümlerin başarıyla gerçekleştiğini göstermiştir.

Tezin ikinci kısmında, kopolimerlerin mekanik olarak daha kararlı olmalarını sağlamak amacıyla ^{60}Co gama kaynağı kullanılarak P(AAO-VA) kopolimeri farklı doz miktarlarında (1.3, 4.5, 12, 30, 59 kGy) ışınlanarak çapraz bağlanmıştır. Çapraz bağlı kopolimerlerin % jelleşmeleri, jel fraksiyonlarının miktarları ölçülerek hesaplanmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarına, % jelleşmesi fazla olan örneklerle kıyasla daha fazla şişme oranına sahip olan ve bunun sonucunda uranil iyonu içeren çözeltinin kopolimere difüzyonunun dolayısıyla adsorpsiyon miktarı daha fazla olan % 20 jelleşmiş örnekler ile devam edilmiştir. Tezin son bölümünde, iki farklı VAc başlangıç oranına sahip kopolimerlerden sentezlenmiş P(AAO-VA) kopolimerinin UO_2^{2+} iyonunu adsorpsiyon özellikleri karşılaştırılmış, kesikli ve sürekli sistem çalışmaları yapılmıştır. UO_2^{2+} iyonu, kesikli adsorpsiyon çalışmaları farklı derişimlerde (3.3 ppb-450 ppm) UO_2^{2+} içeren çözeltilerden yapılmıştır. Akışkan sistem adsorpsiyon çalışmaları ise 1 ppm UO_2^{2+} içeren çözeltilerden yapılmıştır. P(AAO-VA) kopolimerlerinin adsorpsiyon karakteri Langmuir ve Freundlich izotermiyle incelenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında pH 5'teki adsorpsiyon miktarının pH 6 ve pH 7'ye oranla daha fazla olduğu görülmüştür. pH 5'te P(AAO-VA) kopolimerinin P(AAO-VAc) kopolimerinden daha fazla adsorpsiyon yaptığı görülmüştür. % 4.57 ve % 6.8 PVAc oranına sahip polimerlerden sentezlenen P(AAO-VA) kopolimerlerinden ise % 4.57 PVAc oranına sahip olan kopolimerin daha yüksek adsorpsiyon miktarına sahip olduğu görülmüştür. Kolon uygulamasında ise kırılma noktası 200 mL yatak hacminde olarak gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları, UO_2^{2+} ve amidoksim grupları arasındaki etkileşimler Langmuir ve Freundlich tipi izotermiyle incelenmiştir. Langmuir eşitliğinden, adsorpsiyonun tek tabakalı gerçekleştiği ve P(AAO-VA) kopolimerinin adsorpsiyon kapasitesi 476 mg UO_2^{2+} /g kuru P(AAO-VA) olarak bulunmuştur. Freundlich izoterminden ise $1/n$ değerinin sıfıra yakın olmasından dolayı adsorpsiyonun heterojen yüzeyde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Vinil alkol grupları içeren bu yeni polimerik adsorbanın avantajı, hidrofiliğinin artmış olması ve buna bağlı olarak UO_2^{2+} iyonu içeren çözeltilerin yapıya difüzyonunun artmasıdır.

Anahtar Kelimeler: Uranil iyonu (UO_2^{2+}) adsorpsiyonu, polimerik adsorban, Poli (akrilonitril/vinil asetat), Poli (akrilamidoksim-vinil alkol)

ABSTRACT

CHEMICAL MODIFICATION OF ACRYLONITRILE/VINYL ACETATE COPOLYMER AND ITS USE IN METAL ADSORPTION

ALİ EREN ATICI

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. OLGUN GÜVEN

August 2013, 80 page

A polyacrylamidoxime copolymer containing hydrophilic vinyl alcohol unit was synthesized to enhance the amount of adsorbed UO_2^{2+} ions. The increase in adsorption is thought to be arisen from improvement of diffusion ability caused by enhanced hydrophilicity. In this context, in the first chapter of thesis, nitrile groups attached to polyacrylonitrile, were converted into amidoxime groups by treatment with hydroxylamine solution. In the second part of thesis, vinyl acetate groups were converted into vinyl alcohol groups by treatment with sodium hydroxide solution. All new structures were characterized by FT-IR, NMR, XPS, elemental analysis and thermal analysis methods (TGA, DSC). The amount of adsorbed UO_2^{2+} ions was measured by ICP-MS method.

Complete disappearance of peak belonging to $\text{C}\equiv\text{N}$ group, formation of N-O, N-H bending and stretching peaks in the FT-IR spectra of amidoximated copolymer together with apparent peak at 5.04 ppm in $^1\text{H-NMR}$ spectra belonging to N-H proton in amidoxime groups have proven the formation of amidoxime groups in the structure. Also, strong attenuation of intensities of peaks belonging to carbonyl ($\text{C}=\text{O}$) and ester (C-O-C) groups at 1734 cm^{-1} and 1231 cm^{-1} have shown vinyl alcohol formation. Instead, peaks belonging to carbonyl and ester groups, O-H stretching peak at 3472 cm^{-1} in FT-IR spectra and peak at 8.44 ppm in $^1\text{H-NMR}$ spectra, have occurred. This information also supports the fact of vinyl alcohol formation.

Aside from the methods FT-IR and NMR, there were two separate peaks belonging to nitrogen atoms which have different binding energies in amidoxime groups, were detected in XPS spectra. Also the compliance of theoretical and experimental results in elemental analysis, obviously strengthens that the modifications has been performed successfully.

To provide mechanical stability, P(AAO-VA) copolymers have been crosslinked by irradiating with different amounts of dose (1.3, 4.5, 12, 30, 59 kGy) by ^{60}Co gamma source. The gelation percentages of crosslinked copolymers have been calculated by measuring the amounts of gel fractions. It is favorable to prefer less crosslinked copolymer to handle higher diffusion of solutions including UO_2^{2+} ions to the P(AAO-VA) adsorbents. Therefore we decided to continue to adsorption experiments with least crosslinked copolymer which is % 20 gelled.

In conclusion, on behalf of adsorption experiments, two main adsorption experiments; batch and flow-through have been applied for UO_2^{2+} ion adsorption by P(AAO-VA) copolymers for different concentrations and pH values. The adsorption character of the P(AAO-VA) copolymer has been investigated with Langmuir and Freundlich Isotherms.

For the pH experiments, the amount of adsorbed UO_2^{2+} ion at pH 5 has been shown to be higher in comparison to the amounts at pH 6 and 7. P(AAO-VA) has shown more adsorption efficiency than P(AAO-VAc) has shown. The P(AAO-VA), synthesized from P(AN-VAc) which has % 4.57 vinyl acetate ratio, has shown to be more efficient than the P(AAO-VA), synthesized from P(AN-VAc) which has % 6.8 vinyl acetate ratio. In the adsorption experiments with flow-through system, the breakthrough point was observed as 200 mL. The interaction between UO_2^{2+} and P(AAO-VA) is investigated via the Langmuir and the Freundlich type isotherm concepts. From the Langmuir and Freundlich equations, these have been understood that the single layer adsorption onto heterogenous surfaces takes role for the adsorption process and the adsorption capacity was found as 476 mg UO_2^{2+} /g dry P(AAO-VA). The advantage of this new type of adsorbent containing vinyl alcohol groups is increased diffusion ability of UO_2^{2+} ions related with increased hydrophilicity of P(AAO-VA) adsorbent.

Keywords: Adsorption of uranyl (UO_2^{2+}) ion, polymeric adsorbent, Poly (acrylonitrile-vinyl acetate), Poly (acrylamidoxime-vinyl alcohol)

TEŞEKKÜR

“ Bahçesinde çiçek yetiştiren adam çiçekten bir şey bekler mi? Adam yetiştiren adam da, çiçek yetiştirendeki hislerle hareket edebilmelidir. Ancak bu şekilde düşünen ve çalışan adamlardır ki memleketlerine ve milletlerine ve bunların geleceklerine faydalı olabilirler ” der Başöğretmen Atatürk. Bu cümlede anlatılana tamamiyle uyan, öğretmeye olduğu kadar öğrenmeye de aşık, düşünmekten vazgeçmeyen ve bana hayatımın dersini veren Değerli Hocam, Sayın Prof. Dr. Olgun GÜVEN’e her daim yanımda olduğu ve olacağı için teşekkür ediyorum.

Adsorpsiyon çalışmaları için laboratuvarlarında çalışma imkanı sağlayan, laboratuvar dışında da güler yüzleriyle desteklerini esirgemeyen hocalarım Doç. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI’ya, Cengiz KAVAKLI’ya ve Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU teşekkürlerimi borç bilirim.

Başım sıkıştığında benden desteklerini esirgemeyen Polimer Kimyası Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Murat ŞEN’e, Yrd. Doç Cengiz UZUN’a, Doç. Dr. Lokman UZUN’a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Başta Ufuk YILDIZ olmak üzere, Fulya ÖZMEN ATILGAN, Esra GÖKOĞLU, Burcu OKYAY, Kemal MULLAOĞLU, Serhad TILKI, Daulet KALDYBEKOV, Pınar TAŞKIN ve Hande HAYRABOLULU’ya LRPS grubundaki çalışma arkadaşlarıma yardımlarından ötürü teşekkür ederim.

Hayattayken bana bilimle uğraşmaktan başka bir şey öğütlemeyen canım dedelerim Doğan Dede TEKİN ve Mehmet ATICI’ya teşekkür ederim.

İkinci ailem olan ve manevi desteklerini eksik etmeyen Osman Babam, Müzeyyen Annem, Mine Ablam, Tunç Abim ve Ece’ye çok teşekkür ederim.

Her anımı benimle yaşayan ve her duygumu en az benim kadar hissedenden canım annem Sevda ATICI, babam Ali ATICI, kardeşim Ersin ATICI, dayılarım Murat ve Mustafa TEKİN’e candan teşekkür ederim.

Bir daha hangi ana doğurur bizi ve ben koca okyanusda böyle bir cevheri bulabilirim dediğim cananım ve eşim Ayşe BAKAR ATICI’ya yaşadığım anı böylesine zenginleştirdiği için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| KABUL ve ONAY SAYFASI | i |
| ETİK | ii |
| ÖZET | iii |
| ABSTRACT | vi |
| TEŞEKKÜR | ix |
| İÇİNDEKİLER | vi |
| ŞEKİLLER | xiv |
| ÇİZELGELER | xvii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | xviii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. ENERJİ | 3 |
| 2.1. Enerji Kaynakları | 3 |
| 2.1.1. Uranyum | 4 |
| 3. ADSORBANLAR | 9 |
| 3.1. İnorganik Malzemeler | 9 |
| 3.2. Biyopolimerler | 10 |
| 3.3. Karbon-Bazlı Gözenekli Adsorbanlar | 11 |
| 3.4. Sentetik Polimerler | 13 |
| 4. AMİDOKSİM BAZLI ADSORBANLAR | 15 |
| 4.1. Farklı Formlardaki Adsorbanların Sentezi | 16 |
| 4.1.1. Hidrojeller | 16 |
| 4.1.2. Elyaf lar | 17 |
| 4.1.3. Dokumasız Kumaş lar | 17 |
| 4.1.4. Zar | 18 |
| 4.1.5. Toz | 19 |
| 4.1.6. Küreler | 20 |
| 5. AMİDOKSİM BAZLI POLİMERLERİN UYGULAMALARI | 22 |
| 5.1. Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasında Kullanılması | 22 |
| 5.2. Uranil İyonu Kazanımında Kullanılması | 22 |
| 5.2.1. Deniz Uygulamaları | 22 |
| 5.2.1.1. Dokumasız Kumaş larla Toplama Sistemi | 22 |

| | |
|---|-----------|
| 5.2.1.2. Örgü Toplama Sistemi | 23 |
| 6. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON MEKANİZMASI | 25 |
| 6.1. Adsorpsiyon Teorisi | 25 |
| 6.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler | 26 |
| 6.3. Adsorpsiyon İzotermi | 28 |
| 6.3.1.Langmuir Adsorpsiyon İzotermi..... | 28 |
| 6.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi..... | 29 |
| 6.4. Adsorban Tasarımı İçin Temel Hususlar | 30 |
| 6.4.1. Polarlanabilirlik (α), Elektronik Yük (q) ve van der Waals Yarıçapı (r)...30 | |
| 7. DENEYSEL TEKNİKLER..... | 32 |
| 7.1. Kimyasallar | 32 |
| 7.2. Poli(akrilonitril-vinil asetat) Kopolimerindeki Nitril Gruplarının Amidoksim Gruplarına Dönüştürülerek Poli(amidoksim-vinil asetat) Kopolimerinin Sentezlenmesi..... | 33 |
| 7.3.Poli(amidoksim-vinilasetat) Kopolimerindeki Asetat Gruplarının Alkol Gruplarına Dönüştürülerek Poli(amidoksim-vinil alkol) Kopolimerinin Sentezlenmesi..... | 33 |
| 7.4. Modifiye Edilmiş P(AAO-VA) Kopolimerinin Çapraz Bağlanması | 34 |
| 7.5. Karakterizasyon..... | 34 |
| 7.5.1. FTIR Spektroskopisi..... | 34 |
| 7.5.2. NMR Spektroskopisi..... | 34 |
| 7.5.3. X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi..... | 34 |
| 7.5.4. Elemental Analiz | 35 |
| 7.5.5. Termal Analiz | 35 |
| 7.6. Adsorpsiyon Çalışmaları..... | 35 |
| 7.6.1. Kesikli Sistem ve Sürekli Sistem ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları ..35 | |
| 7.6.2. Desorpsiyon Çalışmaları | 36 |
| 7.6.3. Adsorpsiyon İzotermi Çalışmaları..... | 36 |
| 8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 37 |
| 8.1. Farklı PVAc Oranlarına Sahip Kopolimerlerin Bileşenlerinin Hesaplanması38 | |
| 8.2.Amidoksimasyon ve Alkoliz Modifikasyonu ile P(AAO-VA) Kopolimerinin Sentezlenmesi..... | 39 |
| 8.2.1. P(AN-VAc) Kopolimerinin P(AAO-VAc) Kopolimerine Dönüşümü..... | 41 |
| 8.2.2. P(AAO-VAc) Kopolimerinin P(AAO-VA) Kopolimerine Dönüşümü | 42 |

| | |
|---|-----------|
| 8.3. Sentezlenen Polimerlerin Çapraz Bağlanması | 43 |
| 8.4. Amidoksimasyon ve Alkoliz Dönüşümlerinin Karakterizasyonu..... | 44 |
| 8.4.1. FT-IR Karakterizasyonu..... | 44 |
| 8.4.1.1 Amidoksimasyonun Karakterizasyonu..... | 44 |
| 8.4.1.2 Alkoliz Karakterizasyonu..... | 45 |
| 8.4.2. NMR Karakterizasyonu..... | 47 |
| 8.4.2.1 Amidoksimasyon ve Alkolizin Karakterizasyonu..... | 47 |
| 8.4.3. XPS Analizi..... | 49 |
| 8.4.4. Elemental Analiz..... | 52 |
| 8.4.5. Termal Analiz..... | 54 |
| 8.5. Adsorpsiyon Çalışmaları..... | 58 |
| 8.5.1. Farklı Bileşim ve Özellikteki Kopolimer Örneklerinin Adsorpsiyon Davranışları..... | 58 |
| 8.5.2. Optimum pH Değerinin Belirlenmesi..... | 60 |
| 8.5.3. UO_2^{2+} İyonları için Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi..... | 61 |
| 8.5.4. Derişim Deneyi..... | 62 |
| 8.5.5. Sürekli Sistemle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları..... | 64 |
| 8.5.6. Desorpsiyon Çalışmaları..... | 64 |
| 8.6. Adsorpsiyon İzoterminin İncelenmesi..... | 66 |
| 9. TOPLU SONUÇLAR | 70 |
| 10. KAYNAKLAR | 72 |
| ÖZGEÇMİŞ | 80 |

ŞEKİLLER

| | |
|---|----|
| Şekil 4.1. Amidoksim yapısı | 15 |
| Şekil 4.2. Poli(AN-Vım) hidrojellerinin amidoksimasyon reaksiyonu | 17 |
| Şekil 4.3. Polimerik kumaş adsorbanların hazırlanışının şematik gösterimi..... | 18 |
| Şekil 4.4. AO, AO/AA ve AA aşılınmış PE adsorban filmlerin hazırlanması | 19 |
| Şekil 4.5. PE-AO, PE-AA ve PE-AO/AA adsorban filmlerinin UO_2^{2+} iyonu ile oluşturduğu kompleks yapısı | 19 |
| Şekil 4.6. Amidoksimlenmiş poli(N,N-dipropionitril akrilamit)'in sentezlenmesi | 20 |
| Şekil 5.1. Dokumasız kumaş esaslı adsorban kullanarak denizden uranyum toplanması..... | 23 |
| Şekil 5.2. Örgü toplama sisteminin şematik gösterimi..... | 24 |
| Şekil 7.1. a) Poli (amidoksim-vinil alkol), b) Poli (akrilonitril-vinil asetat) kopolimerlerin zincir yapıları | 32 |
| Şekil 8.1. % 4.57 PVAc oranına sahip P(AN-VAc) kopolimerinin H-NMR spektrumu | 38 |
| Şekil 8.2. % 6.8 PVAc oranına sahip P(AN-VAc) kopolimerinin H-NMR spektrumu..... | 39 |
| Şekil 8.3. P(AN-VAc) kopolimerinin alkoliz yapıldıktan sonraki görüntüsü; alkolizden 4.5 saat sonra (solda), 6 saat sonra (ortada), 8 saat sonra (sağda) | 40 |
| Şekil 8.4. P(AN-VAc) kopolimerinin 4.5 saat alkolizinden sonra elde edilen FT-IR spektrumu | 40 |
| Şekil 8.5. Litmanovich tarafından önerilen nitril gruplarının hidroliz reaksiyonları | 41 |
| Şekil 8.6. Akrilonitril gruplarının amidoksim grubuna dönüşüm reaksiyonu..... | 41 |
| Şekil 8.7. P(AN-VAc) kopolimerinin amidoksimasyondan sonraki görüntüsü (solda) ve alkolizden sonraki görüntüsü (sağda) | 42 |
| Şekil 8.8. Asetat gruplarının vinil alkol grubuna dönüşüm reaksiyonu..... | 42 |

| | |
|---|----|
| Şekil 8.9. P(AAO-VA) kopolimerinin ^{60}Co gama ışınları ile çapraz bağlanmasının jelleşmeyle takibi | 43 |
| Şekil 8.10. (a) P(AN-VAc) kopolimeri, (b) amidoksimasyonun başlamasından 45 dakika sonra ve (c) 1 saat sonra FT-IR spektrumları..... | 44 |
| Şekil 8.11. P(AN-VAc) (d), amidoksimasyondan sonra P(AAO-VAc) (e) ve alkolizden sonraki P(AAO-VA) (f) FT-IR spektrumları | 46 |
| Şekil 8.12. (i) P(AAO-VAc) Spektrumu ve (j) dekonvolüsyon yapılmış hali..... | 46 |
| Şekil 8.13. (ı) P(AN-VAc), (g) P(AAO-VA) ve (h) P(AAO-VA) kopolimerinin dekonvolüsyon yapılmış halinin FT-IR spektrumları..... | 47 |
| Şekil 8.14. P(AAO-VAc) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu..... | 48 |
| Şekil 8.15. P(AAO-VA) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu | 48 |
| Şekil 8.16. P(AN-VAc) kopolimerinin N (1 s) XPS spektrumu | 49 |
| Şekil 8.17. P(AAO-VAc) kopolimerinin N (1s) XPS spektrumu..... | 50 |
| Şekil 8.18. P(AN-VAc) kopolimerinin C(1s) XPS spektrumu..... | 51 |
| Şekil 8.19. P(AAO-VA) kopolimerinin C (1s) XPS spektrumu | 51 |
| Şekil 8.20. P(AN-VAc) kopolimerinin dinamik ve türev termogramları..... | 54 |
| Şekil 8.21. Wilkie'ye göre PAN'nin termal bozunma sırasındaki halkalaşma mekanizması..... | 55 |
| Şekil 8.22. P(AAO-VAc) kopolimerinin dinamik ve türev termogramları | 56 |
| Şekil 8.23. P(AAO-VA) kopolimerinin dinamik ve türev termogramları..... | 57 |
| Şekil 8.24. P(AN-VAc) kopolimerinin DSC termogramı..... | 58 |
| Şekil 8.25. Alkolizden önce ve sonra kopolimerlerin adsorpsiyon miktarları..... | 59 |
| Şekil 8.26. Başlangıç PVAc oranı farklı olan P(AN-VAc) kopolimerlerinden sentezlenen P(AAO-VA) kopolimeri ile çapraz bağlı P(AAO-VA) (%4.57 PVAc) kopolimerin adsorpsiyon miktarı karşılaştırması..... | 60 |
| Şekil 8.27. pH 5, 6, 7 değerlerinde 10ppm uranil derişiminde PAO/PVA kopolimerlerinin adsorpsiyon grafiği | 61 |
| Şekil 8.28. pH 5 ve 15 ppm UO_2^{2+} derişiminde, P(AAO-VA) kopolimerinin adsorpsiyon kinetiği | 62 |
| Şekil 8.29. Sırasıyla 3.3, 6.7, 10, 50, 100 ppb derişimlerde yapılan adsorpsiyon çalışmaları | 63 |

| | |
|--|----|
| Şekil 8.30. Sırasıyla 8, 40, 85, 200, 400, 600 ppm derişimlerinde yapılan adsorpsiyon çalışmaları..... | 63 |
| Şekil 8.31. 1 ppm ve pH 5'te sürekli sistem ile yapılmış adsorpsiyon çalışması..... | 64 |
| Şekil 8.32. P(AAO-VA) kopolimerinin desorpsiyon öncesindeki (solda) ve desorpsiyon sonrasındaki (sağda) görüntüleri | 66 |
| Şekil 8.33. Farklı derişimlerde yapılan adsorpsiyon çalışmalarının adsorpsiyon izotermi..... | 67 |
| Şekil 8.34. P(AAO-VA) kopolimerinin UO_2^{2+} iyonları adsorpsiyonu için Langmuir izotermi..... | 67 |
| Şekil 8.35. P(AAO-VA) kopolimerinin UO_2^{2+} iyonları adsorpsiyonu için Langmuir izotermi..... | 68 |

ÇİZELGELER

| | |
|--|----|
| Çizelge 2.1. Bazı yakıt türlerinden elde edilen enerjinin 1 ton ^{235}U 'in fizyonu sonucu açığa çıkan enerjiye denk gelen miktarları karşılaştırılması..... | 5 |
| Çizelge 2.2. Deniz suyu içerisindeki çeşitli elementlerin konsantrasyonları | 7 |
| Çizelge 3.1. Titanyum oksit adsorbanların deniz suyundan uranyum tutma kapasiteleri | 9 |
| Çizelge 3.2. Biyolojik adsorbanların deniz suyundan uranyum tutma kapasiteleri ... | 11 |
| Çizelge 3.3. Bazı gözenekli karbon malzemelerin fiziksel özellikleri | 12 |
| ÇİZELGE 6.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılması..... | 25 |
| Çizelge 6.2. Temel durum atom ve iyonlarının polarlanabilirlikleri (α) (10^{-24} cm^3) | 31 |
| Çizelge 8.1. P(AN-VAc) kopolimerinin amidoksimasyon ve alkolizden sonraki elementel analiz sonuçları | 53 |
| Çizelge 8.2. P(AAO-VA) kopolimerlerinin UO_2^{2+} adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri..... | 65 |
| Çizelge 8.3. Amidoksim grubu içeren adsorbanların UO_2^{2+} iyonu adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırması..... | 68 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

| | |
|-----------------|---|
| ppb | parts per billion (Milyarda bir) |
| ppm | parts per million (Milyonda bir) |
| kg-ad | Kilogram-adsorban |
| MeV | Milyon-elektronvolt |
| MW | Mega-watt |
| kW | Kilo-watt |
| μmol | Mikromol |
| M | Molar |
| km | Kilometre |
| kg | Kilogram |
| nm | Nanometre |
| R_L | Dağılma sabiti |
| μS | Mikrosiemens |
| rpm | Revolution per minute (Dakikadaki devir sayısı) |
| kGy | Kilogray |
| eV | Elektron-volt |

Kısaltmalar

| | |
|-----------------------------------|--|
| PAN | Poliakrilonitril |
| $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ | Uranyum oksit trikarbonat |
| OECD | Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı |
| TiO_2 | Titanyum dioksit |
| PbS | Kurşun sülfür |
| RBAP | Radyasyonla başlatılan aşı polimerizasyonu |

| | |
|--------------------|--|
| IUPAC | Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği |
| NH ₂ OH | Hidroksilamin |
| AN | Akrilonitril |
| VIm | Vinil imidazol |
| AA | Akrilik asit |
| GMA | Glisidilmetakrilat |
| AO | Amidoksim |
| PIBMA | Poli(izobütil metakrilat) |
| P(AN-VAc) | Poli(akrilonitril-vinil asetat) |
| PVAc | Poli(vinil asetat) |
| P(AAO-VAc) | Poli(akrilamidoksim-vinil asetat) |
| P(AAO-VA) | Poli(akrilamidoksim-vinil alkol) |
| AKSA | Akrilik Kimya Sanayi A.Ş. |

1.GİRİŞ

Artan endüstriyel uygulamalar nedeniyle çevreye verilen zarar günümüzün en önemli problemlerinden birisi haline gelmiştir. Bu uygulamalar sonucu su kaynaklarına karışan metallerin yarattığı kirlilik ise canlı organizmaları en çok tehdit eden zararlardandır.

Bunun yanı sıra su kaynakları altın, platin, uranyum gibi kıymetli metalleri de içerebilirler. Enerji kaynaklarının tükeniyor olması ve karbon salımını azaltacak alternatif enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç daha dikkat çekici bir hal almıştır [1,2]. Yeni alternatifler arasında nükleer [3] ve yenilenebilir kaynaklar [4] ön plana çıkmaktadır. Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı'nın (The Organization for Economic Cooperation and Development) belirttiği üzere bugünkü tüketim oranlarıyla dünyaya bir yüzyıl yetecek kadar (6.3 milyon ton) uranyum rezervi bulunmaktadır [5]. Bu rezervin çok büyük bir kısmının denizlerde bulunması da denizleri çok önemli uranyum kaynağı yapmaktadır.

Dolayısıyla su kaynaklarının zararlı metallere arındırılması ve kıymetli metallerin geri kazanılmasına ihtiyaç vardır. Bu ihtiyacın giderilmesi için onlarca yıldır birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin en umut vaat edenlerinden biri adsorpsiyon yöntemidir.

Polimerik adsorbanlar, geleneksel iyon değiştiricilere kıyasla seçiciliğinin olması, mekanik ve kimyasal kararlılığının olması, farklı fonksiyonallığa sahip olabilmeleri gibi sebeplerle iyon değiştiriciler arasında öne çıkmaktadır. Polimerik adsorbanlar içerisinde ise belli iyonik türlere seçicilik gösteren, kompleksleştirici veya şelatlaştırıcı olanları sıklıkla kullanılmaktadırlar. Şelatlaştırıcı polimerler, iki temel bileşenden oluşurlar; şelatlaştırıcı grup ve polimerik matriks.

Amidoksim grupları içerdikleri NOH ve NH₂ sayesinde başta uranyum ve vanadyum iyonları olmak üzere birçok metal iyonu ile kararlı şelat yapıları oluşturmaktadırlar. Bu hususta amidoksim gruplarının analitik özellikleri, kimyasal yapıları ve sentezleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır.

Ortalama 3.3 ppb uranyum derişimine sahip denizler yeryüzündeki en zengin uranyum kaynaklarıdır. Uranyum deniz suyunda genelde trikarbonat tuzu (UO₂²⁺(CO₃)₃) formunda bulunmaktadır [6]. Nitril grubu içeren monomerlerin radikalik polimerizasyonu, polimer yapısında bulunan nitril gruplarının modifikasyonu, iyonlaştırıcı radyasyonla başlatılan aşırı polimerizasyonu ile nitril grubu içeren yapıların sentezi ve sonrasında hidroksilamin çözeltisiyle nitril gruplarının amidoksim gruplarına

dönüşümünün kullanıldığı birçok çalışma amidoksim grubu içeren adsorbanların geliştirilmesinde şimdiye kadar kullanılmıştır.

Bu bağlamda amidoksim gruplarının sentezine olanak vermesi ve ticari olarak kolayca bulunabilmesi sebepleriyle poliakrilonitril (PAN) polimer ve kopolimerleri akrilik polimerler içinde özel bir yere sahiptir.

Amidoksim grubu içeren polimerler denizden uranyumun adsorbanmasında ilk defa Egawa ve arkadaşları tarafından 1979 kullanılmıştır [7]. Egawa ve arkadaşlarının yanı sıra amidoksim grubu içeren polimerlerin denizden uranyum çıkarılmasında, Vernon ve Shah [8], Astheimer ve arkadaşları [9], Collega ve arkadaşları [10] tarafından yapılan çalışmalar da öncülük etmiştir. İlerleyen yıllarda amidoksim grubu içeren kumaş ve elyafların sentezi ile adsorbanlar okyanuslarda kullanılabilir hale getirilmiştir. Bu elyaflar polietilen gövde üzerine aşılana poliakrilonitrilin amidoksimasyonu ile elde edilmiştir. Amidoksim fonksiyonel gruplarına olan dönüşümünü artırmak amacıyla hidrofilik yapıların kopolimer olarak kullanıldığı çalışmalar da literatürde yer almaktadır. Adsorpsiyon miktarını artırmak için ise polietilen yüzeye, yapısında iki nitril grubu bulunduran iminodipropiyonitrilin aşılandığı çalışmalar da grubumuz tarafından yapılmıştır [11]. Bunun yanı sıra Japon Atom Enerjisi Kurumu tarafından yapılan çalışmalarda örgü(braid) şeklindeki elyafların (30 gün için 1.5g-U/kg-ad), dokumasız kumaşlardan (30 gün için 0.5g-U/kg-ad) daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu kanıtlanmıştır [12]. Sonuç olarak, sulu titanyum oksit ile başlayan polimerik adsorbanlarla devam eden, deniz suyundan uranyumun adsorpsiyonu çalışmaları sonucunda ulaşılan adsorpsiyon kapasitesi değeri 14 kat artmış durumdadır. Ancak ekonomik olarak hala adsorpsiyon çalışmalarının kilogram başına maliyeti, uranyum oksit trikarbonatın ($UO_2(CO_3)_3^{4-}$) birim fiyatının iki katından fazladır [12]. Yakın gelecekte, gerekli çalışmaların yapılmasıyla, hem daha dayanıklı adsorbanlar geliştirmek, hem adsorpsiyon oranını artırmak, hem de maliyeti düşürmek mümkün olacaktır.

Bu tez çalışmasında, poliakrilonitril-ko-poli(vinil asetat) kopolimerine iki aşamalı modifikasyon uygulanarak poli(akril amidoksim)-ko-poli(vinil alkol) kopolimerinin elde edilmesi, elde edilen bu kopolimerin iyonlaştırıcı radyasyon kullanılarak çapraz bağlanması ve çapraz bağlı polimerin uranil iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılması amaçlanmış ve buna yönelik çalışmalar yapılmıştır.

2. ENERJİ

Bütün canlılar gibi insan da varlığını sürdürebilmek için enerjiye gereksinim duyar. Hiçbir canlı enerji yaratamaz, sadece doğada var olan bir enerji türünü diğer bir enerji türüne dönüştürerek kullanabilir. Bu yüzden de canlılar varlıklarını sürdürebilmek ve ihtiyaçlarını karşılayabilmek için gerekli olan enerjiyi bulunduğu ortamdan alır ve dönüştürerek kullanır ya da ileride kullanmak üzere depo ederler.

Yaklaşık yarım milyon yıl önce, ateşin keşfedilmesi ile birlikte insanoğlu kimyasal enerjiyi kullanmaya başlamıştır. Bu keşif insanoğluna güneşten gelen doğal ısı enerjisinin onun yaşamını sürdürmesine yetmediği durumlarda dahi hayatta kalabilme imkanı vermiştir. Zamanla bilgi birikiminin ilerlemesi ile insanoğlu önce doğal enerji kaynaklarını kullanacak basit makineler tasarlamış ve imal etmiştir. İlk yelkenliler, tekerleğin keşfi, yel değirmenleri ve su değirmenleri insanın doğal enerji kaynaklarını daha verimli kullanabilmesinin önünü açtı. Daha kompleks makineler ile kimyasal enerjinin kullanılması insanoğluna ihtiyaçlarını karşılamada bambaşka ufuklar açmıştır. Kimyasal enerjinin daha verimli kullanıldığı ilk kompleks makine, buhar makinesidir, bunu içten yanmalı motorlar ve türbin motorların geliştirilmesi izlemiştir. Bu makineler sayesinde insan kendi beden enerjisinden çok daha fazlasını elde edip ihtiyaçlarını karşılamada kullanabilmiştir.

Elektriğin keşfi insanlık tarihindeki çok büyük bir aşamadır ve bu elde edilmesi, kullanımı son derecede kolay enerji biçimi sayesinde bugünkü uygarlık seviyesine erişilmiştir.

2.1. Enerji Kaynakları

Enerji kaynakları genelde yenilenebilir ve tükenebilir (veya yenilenemeyen) olmak üzere iki grup altında toplanırlar. Yenilenebilir enerji, pratik olarak sınırsız varsayılan, sürekli ve tekrar tekrar kullanılabilen enerjidir. Örneğin güneş enerjisi, elektriğe veya ısı enerjisine dönüştürülebilir. Rüzgâr enerjisi, yerküreden gelen jeotermal enerji, bitkilerden üretilen biyokütle ve sudan elde edilen hidrogüç de yenilenebilir enerji grubunda değerlendirilmektedir. Yenilenebilir enerji, kısa sürede yerine konulan enerjidir. Tükenebilir enerji ise, kullanılan ve kısa zaman aralığında yeniden oluşmayan enerji olarak tanımlanır. Bunlar genelde, petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardır. Bu tür enerjiler, yaşamları milyonlarca yıl önce sona ermiş bitki ve hayvan gibi organik

kalıntıların fosillerinden kaynaklanmaktadır. Dünyamızda enerji ihtiyacı her yıl yaklaşık %2-3 oranında artmaktadır. Buna karşılık bu ihtiyacı karşılayan fosil-yakıt rezervi ise, çok daha hızlı bir şekilde azalmaktadır. En iyimser tahminler bile, en geç 2030 – 2050 yılları arasında petrol rezervlerinin büyük ölçüde tükeneceğini ve ihtiyacı karşılayamayacağını göstermektedir [13]. Kömür ve doğal gaz için de benzer bir durum söz konusudur.

Öte yandan fosil yakıtların kullanımı dünya ortalama sıcaklığını son bin yılın en yüksek değerlerine ulaştırmıştır. Bu durum ise, yoğun hava kirliliğinin yanı sıra milyonlarca dolar zarara yol açan sel/fırtına gibi doğal felaketlerin gözle görülür şekilde artmasına neden olmuştur. Bu nedenle fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesi ve hava kirliliğinin hızla artması bilim insanlarını alternatif enerji kaynaklarının arayışına yöneltmiştir. Özellikle karbon emisyonunun, fosil yakıtlara göre az olması alternatif enerji kaynaklarına olan ilginin en büyük nedenidir [1]. Günümüzde çalışmalar üç temel enerji kaynağı türü geliştirme üzerine yoğunlaşmıştır. Bunlar; düşük karbon salımı yapan enerji kaynakları [2], yenilenebilir enerji kaynakları [4] ve nükleer enerji [3] kaynaklarıdır. Uranyum, iklim değişmelerinin ciddi boyutlara ulaştığı günümüzde nükleer enerjinin sera gazı salımı yapmayan tek enerji kaynağı olması nedeniyle öncelikli ve alternatif enerji kaynakları arasındadır.

2.1.1. Uranyum

Uranyum 1789 yılında Alman kimyacı Martin Klaproth tarafından uranyumca zengin olan madenin cevheri (pitchblende) içinde keşfedilmiştir [13].

1950'lerden sonra çekirdek enerjisinin barışçıl amaçlarla kullanılması ve bunun yaygınlaşması sonucu uranyuma olan gereksinime tahminlerin üzerinde bir artış olmuştur.

Günümüzde zenginleştirilmiş uranyuma nükleer santrallerin kurulmasında ihtiyaç vardır. Uranyumun fizyon tepkimesine girerek bölünmesi sonucunda açığa çok yüksek miktarda enerji çıkar. Bu bölünme için, nötronlar yüksek bir hızla uranyum elementinin çekirdeğine çarpar. Nötronla etkileşen ^{235}U çekirdeği kararsız hale geçerek, kendisinden daha hafif iki çekirdeğe ayrılır ve bu esnada da ortalama olarak iki nötron açığa çıkarır. Bu reaksiyon sonucu açığa çıkan bölünme enerjisi yaklaşık 200 MeV ($\approx 3,2 \times 10^{-11}$ Joule/atom)'dur [14]. Bu enerji buhar üretimi için soğutucuya aktarılır ve açığa

çıkan nötronlardan biri bölünmeye yatkın başka bir izotopu parçalayarak zincirleme reaksiyonuna sebep olur. Diğer nötron ise reaktör içindeki diğer malzemeler tarafından yutulur ya da sistemden kaçar. Bunun için reaktörlerde fazla nötronları tutan ve tepkimeye girmesini engelleyen üniteler vardır. Bu sayede kontrollü bir fizyon tepkimesi zinciri sağlanır. Bölünme reaksiyonunda, 1 ton ²³⁵U izotopunun fizyonu sonucu açığa çıkan enerji yaklaşık 3,3 milyon kg kömürün yanması sonucu çıkan enerjiye eşdeğerdir. 1,05 gram Uranyum-235'in tüm atomları bölünmeye uğradığında 1 MW/gün (24 bin kW saat) enerji üretmesi demektir. Çizelge 2.1'de bazı yakıt türlerinden elde edilen enerjinin 1 ton ²³⁵U'in fizyonu sonucu açığa çıkan enerjiye denk gelen miktarları karşılaştırılmıştır [15].

Çizelge 2.1. Bazı yakıt türlerinden elde edilen enerjinin 1 ton ²³⁵U'in fizyonu sonucu açığa çıkan enerjiye denk gelen miktarları karşılaştırılması [15]

| <u>Yakıt türü</u> | <u>Birim miktar başına açığa çıkan enerji</u> | <u>1 ton U-235'e karşı gereken miktar</u> |
|---------------------|---|--|
| U-235 | $2,3 \times 10^{10}$ kW.saat / ton | 1 ton U-235 |
| Kömür | 8944 kw.saat / ton | 3,3 milyon ton kömür |
| Doğal Gaz | 10,62 kW.saat / m ³ | $2,2 \times 10^9$ m ³ doğal gaz |
| Fuel oil | 11120 kW.saat / ton | $2,1 \times 10^6$ ton fuel-oil |
| Petrol-varil | 1700 kW.saat /varil | $13,5 \times 10^6$ varil ham petrol |

Günümüzde nükleer enerjinin kaynağı olan uranyum, 50'den fazla ülkede, uzun vadeli projeler kapsamında planlı olarak aranmaktadır. OECD raporunda belirtildiği üzere tüm dünyada üretilen elektrik enerjisindeki payının 2008'de %2.6'dan, 2035'de %4.9'a çıkacak olmasının öngörülmesi sebebiyle de her geçen gün artarak önem kazanmaktadır [16,17].

OECD tarafından yapılan değerlendirmede, yeryüzündeki uranyum rezervinin 6.3 milyon ton olduğu ve bu miktarın, şu anki tüketim değerleriyle, 100 yıl yetecek kadar enerji sağlayabileceğini açıklamıştır [5]. İleriki zamanlarda ilave uranyum kaynaklarının keşfedileceği ve fosfat kayaları gibi alışılmıştın dışında kaynaklarda uranyum olduğu bilinmektedir [18]. Ancak miktarı ve kazanım maliyeti hakkındaki bilgiler belirsizdir. Bu nedenle, nükleer enerjinin uzun vadede ekonomik anlamda uygulanabilir olabilmesi için uranyumun elde edilmiş maliyetlerinin düşürülmesi gerekmektedir.

Enerji üretiminin ekolojik etkisi ise 'su-enerji' ilişkisi ile alakalıdır. Çünkü, enerji üretimi için suya, içilebilir su üretimi içinse enerjiye ihtiyaç vardır. Buna ek olarak, artan nüfusla birlikte enerji ihtiyacının sürekli olarak artması, enerji üretimi için okyanuslar gibi alışılmışın dışında kaynaklar bularak, ileriye yönelik çözümler sunulmasını gerektirmektedir.

Deniz suyu, çok büyük miktarda, düşük derişimlerde kıymetli eser metalleri içermektedir (Çizelge 2.2) [19]. Enerji üretimi amaçlı malzemelerin deniz suyundan seçici olarak kazanımının ileriki zamanlarda daha cazip bir hal alması beklenmektedir. Örneğin, bir çalışmada deniz suyunda toplam 250 milyar ton lityum metalinin olduğu ve bu miktarın maden ve göllerdeki miktarın toplamından 10 kat daha fazla olduğu bulunmuştur [20]. Bu bilgi, membran filtreler ve mangan oksit adsorbanlar kullanarak lityumun deniz suyundan kazanma çalışmalarının yapılabileceği fikrini akla getirmiştir [20,21].

Çizelge 2.2. Deniz suyu içerisindeki çeşitli elementlerin konsantrasyonları [19]

| Deniz suyundaki çeşitli elementler | |
|------------------------------------|--------------------|
| Elementler | Derişimler (ppb) |
| Cl | 1.91×10^7 |
| Na | 1.08×10^7 |
| Mg | 1.33×10^6 |
| Ca | 4.22×10^5 |
| K | 3.80×10^5 |
| Li | 170 |
| Zn | 4 |
| U | 3-3.3 |
| Al | 2 |
| Fe | 1-2 |
| Ni | 0.5-1.7 |
| V | 1.5 |
| Ti | 1 |
| Cu | 0.6 |
| Mn | 0.25 |
| Co | 0.05 |
| Pb | 0.03 |

Denizlerdeki uranyum miktarı ise yaklaşık olarak 4.5 milyar tondur ($[U] \approx 3.3$ ppb, okyanusların toplam hacmi $\approx 1.37 \times 10^9$ km³) ve bu miktar karadaki miktardan 1000 kat fazladır [22]. Denizdeki uranyum derişimi 3.3 ppb gibi çok az bir miktar olmasına rağmen, 1960 yılından beri uranyumun deniz suyundan kazanılması fikri oldukça ilgi

görmektedir [12, 23]. Deniz suyundan uranyumun kazanılması ilk olarak 1960 yılında Japonya'da Tütün ve Tuz Kurumu (Tobacco and Salt Corporation) tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmadan sonra, Tokyo Üniversitesi, Kyoto Üniversitesi, Ulusal İleri Bilim ve Teknoloji Enstitüsü'nde (Shikoku, Japonya) bulunan birçok grup bu konuda araştırma yapmaya başlamıştır [22]. Yapılan ilk çalışmalar çözücü uzaklaştırma, iyon değişimi, yüzdürme gibi yöntemler ve TiO_2 , PbS gibi adsorbanlar üzerine yoğunlaşmıştır [24]. 1960'lardan bu yana uranyumun deniz suyundan etkin bir şekilde geri kazanılması konusunda yapılan çalışma ve yayınlanan bilimsel makalelerde bu konuda farklı yöntemler önerilmektedir ve adsorbanların sulu ortam ve deniz suyundaki testleri yapılmaktadır.

Uranyumun su kaynaklarından kazanımında iki önemli engel vardır: 1) Denizlerin, uranyum bakımından çok seyreltik olması ve uranyumun farklı kompleks formlarında bulunması ($UO_2(CO_3)_3^{3-}$, $UO_2(OH)_3^-$, $(UO_2(CO_3)_2)^{2-}$, UO_2^+ , $UO_2(OH)^+$, $UO_2(OH)_2$ ve %84.9 oranda baskın olarak bulunan $UO_2(CO_3)_3^{4-}$) [25,26], 2) Deniz suyunda düşük derişimde bulunan uranyumun diğer metaller arasından seçici olarak çıkarabilmenin zorluğu [22]. Ayrıca sürecin verimli olabilmesi için geliştirilecek malzemenin deniz suyu pH'ı, iyonik şiddeti gibi koşullarda çalışabilir ve deniz suyunda çözünmez olması gerekmektedir [23].

Uranyumun deniz suyundan adsorpsiyon ile kazanılmasında, yüksek seçicilikte adsorbanların geliştirilebilmesi için öncelikle seyreltik uranyum derişimlerinde çalışmalara odaklanılmalıdır. Şelatlayıcı polimerler ile uranyumun adsorpsiyon yöntemi ile kazanılması, yöntemin basitliği, işlem maliyeti, çevresel riskler, adsorpsiyon kapasitesi gibi faktörler bakımından diğer yöntemlere (birlikte çöktürme, membran ile filtrasyon) kıyasla en umut vaat edenidir [27,28,29]. Birlikte çöktürme gibi yöntemlerde toksik çamurlar oluşmaktadır ve tekrar çöktürme, filtrasyon gibi ilave işlemlere gerek duyulmaktadır. Membran ile filtrasyon yönteminde ise yüksek maliyet ve işlem esnasında membran gözeneklerinin tıkanması yöntemin dezavantajlarıdır [30].

3. ADSORBANLAR

3.1. İnorganik Malzemeler

Çeşitli inorganik malzemeler deniz suyundan uranyumun kazanılmasında adsorban olarak denenmiştir [31,32,33,34]. İnorganik malzemelerin, polimerik adsorbanlarda olduğu gibi geniş yüzey alanı ve ayarlanabilir gözenekli yapıya sahip olmaları gibi avantajları vardır. Fakat gözeneklerin tıkanması nedeniyle difüzlenmenin engellenmesi, adsorpsiyonda kullanılabilir yüzey alanının büyük ölçüde azalmasına neden olur.

Magnezyum silikat ($MgO.SiO_2$) [36], titanyum dioksit (TiO_2) [32], mangan oksihidroksit [38], gözeneksiz alümina [35], demir (III) oksit [36], silikat, titanyum oksit hidrat ($TiO_2.nH_2O$) [37,38,39] gibi inorganik malzemeler uranyumun kazanılması çalışmalarında kullanılan adsorbanlardır. Özellikle titanyum oksit hidrat, farklı sentez koşullarında sentezlenmiş ve uranyumun kazanılmasındaki ilk çalışmalarda kullanılmıştır. Genellikle titanyum klorür veya titanyum sülfat çözeltilerine bazik çözelti eklenip çöktürülerek titanyum oksit hidrat elde edilmektedir. Çizelge 3.1’de çalışmalarda kullanılan bazı titanyum oksit adsorbanların uranyum tutma kapasiteleri gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Titanyum oksit adsorbanların deniz suyundan uranyum tutma kapasiteleri

| Deniz suyundan uranyumun adsorpsiyonunda kullanılan titanyum oksit hidrat adsorbanları | | | | | | |
|--|--------------------|---|--------|-------------|------|--|
| Adsorban | Kristalografik faz | Adsorpsiyon kapasitesi mg-U/ g ads. (zaman/gün) | T (°C) | K_d (L/g) | Ref. | |
| Titanyum oksit hidrat : | Anatase | 1.2 (-) | 25 | 363.6 | 41 | |
| Titanyum oksit hidrat : | - | 0.22 (5 hrs) | 25 | 66.7 | 43 | |
| Titanyum dioksit elyaf (300 C) | - | 0.046 (5) | 25 | 13.9 | 44 | |
| Titanyum dioksit elyaf (500 C) | Anatase | 0.025 (5) | 25 | 7.6 | 44 | |

Kd; Dağılım katsayısı

Uranyumun adsorplanması çalışmalarında ilk olarak, TiO_2 en umut vaat eden adsorban olarak görülmüştür. 1981’den 1988’e kadar uranyumun denizden toplanması için Japonya’da bulunan Doğal Kaynak ve Enerji Ajansı (Agency for Natural Resource and Energy), Metal İşleme Ajansı (Metal Mining Agency) ve Uluslararası Ticaret ve Endüstri Bakanlığı (Ministry of International Trade and Industry) tarafından kurulan tesislerde adsorban olarak titanyum oksit hidrat kullanılmıştır. Titanyum oksit hidratın uranyum adsorpsiyon kapasitesi 0.1g U/kg adsorbandır. Titanyum oksit hidrat

kullanılan çalışmalardan kâr edebilmesi için adsorpsiyon kapasitesinin en az 10 kat daha fazla olması gerekmiştir. Ayrıca işlem sırasında adsorbanın zamanla yok olması ve deniz suyunun pompalanması esnasındaki elektrik tüketimeinin oldukça yüksek olması maliyeti arttıran diğerk faktörlerdir [22].

Ayrıca titanyum oksit hidrat, yıpranmalara karşı zayıf mekanik dayanıklılık, sentetik polimerik adsorbanlara kıyasla düşük adsorpsiyon kapasitesi ve tutma kinetiğinin yavaş olması gibi dezavantajlara da sahiptir [19,41]. Çalışmalarda titanyum oksit hidrat, organik bağlayıcı ajanlar kullanılarak pelet haline getirildiğinde mekanik dayanıklılığının kısmen arttığı görülmüştür [38,39].

Titanyum oksit hidrat ile uranyumun adsorplama potansiyeli, ortamın pH'ı, sıcaklığı ve ortamda bulunan diğerk iyonların varlığına göre değışkenlik göstermektedir [42,43]. Çalışmalarda pH ve karbonat iyonlarının varlığının titanyum oksit hidratın uranyumun tutma mekanizmasına olan etkisi incelenmiştir. Lieser ve Thybusch pH ve karbonat iyonu derişimlerini değıştirerek, uranilin farklı kompleks yapılarının oluşturmasına olan etkilerini incelemişler ve bu çalışma sonunda, pH 5 ve titanyum oksit hidratın, karbonat iyonları varlığındaki izoelektrik noktası arasında iki farklı adsorpsiyon davranışı göstermiştir [42].

3.2. Biyopolimerler

Biyolojik adsorbanlar evre kirliliğine neden olan radyoaktif atıkların uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanılmaktadır [44]. Nişasta bazlı hidrojeller [45], DNA nükleik asidi aşılanmiş reçineler [46], kitosan reçineler [47], tek hücreli siyano bakterileri [53], bitki atıkları gibi biyolojik adsorbanlar uranyumun deniz suyundan kazanılmasında denenmiş bazı adsorbanlardır. Biyopolimerlerin en büyük avantajı yenilenebilir ve evre dostu olmalarıdır [27]. Deniz suyu ortamı yaratılarak yapılan çalışmalarda deniz suyundan uranyumun adsorpsiyonunda biyolojik adsorbanların uranil iyonlarını adsorpladığı görülmüştür [46,48]. Çizelge 3.2'de bazı biyolojik adsorbanların uranyum tutma kapasiteleri gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Biyolojik adsorbanların deniz suyundan uranyum tutma kapasiteleri

| Deniz suyundan uranyumun adsorpsiyonunda kullanılan biyolojik adsorbanları | | | | |
|--|--|--------|-------------|------|
| Adsorban | Adsorpsiyon kapasitesi mg-U/ g ads. (zaman/gün) | T (°C) | K_d (L/g) | Ref. |
| Çapraz bağlı polivinil alkol üzerine gömülü tannin | 2.5 (0.92) | 30 | 757.6 | 53 |
| Çapraz bağlı poli 2-vinil-4,6-diamino-s-triazin üzerine gömülü tannin | 0.55 (1) | RT | 166.7 | 54 |
| Biyokütle (<i>R. arrhizus</i>) | 0.0022–0.0064 (1–7) | – | 0.7–1.9 | 55 |

K_d: Dağılım katsayısı

Kim ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada DNA nükleik asidi aşılınmış aminopolistirenin, bikarbonat iyonu varlığında uranil katyonuna karşı pH 8'de oldukça seçici olduğu görülmüştür [45]. Tsurata tarafından deniz suyu ortamı yaratılarak yapılan bir çalışmada, *Lactobacillus* hücrelerinin uranyum tutma kapasitesinin oldukça yüksek olduğu (2.2 μ mol U/g kuru mikrobik hücre) görülmüştür [52]. *Lactobacillus* hücreleri uranyum madenlerinde bulunan birçok mikrobik hücreye göre çok daha fazla uranyum tutma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

Deniz suyu ortamı yaratılarak yapılan çalışmalarda biyolojik adsorbanların uranyumun kazanılmasında uygun olduğu görülmüştür. Ancak gerçek deniz suyu kullanıldığında düşük adsorpsiyon kapasitesi gösterdikleri, deniz suyu ile temas ettiğinde deniz suyu koşullarından (pH, sıcaklık, biyolojik kirlilik) oldukça etkilendikleri [22] ve mikroorganizmaları bir arada tutma zorluğunun yaşandığı görülmüştür [24,53].

3.3. Karbon-Bazlı Gözenekli Adsorbanlar

Son zamanlarda karbon-bazlı gözenekli adsorbanlar geniş yüzey alanı, gözenek hacmi, ayarlanabilir gözenek yapısı gibi fiziksel özellikleri açısından dikkat çekmektedir. Karbon-bazlı adsorbanlar yüksek kimyasal kararlılık, ayarlanabilir boyut büyüklüğü, işlevsellik ve geniş yüzey alanları gibi özelliklere sahiptirler [54]. Diğer bir taraftan silikatların karbon-bazlı adsorbanlara kıyasla dezavantajı; pH 8'in üstünde kararsız olup, deniz suyunun pH'ında çözünme eğilimlerinin olması, zeolitlerin ise

küçük gözenek boyutları nedeniyle (≈ 0.4 nm) difüzyonun zor olmasıdır [55]. Karbon-bazlı adsorbanlar oksim [56], benzoiltiyöüre [57], diarilazobisfenol [58], karboksimetillenmiş polietilenimin [59] gibi fonksiyonel gruplar ile modifiye edilerek yüzey kimyaları değiştirilip uranyuma karşı ilgileri arttırılmaya çalışılmıştır. Karbon-bazlı adsorbanlar, gözenekli yapıları ve geniş yüzey alanları sayesinde uranil iyonları için yüksek bağlanma bölgeleri içermektedirler. Çizelge 3.3'de bazı gözenekli karbon malzemelerin fiziksel özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Bazı gözenekli karbon malzemelerin fiziksel özellikleri

| Adsorban | Gözenek boyutu (nm) | Gözenek hacmi (cm^3/g) | BET |
|------------------------------|---------------------|--|---------------------------------------|
| | | | Yüzey alanı (m^2/g) |
| Aktif karbon elyaf | 15.1 | 0.58 | 1536 |
| Çokduvarlı karbon nanotüp | 3.6 | – | 197 |
| Aktifleştirilmiş karbon | 55.9 | 0.02 | 464 |
| Nanogözenekli karbon (CMK-3) | ~ 4 | 1.2 | 1546 |
| Mezogözenekli karbon (CMK-5) | 8.3 | 0.78 | 992 |

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda genellikle mezo gözenekli karbon, aktif karbon, karbon nanotüp, karbon siyahı gibi yapılar uranyumun deniz suyundan kazanılması çalışmalarında kullanılmaktadır. Farklı aşılama teknikleri kullanılarak karbon-bazlı adsorbanların farklı metallere karşı seçicilik özellikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Mezo gözenekli karbon-bazlı yapıların oksim ile modifiye edilmesi sonucunda diğer metallere kıyasla uranil iyonuna karşı daha seçici olduğu gözlenmiştir [56]. Benzoiltiyöüre aşılınmış aktif karbonun uranyuma karşı yüksek seçicilik gösterdiği görülmüştür [57].

Tian ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada yüzeyine 4-asetaminofenon oksim aşılınmış karbon yapısının uranil iyonlarına karşı seçiciliği arttırılmaya çalışılmıştır. Elde edilen modifiye karbon yapısında uranil iyonlarının oksim gruplarına bağlandığı belirtilmiştir. 25-300 mg/L (ppm) uranyum derişimlerdeki ve farklı iyonik şiddetlerdeki

(1 M'a kadar NaCl derişimlerinde) çözeltilerde kesikli adsorpsiyon çalışmaları yapılarak modifiye karbonun uranyum tutma kapasitesi incelenmiştir. 1 M'lık NaCl çözeltilisinde karbonun adsorpsiyon kapasitesi 45 mg-U/g kuru adsorban olarak bulunmuştur [56].

Nano gözenekli karbon malzemelerin sahip oldukları geniş yüzey alanları sayesinde içerdikleri yüksek ligand yoğunluğu ile deniz suyundan uranyumun kazanılmasında yüksek kapasiteye sahip adsorbanlar olarak ileride kullanılabilereği öne sürölmektedir. Ayrıca polimerik adsorbanlar ile karıştırılan nanogözenekli karbonların deniz suyu ortamında (pH 8, düşük uranyum konsantrasyonu, yüksek iyonik şiddet koşullarında) adsorpsiyon kapasitelerinin arttırılabileceği düşünölmektedir.

3.4. Sentetik Polimerler

Sentetik polimerler uranyumun denizden kazanılmasında adsorbanlar içerisinde en ilgi çekenlerdir çünkü;

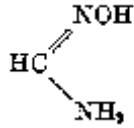
- 1) uranyum tutma kapasitesinin ve seçiciliğinin arttırılabilmesi için polimerin yan zincirlerine fonksiyonel grupların eklenebilmesi,
- 2) sağlam ve esnek polimerlerin adsorban olarak seçilebilmesi,
- 3) farklı şekillerde olabilen bu adsorbanların yüksek miktarlarda üretilebilmesi [12],
- 4) yoğunluğunun deniz suyu ile aynı ya da yakın olabilmesi sayesinde denize kolayca yayılabilmesi gibi özelliklere sahiptirler [12].

Süspansiyon polimerizasyonu veya radyasyonla başlatılan aşı polimerizasyonu (RBAP) gibi yöntemlerle sentezlenen, farklı fonksiyonel gruplar bulunduran polimerik matriksler deniz suyundan uranyumun kazanılmasında kullanılmaktadır. Radyasyonla başlatılan aşı polimerizasyonun çok yönlölüğü, amidoksim, sülfonik asit, fosforik asit, iminodiasetat, amin gibi çeşitli fonksiyonel grupların aşılmasını ve farklı şekillerde polimerik matrikslerin sentezlebilmesini mümkün kılmaktadır. Cho ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada sülfonik asit grupları RBAP ile polipropilen yüzeyine aşılanaan stiren monomerinin polimerleştirilmesi sonrasında sülfolama ile elde edilmiştir [60]. Uranyumun kazanılma performansının arttırılabilmesi için radyasyonla aşılama işleminin doz, zaman, sıcaklık, kimyasal bileşim gibi faktörler değıştirilerek optimize edilmesi gerekmektedir [61].

Özellikle amidoksim grubu içeren adsorbanlar, deniz suyundaki uranyl iyonlarına gösterdikleri yüksek ilgi ve kuvvetli şelat oluşturabilmeleri nedeniyle dikkat çekmektedirler. Schenk ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada poli(akrilamidoksim)'in 200 farklı adsorban içerisinde uranyumun deniz suyundan kazanılmasında en etkin olan adsorban olduğu belirtilmiştir [9]. Diğer bir taraftan, amidoksim bazlı adsorbanların 80°C'ye kadar, alkali çözeltiler içerisinde kararlı olduğu bulunmuştur [62].

4. AMİDOKSİM BAZLI ADSORBANLAR

Amidoksim yapısı (Şekil 4.1) ilk kez 1884 yılında Tiemann tarafından tanımlanmıştır ve yine ilk olarak Tiemann tarafından 'amidoksim' terimi kullanmıştır [63]. Aslında 1873 yılında Lossen ve Schifferdecker hidrojenliyanür hidroksilamin ile ilk defa amidoksim bileşiğini sentezlemiş fakat bileşiği 'isoretin' olarak adlandırmışlardır [64]. Fransız literatüründe ise karşılık geldiği amit kelimesinin sonuna 'oksim' eki eklenerek kullanılmıştır. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliğinin (IUPAC) "Organik Kimya İsimlendirmesi'nin" (Nomenclature of Organic Chemistry) 32. kuralına göre ise amidoksim terimi karşılık geldiği hidrokarbona eklenerek ya da 'karbonamidoksim' ile bitirilerek kullanılmalıdır.



Şekil 4.1. Amidoksim yapısı

Amidoksim yapısı bulunduğundan sonra bilim insanları amidoksim yapısının metal iyonlarına karşı gösterdiği kimyasal ilgisini keşfetmiş ve mekanizmasını açıklamak için birçok çalışma yürütmüştür. Amidoksim ve metal iyonları kullanılarak yapılan ilk çalışmalardan birinde; 1884 yılında demir iyonu ile amidoksim yapısının kompleks oluşturması sonucu kırmızı rengin oluşumu Krug tarafından tespit edilmiştir [65]. Dubsky ve Trtilek 1993 yılında bakır ve nikel iyonlarının amidoksim grubu ile oluşturduğu kompleks yapıları elde etmişlerdir. 1950 yılında da Kuras ve Ruzicka hidroksiizobutyramidoksimin civa (I) iyonunun tespit edilmesinde kullanılabileceğini önermişlerdir [66]. Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar, amidoksim grubu içeren yapıların Cu^{2+} , Au^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} gibi farklı metal iyonları ve özellikle UO_2^{2+} ve VO_2^+ iyonları ile kompleks oluşturabildiğini göstermiştir.

Amidoksim yapısının metal iyonları ile kuvvetli kompleksler oluşturduğunun keşfedilmesi üzerine amidoksim grubu içeren sentetik polimerler yaygın olarak sentezlenmeye ve ağır metallerin sulu sistemlerden ve deniz suyundan

uzaklaştırılmasında veya kazanılmasında kullanılmaya başlanmıştır. Literatürde doğal amidoksim polimerlerin ve sentetik amidoksim polimerlerin bu amaçla kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır. Ancak sentetik amidoksim polimerler, doğal amidoksim polimerlere kıyasla mikroorganizmaların saldırılarına karşı dayanıklı olmaları ve polimerizasyon reaksiyonunda fonksiyonel gruplar eklenerek farklı özellikler kazandırılabilmesi nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir.

Sentetik amidoksim bazlı polimerik adsorbanlar genellikle polistiren, poliakrilat, polietilen gibi polimerlere farklı yöntemlerle (kimyasal, iyonlaştırıcı radyasyon ile) eklenen nitril gruplarının hidroksilamin çözeltisi ile muamele edilmesiyle elde edilmektedir.

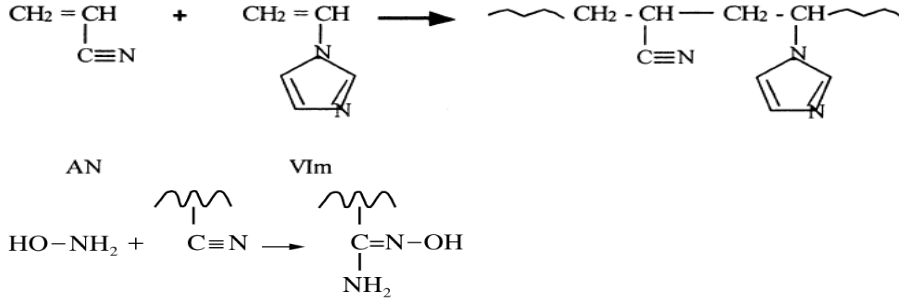
4.1. Farklı Formlardaki Adsorbanların Sentezi

Amidoksim bazlı polimerlerin sentezlenmesinde iyonlaştırıcı radyasyon sıklıkla kullanılmaktadır. ⁶⁰Co gama kaynağı ve elektron hızlandırıcıları bu amaçla kullanılan bazı iyonlaştırıcı radyasyon kaynaklarıdır. İyonlaştırıcı radyasyonla hidrojel, elyaf, dokumasız kumaş, içi boş elyaf veya membran formlarında amidoksim şelatlayıcı fonksiyonel grubu içeren adsorbanlar, polimerik yüzeye aşılama veya fonksiyonel monomerlerin polimerleştirilmesiyle sentezlenmektedir.

4.1.1. Hidrojeller

Amidoksimlenmiş hidrojeller sıklıkla iyonlaştırıcı radyasyon kullanarak hazırlanmaktadır. Şahiner ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, farklı mol oranlarında N-vinil piroldon ve akrilonitril monomerleri içeren çözeltiler gama ışınları ile ışınlanarak elde edilen poli(akrilonitril-vinil piroldon) hidrojelleri farklı sıcaklıklarda, hidroksil amin (NH₂OH) çözeltileri (metanol-su karışımında) ile modifiye edilerek nitril grupları amidoksim gruplarına dönüştürülerek amidoksimlenmiş hidrojeller hazırlanmıştır [67].

Pekel ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada da akrilonitril (AN) /vinil imidazol (VIm) hidrojelleri akrilonitril ve N-vinil imidazol monomerleri içeren çözeltilerin gama ışınları ile ışınlanmasıyla sentezlenmiştir. Nitril gruplarının amidoksim gruplarına dönüştürülmesi 50°C'de hidroksilamin hidroklorür çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2). Amidoksimasyon sonrasında hidrojellerin şişme oranının %54'den %220'ye arttığı görülmüştür [68].



Şekil 4.2. Poli(AN-VIm) hidrojenlerinin amidoksimasyon reaksiyonu [68]

4.1.2. Elyaf lar

Amidoksim grubu içeren elyaf formundaki adsorbanlar üstün adsorpsiyon karakteristiği sergilemektedirler. Özellikle hızlı adsorpsiyon kinetiğine sahip olmaları ve kolay elde edilebilmeleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Radyasyonla başlatılan aş polimerizasyonu tekniği polimerik elyafların modifiye edilerek yeni özellikler kazandırılmasında kullanılan önemli bir yöntemdir. Aşılama koşulları değiştirilerek farklı türde amidoksim elyaf adsorbanlar hazırlanmaktadır. Hazırlanan adsorbanlar özellikle deniz suyundan uranyumun kazanılması çalışmalarında kullanılmak üzere geliştirilmektedir.

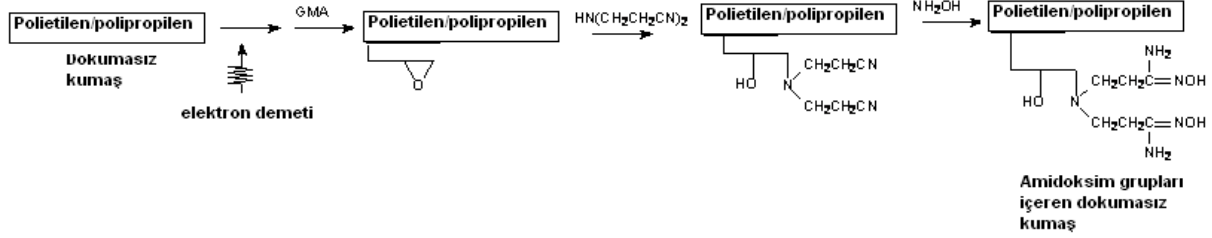
4.1.3. Dokumasız Kumaş lar

Dokumasız kumaş lar yüksek akış hızında ve düşük basınç uygulamalarında kullanılabilmesi ve nispeten ekonomik üretim şartlarına sahip olmaları gibi avantajlara sahiptirler.

Dokumasız kumaş ların ilk uygulamalarından biri Japonya'nın Aomori bölgesinde yapılmıştır. Amidoksim grubu içeren dokumasız kumaş lar denize daldırılmak suretiyle uranyumun adsorplanması sağlanmıştır [22].

Kavaklı ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada amidoksim grupları içeren dokumasız kumaş adsorbanlar, polipropilen kaplı polietilen dokumasız kumaş lara iyonlaştırıcı radyasyonla glisidilmetakrilat (GMA) aşılandıktan sonra GMA gruplarının 3,3'-iminodipropionitril ile kimyasal olarak modifiye edilmesinden sonra su-metanol çözeltisi içerisindeki %6'luk NH₂OH çözeltisi (metanol-su karışımında) ile modifiye

edilerek nitril gruplarının amidoksim gruplarına dönüştürülmesiyle hazırlanmıştır (Şekil 4.3) [69].

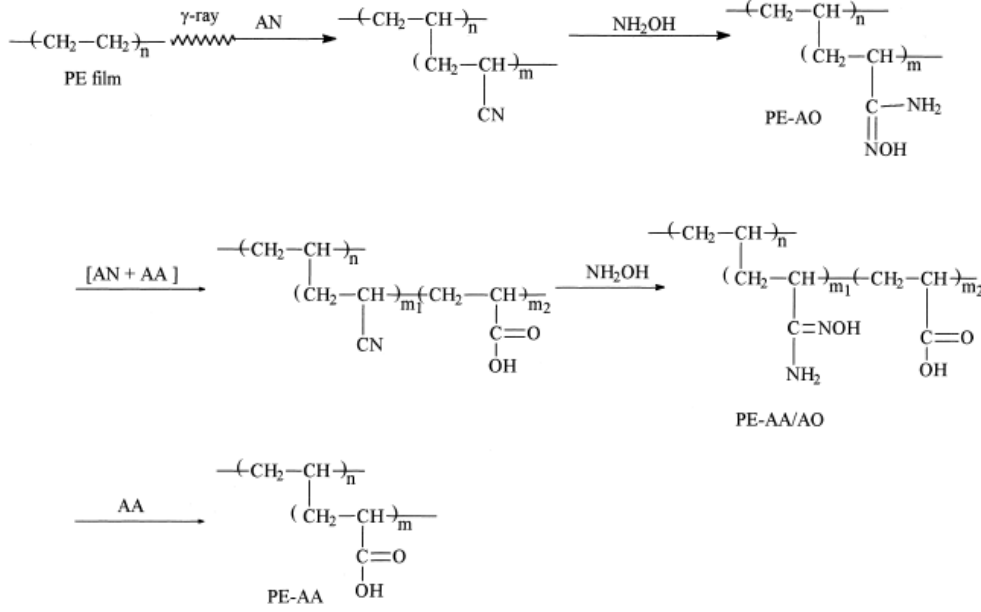


Şekil 4.3. Polimerik kumaş adsorbanların hazırlanışının şematik gösterimi [69]

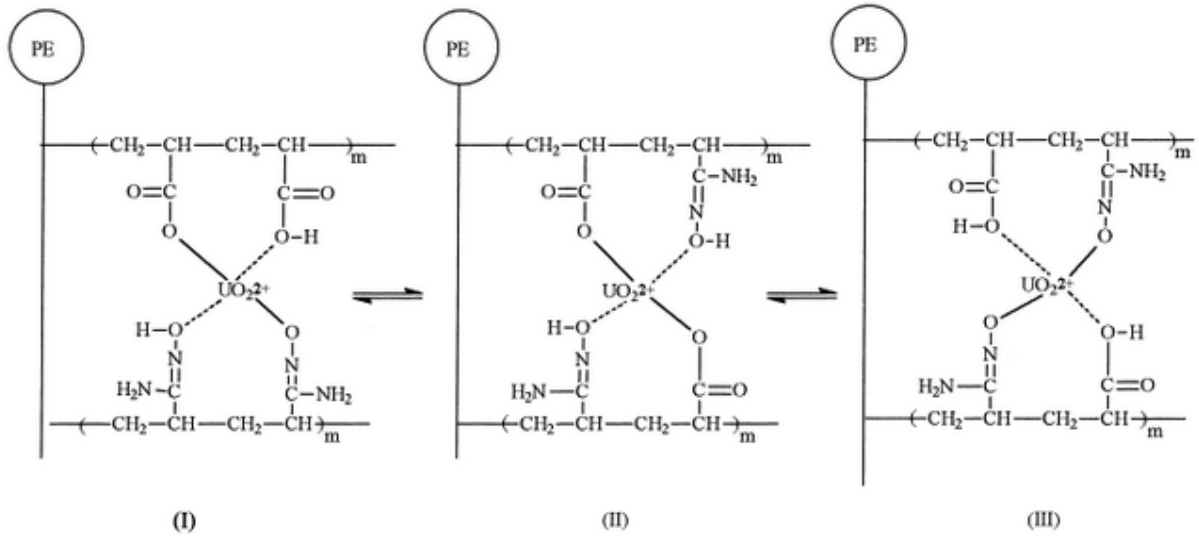
4.1.4. Membran

Amidoksim bazlı sentetik polimerlerin diğer bir yaygın fiziksel formu da membran yapısında olanlardır.

Choi ve Nho iyonlaştırıcı radyasyon ile akrilik asit (AA), akrilonitril (AN) ve AA/AN karışımları polietilen filmler üzerine aşılamıştır [70]. AN ve AA/AN aşılanmış polietilen filmleri NH₂OH çözeltisine daldırılarak nitril (-CN) grupları amidoksim gruplarına dönüştürülmüştür (Şekil 4.4). AO, AA/AO ve AA grupları bulunduran polietilen filmlerin su tutma kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Su tutma kapasitesinin karboksilik asit> karboksil/amidoksim>amidoksim şeklinde değiştiği bulunmuştur. Ayrıca çalışmada farklı yüzdelerde AO/AA bulunduran PE adsorbanları hazırlanmıştır ve PE-AO/AA adsorbanların, amidoksim gruplarının yüzdesi arttıkça UO₂²⁺ iyonu adsorpsiyonu miktarının arttığı görülmüştür. PE-AO ve PE-AA adsorbanlarının UO₂²⁺ iyonu ile oluşturduğu kompleks yapısı Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. AO, AO/AA ve AA aşılansmış PE adsorban filmlerin hazırlanması [70]

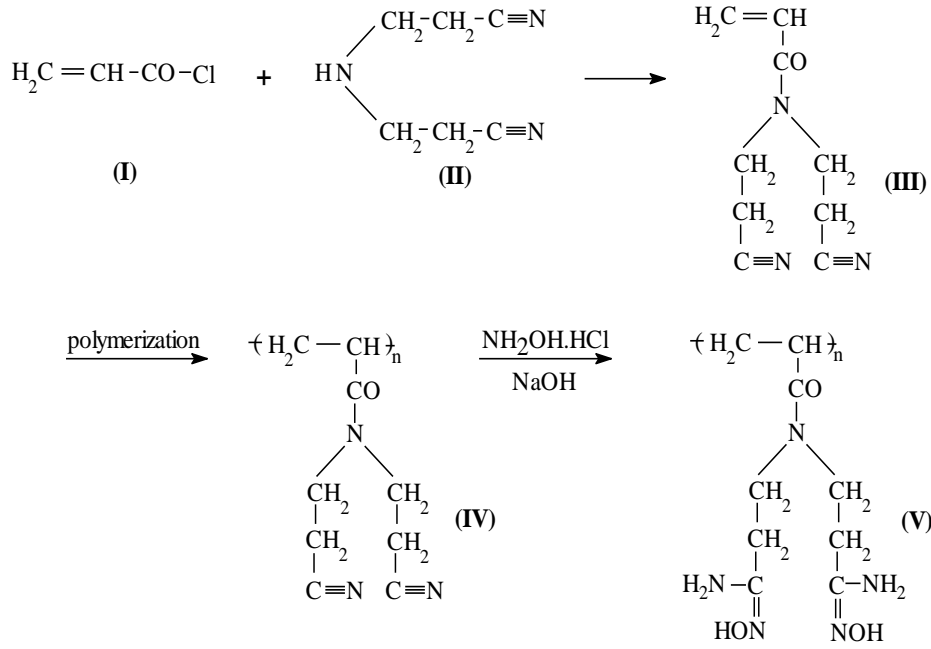


Şekil 4.5. PE-AO, PE-AA ve PE-AA/AO adsorban filmlerinin UO_2^{2+} iyonu ile oluşturduğu kompleks yapısı [70]

4.1.5. Toz

Kavaklı ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada uranyum iyonu tutma kapasitesini arttırmak için amidoksimlenmiş yeni bir polimer olan poli(N,N-dipropionitril akrilamit) sentezlenmiştir. N,N-dipropionitril akrilamit monomeri 3,3'-iminodipropionitril ve akriloil

klorürün reaksiyonu ile elde edildikten sonra 70°C'de, AIBN termal başlatıcısı kullanılarak etanol çözeltisi içerisinde sentezlenmiştir. Elde edilen poli(N,N-dipropionitril akrilamit) NH₂OH ile muamele edilerek amidoksimlenmiştir (Şekil 4.5). 10 saatlik reaksiyon sonucunda –CN gruplarının %99'ünün amidoksim grubuna dönüştüğü bulunmuştur [11].



Şekil 4.6. Amidoksimlenmiş poli(N,N-dipropionitril akrilamit)'in sentezlenmesi [11]

Özeroğlu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise sulu sistem içerisinde uranyum iyonu adsorpsiyonu için akrilik asit grupları içeren çapraz bağlı poliester reçineler sentezlenmiştir [71]. Çalışmada pH ve sıcaklığın uranyum adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın 293 K'den 323 K'e artırılması sonucu adsorpsiyonun 80.9 mg U(VI)/g kopolimer'den 116.87 mg U(VI)/g kopolimer'e yükseldiğini ve bu durumun sıcaklık ile birlikte U(VI) iyonun polimer matrisi içerisine difüzyonunun artması veya karboksil gruplarının daha fazla iyonlaşmasından kaynaklanabileceği şeklinde açıklanmıştır. pH 0.6 ve 3.2 arasında U(VI) adsorpsiyonunun arttığı ve yüksek pH değerlerinde adsorpsiyonun azaldığı açıklanmıştır.

4.1.6. Küreler

Amidoksim bazlı polimerik küreler genellikle, nitril (-CN) grubu içeren polimerik küreler sentezlendikten sonra kürelerin hidroksilamin çözeltisi ile muamele edilerek -CN gruplarının amidoksim'e dönüştürülmesiyle elde edilmektedir.

Amidoksim grupları içeren polimerik küreler ilk olarak Egawa ve Harada tarafından sentezlenmiştir [7]. Amidoksim grubu içeren makroağ yapıda şelatlayıcı reçineleri akrilonitril-divinilbenzen kopolimerik kürelerin hidroksil amin ile muamelesi sonucunda elde edilmiştir. Egawa ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada akrilonitril-divinilbenzen ve etilenglikol dimetakrilat kopolimerik kürelerin, toluen çözeltisi içerisinde farklı çapraz bağlanma yoğunluklarına sahip çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak, süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Etilenglikol dimetakrilat, dimetilenglikol dimetakrilat, trietilenglikol dimetakrilat, tetraetilenglikol dimetakrilat ve nanoetilenglikol dimetakrilat çapraz bağlayıcı ajanları kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı ajanın gözenek yapısına, iyon değiştirme kapasitesine, şişme oranına ve deniz suyundaki uranyum (VI) iyonunu tutma kapasitesine etkisi incelenmiştir. Çalışmada amidoksim grupları miktarının artan çapraz bağlanma derecesiyle azaldığı fakat çapraz bağlayıcı ajanın türünden etkilenmediği belirtilmiştir [72].

Çaykara ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, süspansiyon polimerizasyonu ile poli(izobütil metakrilat) (PİBMA) mikro küreler sentezlenmiştir. Bu kürelere iyonlaştırıcı radyasyon vasıtası ile GMA aşılansmıştır. GMA aşılansmış PİBMA küreler daha sonra iminodiasetonitril ile modifiye edilmiş ve nitril grupları % 6'lık hidroksilamin ile amidoksim yapılarına dönüştürülmüştür [73].

Küre şeklindeki adsorbanlar kullanıma uygun hale getirilebilmeleri ve deniz suyu ile etkin olarak temas edebilmeleri için paketlenerek kullanılmaktadırlar [22] .

5. AMİDOKSİM BAZLI POLİMERLERİN UYGULAMALARI

5.1. Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasında Kullanılması

Redoks polimerizasyonu ile elde edilmiş divinil benzen ile çapraz bağlanmış akrilonitril kopolimeri, amidoksimasyon sonrasında sulu çözeltilerden Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon kapasitesini hesaplamada kullanılmıştır. Buna göre pH 2-8 aralığında $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ti}^{4+} > \text{V}^{5+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ bulunmuştur [10].

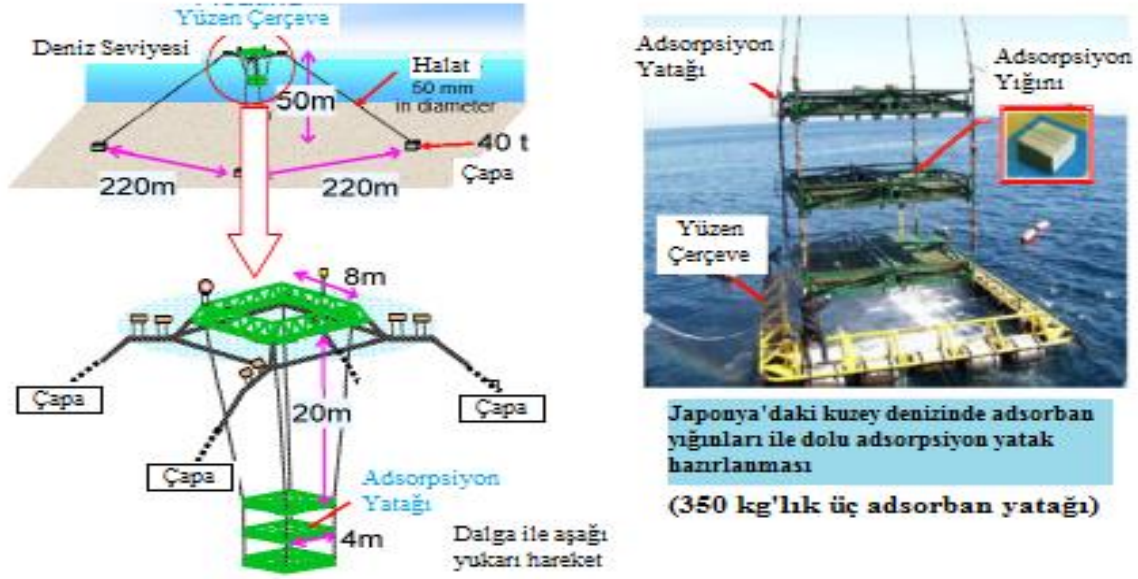
5.2. Uranil İyonu Kazanımında Kullanılması

5.2.1. Deniz Uygulamaları

Amidoksim bazlı elyaflar, deniz uygulamalarında, Japonya'da uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Şimdiye kadar iki tip deniz uygulaması gerçekleştirilmiştir: (1) amidoksim adsorban dokumasız kumaşlar kullanarak uranyum toplanması, (2) örgü toplama sistemi ile amidoksim adsorbanları kullanılarak uranyum toplanmasıdır [12,29].

5.2.1.1. Dokumasız Kumaşlarla Toplama Sistemi

Bu toplama sistemi yüzen bir çerçeve ve içerisine yerleştirilmiş adsorpsiyon yataklarından oluşmaktadır ve halatlara bağlı çapalarla deniz zeminine sabitlenmektedir.



Şekil 5.1. Dokumasız kumaş esaslı adsorban kullanarak denizden uranyum toplanması [12]

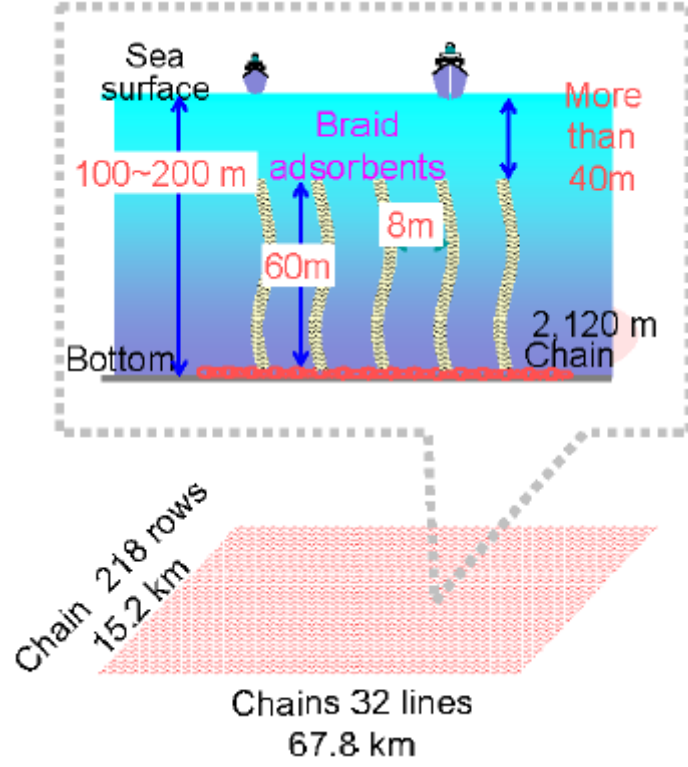
Bu tür adsorbanlar kullanılarak denizden uranyum toplama işlemi 1999-2001 yılları arasında Pasifik Okyanusu'nda 7 km açıkta, Japonya'da Aomori kentinde yapılmıştır. Toplanan ortalama uranyum miktarı 30 gün için 0.5 g-U/ kg-ad olarak belirtilmiştir. Elüsyon sonucu elde edilen uranyum, 240 gün boyunca adsorbanın daldırılması sonucu yaklaşık 1 kg'a ulaşmıştır [22].

Adsorpsiyon miktarında görülen farklılıklar deniz suyu sıcaklığı, adsorpsiyon kafesinin dalgalara ve gel-gitlere maruz kalması ve elüsyon performansından kaynaklanmaktadır. Deniz suyu sıcaklığının artması uranyumun adsorbanlara kimyasal adsorpsiyonunu artırmaktadır [29].

Bu tür toplama düzenekleriyle ilgili en önemli problemlerden biri adsorban tabakalar üzerinde mikroorganizma, alg ve deniz canlılarının toplanmasıdır. Diğer bir dezavantaj ise maliyettir. Bu maliyet yüzen çerçeve ve adsorpsiyon yatakları çıkarılarak ancak % 40 düşürülebilmektedir [12].

5.2.1.2. Örgü Toplama Sistemi

Örgü toplama sistemlerinin geliştirilme nedeni toplama verimini arttırmak dolayısıyla maliyeti düşürmektir. İlk olarak Japonya'nın Okinawa bölgesinde uygulanmıştır.



Şekil 5.2. Örgü toplama sisteminin şematik gösterimi

Örgü şeklindeki adsorbanlar denize atıldıktan sonra, tabanından itibaren asılı vaziyette durmaktadırlar. Adsorbanlar toplanacağı zaman tabandaki çapadan kesilerek ayrılır ve deniz yüzeyinden toplanır.

Okinawa bölgesindeki uygulamalar sonucu örgü toplama sisteminin 30 gün sonunda 1.5 g-U/kg-ad adsorpsiyon değerine ulaşmaktadır. Bu değer diğer toplama sisteminden elde edilen değerlerin iki katına eşittir ve bunun sebebinin deniz suyu ile daha iyi temasın olması söylenebilir [12].

6. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON MEKANİZMASI

6.1. Adsorpsiyon Teorisi

Bir katının yada sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı adsorpsiyon olarak tanımlanır. Adsorpsiyon, maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir [74]. Moleküllerin yüzeyine transfer olduğu maddeye adsorban, yüzeye transfer olup biriken maddeye ise adsorplanan denir. Adsorpsiyon dayandığı kuvvetlere bağlı olarak kimyasal, fiziksel ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere üçe ayrılır. Çizelge 6.1’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 6.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılması

| Özellik | Fiziksel Adsorpsiyon | Kimyasal adsorpsiyon |
|----------------------------------|--|--|
| Sıcaklık | Düşük sıcaklıklarda | Genellikle yüksek sıcaklıklarda |
| Adsorplayan-adsorplanan ilişkisi | Herhangi bir adsorplayan -adsorplanan ikilisi arasında yürüyebilir. Olay ikilinin türüne bağlı değildir. | Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerekir. |
| Etkin kuvvetler | Van der Waals | Kimyasal bağ |
| Adsorpsiyon ısısı | Düşük | Yüksek |
| Tersinirlik | Tersinir | Tersinmez |
| Desorpsiyon | Kolay | Güç |
| Yüzeyin örtülmesi | Tek ya da çok tabakalı | Tek tabakalı |

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan ve adsorban molekülleri arasında olan Van der Waals kuvvetleri etkindir. İki molekül arasında elektron transferi gerçekleşmez. Fiziksel adsorpsiyonun tersinir olmasından dolayı desorpsiyon mümkün olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilmekle beraber adsorplanan molekülleri tüm adsorban yüzeyinde hareketli durumda olabilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan ve adsorban molekülleri arasındaki etkileşim elektron alışverişi ile gerçekleşir. Adsorplanan ve adsorban birbirlerine daha kuvvetli bağlarla bağlıdır bu nedenle kimyasal ortamı gerektiği gibi değiştirmedikçe desorpsiyon gerçekleşmez. Adsorplanan, adsorban yüzeyinde tek noktada kimyasal olarak bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan enerji verilmesi gerekmektedir [74].

Değişim adsorpsiyonu, adsorplanan ile yüzey arasındaki elektriksel etkileşimlerle gerçekleşir. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilebilir. Adsorpsiyonda, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon türlerine rağmen bir adsorpsiyonu tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Adsorbanlar gözenekli materyallerdir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak 'gözenek' adı verilir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara da makrogözenek adlandırılır.

6.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

a) Adsorbanın yüzey alanı; adsorpsiyonda adsorbanın yüzey alanının büyük olması adsorplanan madde ile temasın daha fazla olmasını sağlayarak adsorpsiyonun artmasına neden olur.

b) Adsorbanın gözenek büyüklüğü; adsorbanın gözenek büyüklüğünün artması adsorplanan maddenin gözeneklere tutunabileceği bölgeyi arttıracığından adsorpsiyonun gerçekleşme olasılığını artırarak adsorpsiyonun artmasına neden olur.

c) Adsorplanan maddenin çözünürlüğü; bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu çözünürlüğü arttıkça azalır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorplanan maddeyi çözeltilen ayırmak o kadar zorlaşacaktır (Lundelius kuralı) bu durumda da adsorpsiyon daha düşük olur.

d) Adsorplanan maddenin molekül büyüklüğü; adsorpsiyon miktarı adsorplanan maddenin adsorban içine difüzlenmesi ile ilişkilidir. Adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçük olduğunda adsorbanın içine difüzlenmesi daha hızlı gerçekleşir. Molekül büyüklüğü arttıkça adsorplanan maddenin gözeneklere adsorpsiyonu daha zor gerçekleşir ve bu nedenle adsorpsiyon düşer.

e) Adsorplanan maddenin iyon yükü; adsorpsiyon miktarı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer adsorban yüzeyi ile adsorplanacak maddenin yüzeyi birbiri ile aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iterler. Bu da adsorplanan maddenin, adsorban üzerine bağlanmasını dolayısıyla da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözültiden adsorpsiyonundan bahsediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalıyor demektir.

f) Çözeltinin pH değeri; adsorbanın yüzeyi, bulunduğu ortamın asidik yada bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar bulundurmaktadır. Çözelti fazında bulunan adsorplanan madde, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon daha hızlı olur. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplama yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunuyorsa, bu iyonlar adsorplanacak maddenin iyonları ile adsorban yüzeyine bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorplanan maddenin dışındaki iyonlarla kaplanma olasılığının bulunmasından adsorpsiyonun düşmesine neden olur. Dolayısıyla adsorpsiyon nötral duruma göre daha az olacaktır.

g) Ortamın sıcaklığı; adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik ise, durum tam tersi olarak gerçekleşir yani adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artar.

h) Çözelti karışımları; çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözültideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorpsiyon rekabetidir.

İ) Yüzey gerilim; adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle (faz sınırları da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimini azaltabildiğimiz ölçüde bahsedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey gerilimini azaltmakla yüzeyi bir nevi genişletmiş oluruz. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır.

j) Adsorbanın diğer özellikleri; adsorplanın hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilen bir madde (hidrofilik), suda daha az çözünen diğer bir maddeye (hidrofobik) göre daha az adsorbe olacaktır. Polar adsorbanlar hidrofilitirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorbanlar ise genelde hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorbanlar, polimer adsorbanlar ve silika sayılabilir.

k) Basınç; gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır.

6.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge konsantrasyonu arasındaki bağlantıya adsorpsiyon izotermi denir.

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzer ve çözeltide kalan çözünen derişimi ile yüzeye adsorplanan çözünen derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşınca kadar devam eder. Adsorplanan gaz ise konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmı basınç olarak gösterilmektedir. Adsorplanan çözelti ise konsantrasyon kütle birimleri olarak ifade edilmektedir. Kurulan adsorpsiyon dengesini matematiksel olarak tanımlamak için adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmaktadır.

6.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinde her bir noktasının bir molekül adsorplayacağını ve bu nedenle oluşan tabakanın bir molekül kalınlığında olacağını söyler, yani adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu varsayar. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorban miktarının artışı ile doğrusal olarak artış gösterir. Denge halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzey tek tabakayla kaplanmış olur. Denge durumuna ulaşıldığında yüzeydeki her bir bölgenin kaplanmış olması nedeniyle adsorplanan miktar sabitlenir. Langmuir ifadesi Eşitlik 6.1'de verilmiştir.

$$C_e / q_e = (1/Q^0 b) + (1/Q^0) C_e \quad (6.1.)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

b : Adsorplanan adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g)

Q^0 : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe geçirildiğinde oluşan doğrunun eğimi Q^0 sabitini, kesim noktası da b sabitini verir. Tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu açıklayamaz. Langmuir adsorpsiyonuna elverişliliğini bulmak için Eşitlik 6.2'den boyutsuz R_L (dağılıma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değer alması elverişlilik durumunun sağlandığını gösterir [75].

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (6.2.)$$

b : Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : Maddenin çözültideki başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

R_L değerleri ve izoterm tiplerine göre; $R_L > 1$ elverişli olmayan, $R_L < 1$ elverişli, $R_L = 1$ lineer, $R_L = 0$ tersinmez olarak değerlendirilir.

6.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermi ise heterojen yüzeylerdeki dengeyi tanımlar ve adsorplanan madde miktarının çözeltideki konsantrasyon ile artmasından dolayı da adsorpsiyonun tek tabakada gerçekleşmediğini kabul eder. Freundlich denklemi;

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (6.3.)$$

Eşitlik 6.3'deki Freundlich sabitlerinden; K_f (L/g) adsorban kapasitesi, n (birimsiz) ise, heterojenlik faktörüdür. K_f ve n sabitlerini bulmak için Eşitlik 6.3'ün logaritması alınır ve Eşitlik 6.4 ile lineer Freundlich izotermi elde edilir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6.4.)$$

Log q_e ile log C_e arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'yi ve y eksenini kestiği nokta ise log K_f 'yi verir. n değerinin 1'den küçük olması adsorpsiyonun Freundlich modeline uyduğunu gösterir [76].

6.4. Adsorban Tasarımı için Temel Hususlar

6.4.1. Polarlanabilirlik (α), Elektronik Yük (q) ve Van der Waals Yarıçapı (r)

Van der Waals etkileşimleri bakımından adsorplanan molekül ile adsorban yüzeyindeki atomların polarlanabilirlikleri önemlidir. Elektrostatik etkileşimler bakımından ise adsorplanan molekülünün yüzeyindeki atomların yükü ve van der Waals yarıçapı önemlidir.

Belli bir molekül için yüzey atomunun dağılım katsayısı aynı yüzey atomunun polarlanabilirliğinin artmasıyla birlikte artmaktadır. Polarlanabilirlik aynı gruptaki elementler için atom ağırlığı arttıkça artmaktadır, periyodik çizelgede aynı sıradaki elementler için ise atom ağırlığı arttıkça ve dış kabuk orbitalleri doldukça azalmaktadır. Bazı atomların polarlanabilirlikleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Temel durum atom ve iyonlarının polarlanabilirlikleri (α) (10^{-24} cm³) [77]

| Atom | α | Atom | α | Atom | α |
|------|----------|------|----------|------------------|----------|
| C | 1.76 | K | 43.4 | Co | 7.5 |
| N | 1.10 | Rb | 47.3 | Ni | 6.8 |
| O | 0.802 | Cs | 59.6 | | |
| F | 0.557 | Mg | 10.6 | Li ⁺ | 0.029 |
| S | 2.90 | Ca | 22.8 | Na ⁺ | 0.180 |
| Cl | 2.18 | Sr | 27.6 | K ⁺ | 0.840 |
| Br | 3.05 | Ba | 39.7 | Ca ²⁺ | 0.471 |
| I | 5.35 | Al | 6.8 | Sr ²⁺ | 0.863 |
| | | Si | 5.38 | Ba ²⁺ | 1.560 |
| Li | 24.3 | Fe | 8.4 | | |
| Na | 24.08 | | | | |

Çizelgeden görüldüğü üzere, alkali ve toprak alkali metallerin polarlanabilirlikleri oldukça fazladır. Bu sebepten bu elementler buldukları yüzeyde yüksek dağılım potansiyeline sebep olmaktadır. Bu elementler katyonları halinde bulduklarında, polarlanabilirlikleri keskin bir şekilde düşmektedir (Çizelge 4.2).

Elektrostatik etkileşimler açısından, yüzey atom veya iyonlarının, yükleri (q) ve van der Waals yarıçapı en önemli parametrelerdir. Ne var ki anyonlar normalde katyonlardan büyüktürler. Elektrostatik etkileşimlerin tamamı, etkileşen çiftlerin merkezleri arasındaki uzaklıkla (r) ters orantılıdır. Bu uzaklık iyonların van der Waals yarıçaplarının toplamına eşittir. Bu sebeple van der Waals yarıçapı bu denli önemlidir.

Sonuç olarak Van der Waals yarıçapı azaldıkça, adsorban ve adsorplanan arasındaki elektrostatik etkileşimler artmaktadır. Buna göre Van der Waals yarıçapı küçük ve yüzeydeki atom yoğunluğu fazla olan adsorbanlar, adsorpsiyon işlemlerinde daha verimli olmaktadır.

Bütün bunların dışında Pearson'un sert ve yumuşak asit ve baz sınıflandırması (HSAB) da uygun adsorban seçiminde önemli etkenlerdendir. Buna göre sert asitler sert bazlarla, yumuşak asitler ise yumuşak bazlarla etkileşme eğilimi gösterirler [85]. Bu sebeple amidoksim grubu içeren adsorbanların içerdiği oksijen atomu ve NH gruplarından ötürü sert baz gibi davranması, yüksek dağılım katsayısına sahip olması UO_2^{2+} iyonlarının da hem sert asit olarak davranması hem de anyonlara oranla düşük van der Waals yarıçapına sahip olması amidoksim içeren adsorbanları uranil iyonları adsorpsiyonuna seçimli kılmaktadır.

7. DENEYSEL TEKNİKLER

7.1. Kimyasallar

Poli(amidoksim-vinil alkol) P(AAO-VA) (Şekil 7.1.a) kopolimeri elde etmek için kullanılan poli(akrilonitril-vinil asetat) P(AN-VAc) (Şekil 7.1.b) kopolimerleri (%6.8 ve %4.57 PVAc oranlarında) Akriklik Kimya Sanayi A.Ş. (AKSA) firmasından toz halinde temin edilmiştir.

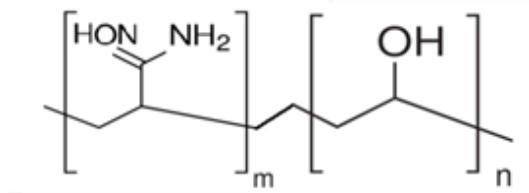
Nitril gruplarının amidoksim gruplarına dönüştürülmesinde kullanılan hidroksilamin hidroklorür ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) ($\geq\%98.0$) Fluka firmasından, hidroksilamin hidroklorür'ün yapısındaki hidroklorürün uzaklaştırılmasında ve asetat gruplarının vinil alkol gruplarına dönüştürülmesinde kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) ($\geq\%99.8$) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Hidroksilamin hidroklorür ve sodyum hidroksit'in çözünmesinde kullanılan metil alkol ($\geq\%99.9$) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

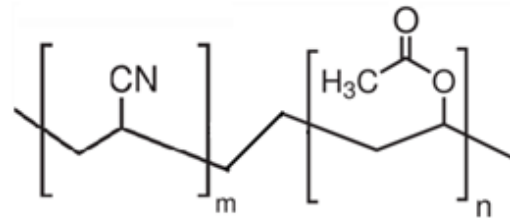
Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan uranil nitrat hekza hidrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) BDH firmasından temin edilmiştir. ICP-MS analizleri için hazırlanan çözeltilerde kullanılan nitrik asit (HNO_3) (% 69) Merck firmasından temin edilmiştir. ICP-MS kalibrasyonunda kullanılan uranyum standartları (%2 HNO_3 içerisinde, $1000\mu\text{g/ml}$) High Purity Standards firmasından temin edilmiştir.

Sentez ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan tüm çözeltiler deiyonize su (max. İletkenlik $0.05\ \mu\text{S}$) ile hazırlanmıştır.

a)



b)



Şekil 7.1. a) Poli (akrilamidoksim-vinil alkol), b) Poli (akrilonitril-vinil asetat) kopolimerlerin zincir yapıları

7.2. Poli(akrilonitril-vinil asetat) Kopolimerindeki Nitril Gruplarının Amidoksim Gruplarına Dönüştürülerek Poli(amidoksim-vinil asetat) Kopolimerinin Sentezlenmesi

1 g P(AN-VAc) kopolimerinin modifikasyonu için; P(AN-VAc) kopolimerindeki poli(akrilonitril) tekrarlayan birimlerinin mol oranıyla 1:3 olacak şekilde 0.054 mol hidroksilamin hidroklorür, 25 ml metanolde çözülmüştür. Mol oranı hidroksilamin hidroklorür ile 1:1 olacak şekilde 0.054 mol NaOH 15 ml metanolde çözülmüştür. NaOH çözeltisi damla damla hidroksilamin hidroklorür çözeltisine eklenerek NaCl'ün çökmesi sağlanmış ve çöken NaCl süzölmüştür. Sonrasında hidroksilamin çözeltisine hacimce 1:1 olacak şekilde deiyonize su eklenmiştir. Elde edilen çözeltinin pH'ının 7.30-7.70 arasında olduğu gözlenmiştir. Daha sonra hidroksilamin çözeltisi yuvarlak tabanlı ve üç ağızlı balon içerisindeki, 1 g P(AN-VAc) kopolimeri üzerine eklenmiştir. İçerisinde kopolimer ve hidroksilamin çözeltisi bulunan balon, bir ağzına geri soğutucu diğer ağzına ise mekanik karıştırıcı bağlanarak 70°C'deki su banyosuna yerleştirilmiştir. Modifikasyon 250 rpmde 1 saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen P(AAO-VAc) kopolimeri ortamdaki alandıktan sonra kopolimer üzerinde kalan hidroksilamin hidroklorürü uzaklaştırmak için önce metanol ile sonra deiyonize suyla iyice yıkanmıştır. Yıkandıktan sonra bir gün etüvde sonrasında bir gün vakum etüvünde 50°C'de kurutulmuştur.

7.3. Poli(amidoksim-vinil asetat) Kopolimerindeki Asetat Gruplarının Alkol Gruplarına Dönüştürülerek Poli(amidoksim-vinil alkol) Kopolimerinin Sentezlenmesi

1 g P(AAO-VAc) kopolimerinin modifikasyonu için; P(AAO-VAc) kopolimerindeki poli(vinilasetat) tekrarlayan birimlerinin mol oranıyla 1:5 olacak şekilde %40'lık NaOH sulu çözeltisi hazırlanmıştır. 1 g P(AAO-VAc) kopolimeri ağırlık:hacim oranı 1:10 olacak şekilde 10 ml metanol içerisine konmuştur. NaOH çözeltisi polimer çözeltisine eklendikten sonra 5 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen açık sarı renkteki P(AAO-VA) kopolimeri süzölüp suyla iyice yıkandıktan sonra bir gün vakum etüvünde 50°C'de kurutulmuştur.

7.4. Modifiye Edilmiş P(AAO-VA) Kopolimerinin Çapraz Bağlanması

P(AAO-VA) kopolimeri cam tüpün içerisinde katı halde 3 dakika azot gazı geçirildikten sonra Ortadoğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ), Kimya Bölümü'nde bulunan, 0.263 kGy/sa doz hızına sahip ⁶⁰Co gama kaynağı ile sırasıyla 1.3, 4.5, 12, 30, 59 kGy toplam doz miktarlarında ışınlanmıştır. Gama kaynağından çıkarılan örneklerin herbiri DMSO ile muamele edilmiştir. Jelleşen kısımların ayrılması için 14000 rpm hızında, 10 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Jel gözenekleri içinde bulunması olası, çözünen polimer DMSO ile tekrar tekrar yıkanarak alınmıştır. Yıkama işlemi, yıkama çözeltilerine çöktürücü olarak metanol eklenerek, çözeltide çözünen polimer kalmayana kadar devam etmiştir. Geriye kalan jel kısımları petri kaplarına alınarak önce çeker ocakta sonra vakum etüvünde toplam bir hafta bekletilerek sabit tartıma getirilmiştir. Işınlanan örneklerin jelleşme yüzdeleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Jelleşme} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (7.1.)$$

7.5. Karakterizasyon

7.5.1. FTIR Spektroskopisi

Akrilonitril grubunun amidoksime, vinil asetat grubunun ise vinil alkole dönüşümü Nicolet 520 model FTIR spektrometresi ile incelenmiştir. Örnekler DMSO'da çözüldükten sonra potasyum bromür (KBr) peletler üzerine damlatılıp ince film oluşturularak analizleri yapılmıştır. Hazırlanan örneklerin analizleri, 128 tarama sayısında ve 4 cm⁻¹ ayıricılıkla yapılmıştır.

7.5.2. NMR Spektroskopisi

AKSA'dan temin edilen P(AN-VAc) kopolimerindeki PVAc yüzdelerinin hesaplanması ve modifikasyonlardan sonra (akrilonitril-amidoksim, asetat-alkol) elde edilen kopolimerlerin (P(AAO-VAc), P(AAO-VA)) karakterizasyonu için NMR spektroskopisi kullanılmıştır.

P(AN-VAc), P(AAO-VAc) ve P(AAO-VA) örneklerinin NMR analizi 10 mg/0.5 ml d-DMSO olacak şekilde çözüldükten sonra 70 °C'de Bruker (300, 400 MHz) model NMR spektrometresi ile incelenmiştir.

7.5.3. X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Nitril gruplarının amidoksim gruplarına dönüşümü N (1s), vinil asetat gruplarının vinil alkole dönüşümü ise C (1s) spektrumlarındaki değişiklikler gözlenerek incelenmiştir. Örnekler pelet haline getirildikten sonra Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde (UNAM), Thermo K-Alfa monokromatörlü yüksek performans XPS spektrofotometresi ile analiz edilmiştir.

7.5.4. Elementel Analiz

Nitril gruplarının amidoksime ve asetat gruplarının vinil alkole dönüşümü elementel analiz yapılarak incelenmiştir. Analizlerde 2,5-(Bis(5-ter-butil-2-benzo-okzazol-2-il)tiyofen (BBOT) standardı kullanılmıştır. Katalizör olarak ise vanadyum penta oksit (V_2O_5) (1-1.5 mg örnek/8-10 mg V_2O_5) kullanılmıştır. Analizler UNAM'da Thermo Flash 2000 model cihazı ile yapılmıştır.

7.5.5. Termal Analizler

Örneklerin sıcaklıkla davranışları arasındaki ilişki Perkin Elmer Pyris model Termogravimetrik Analizör (TGA) ile takip edilmiştir. P(AN-VAc) kopolimerinin camı geçiş sıcaklığı Perkin Elmer Diamond model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile ölçülmüştür. Ölçümler 20° C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde yapılmıştır. Termal davranışların yorumlanması ikinci ısıtmaya ait termogramlar kullanılarak yapılmıştır.

7.6. Adsorpsiyon Çalışmaları

7.6.1. Kesikli Sistem ve Sürekli Akış Sistem ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Amidoksim içeren kopolimerlerin uranyl iyonlarının adsorpsiyon davranışları kesikli ve sürekli sistemlerde farklı pH ve farklı derişimlerde incelenmiştir. Adsorpsiyon yapılmış çözeltideki uranyum miktarları Thermo FISCHER ICP-MS, X seri 2 model cihazla, argon plazması kullanılarak, gerçekleştirilmiştir. Uranyum miktarı olarak elde edilen

değerler, molekül ağırlıklarının oranlanmasıyla uranil miktarına dönüştürülmüştür. pH'lar, farklı derişimlerde NaOH çözeltileri ve HCl kullanılarak ayarlanmıştır. Kesikli sistem ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında 30 ml UO_2^{2+} çözeltisi ve 30 mg kopolimer örnekleri kullanılmış ve çalışmalar sürekli karıştırma ortamında, kapaklı polipropilen şişeler içerisinde yapılmıştır. Kinetik çalışmalarında ise bu oranlar 100 ml UO_2^{2+} çözeltisi ve 100 mg kopolimer örneği olarak uygulanmıştır.

Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarında ise 0.7 cm iç çapında ve 5 cm yüksekliğinde cam kolon kullanılmıştır. Kolona 100 mg P(AAO-VA) kopolimeri doldurulmuştur. Bu çalışmada kullanılan uranil çözeltilerinin akış hızı 0.25 mL/dk'dır. Örnekler fraksiyon toplayıcısı ile toplanmış her deney tüpünde 20 dk sonunda 5 mL çözelti toplanmıştır.

Her iki çalışmada da toplam adsorpsiyon miktarı Eşitlik 7.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{W} \quad (7.2.)$$

q_e: Toplam adsorpsiyon miktarı (mg UO_2^{2+} / g kuru kopolimer)

C₀: Orjinal çözeltinin derişimi (mg/L)

C_e: Denge anında çözeltilde kalan UO_2^{2+} derişimi (mg/L)

V: Çözelti hacmi

W: Adsorpsiyon çalışmasında kullanılan kuru kopolimerin ağırlığı (g)

7.6.2. Desorpsiyon Çalışmaları

Desorpsiyon çalışmalarında ise 0.1 M'lık HCl kullanılmış sonrasında desorpsiyonu yapılan kopolimerlerin rejenerasyonu 0.1 M'lık NaOH kullanılarak sağlanmıştır. Rejenerasyondan sonra örnekler sırasıyla etüv ve vakum etüvünde sabit tartıma geldikten sonra tekrar adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

7.6.3. Adsorpsiyon İzotermi Çalışmaları

P(AAO-VA) kopolimerlerinin adsorpsiyon davranışının anlaşılabilmesi amacıyla UO_2^{2+} iyonu adsorpsiyonunun izotermi oluşturulmuştur. Farklı derişimlerde hazırlanan UO_2^{2+} çözelti ortamlarında adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Dengedeki UO_2^{2+} adsorpsiyonu miktarına (q_e) karşı denge anında ortamda kalan UO_2^{2+} iyonu miktarı (C_e) grafiğe geçirilmiştir ve adsorpsiyon davranışı incelenmiştir.

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

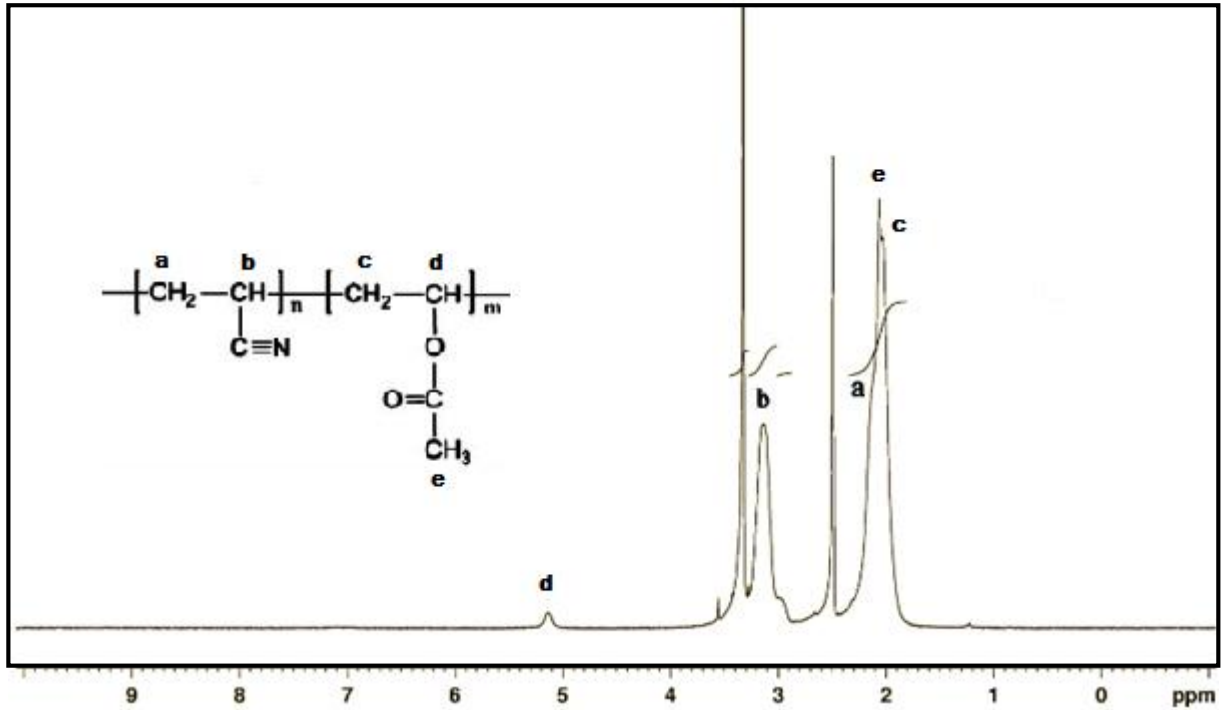
Uranyum, iklim değişmelerinin ciddi boyutlara ulaştığı günümüzde nükleer enerjinin sera gazı salımı yapmayan tek enerji kaynağı oluşu, reaktörlerde ham madde olarak kullanılması ve OECD raporunda belirtildiği üzere tüm dünyada üretilen elektrik enerjisindeki payının 2008'de % 2.6'dan, 2035'de %4.9'a çıkacak olmasının öngörülmesi sebebiyle büyük önem kazanmaktadır [16,17]. En zengin uranyum kaynağı olan denizlerden, bu kıymetli metalin çıkarılması için şimdiye kadar farklı tiplerde adsorbanlar geliştirilmiştir. Özellikle amidoksim bazlı adsorbanlar, yapılarındaki [-C=NOH(NH₂)] fonksiyonel grupları sayesinde uranil iyonlarıyla kuvvetli şelatlar oluşturabilmektedir. Bu nedenle birçok bilim insanı laboratuvar çalışmaları ile amidoksim bazlı adsorbanları geliştirmeye çalışmaktadır. Egawa [78] ve Astheimer [9] amidoksim grupları içeren adsorban kürecikler sentezlemişlerdir. Uluslararası İleri Bilim ve Teknoloji Enstitüsü (Shikoku, Japonya) tarafından ise amidoksim grubu içeren dokumasız kumaşlar ve örgü şeklindeki elyaflar geliştirilmiştir [22]. Böylelikle amidoksim grubu içeren adsorbanlar okyanuslarda ve denizlerde kullanılabilir hale getirilmiştir. Amidoksim bazlı adsorbanlar genellikle, nitril grupları içeren polimerlerin hidroksilamin ile muamele edilmesi ve bu sayede nitril gruplarının amidoksim gruplarına dönüştürülmesiyle elde edilmektedir. Yapılan çalışmalarla uygun amidoksimasyon koşulları ile yüksek verimde dönüşümler elde edilmeye ve adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri arttırılmaya çalışılmaktadır. Diğer bir taraftan, adsorpsiyon miktarını artırabilmek için amidoksim grubu içeren şelatlayıcı polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapısında değişiklikler yapılmaya çalışılmaktadır. Örneğin; yapının hidrofilik karakteri arttırıldığında difüzlenmenin artması ile adsorpsiyon kapasitesi arttırılmaya çalışılmaktadır. Bu tez çalışmasında ise, uranil iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmak üzere poli(akrilonitril-vinilasetat) kopolimerleri hidroksilamin ile muamele edilerek akrilonitril grupları amidoksime dönüştürülerek amidoksim bazlı adsorbanlar elde edilmiştir. Ayrıca kopolimerin daha hidrofilik olması ve buna bağlı olarak adsorpsiyon miktarının artırılması için, vinil asetat grupları alkoliz ile vinil alkol gruplarına dönüştürülmüştür. Modifikasyon ve adsorpsiyon çalışmalarında

AKSA'dan temin edilen iki farklı vinil asetat yüzdesine sahip P(AN-VAc) kopolimerleri denenmiş ve kullanılmıştır.

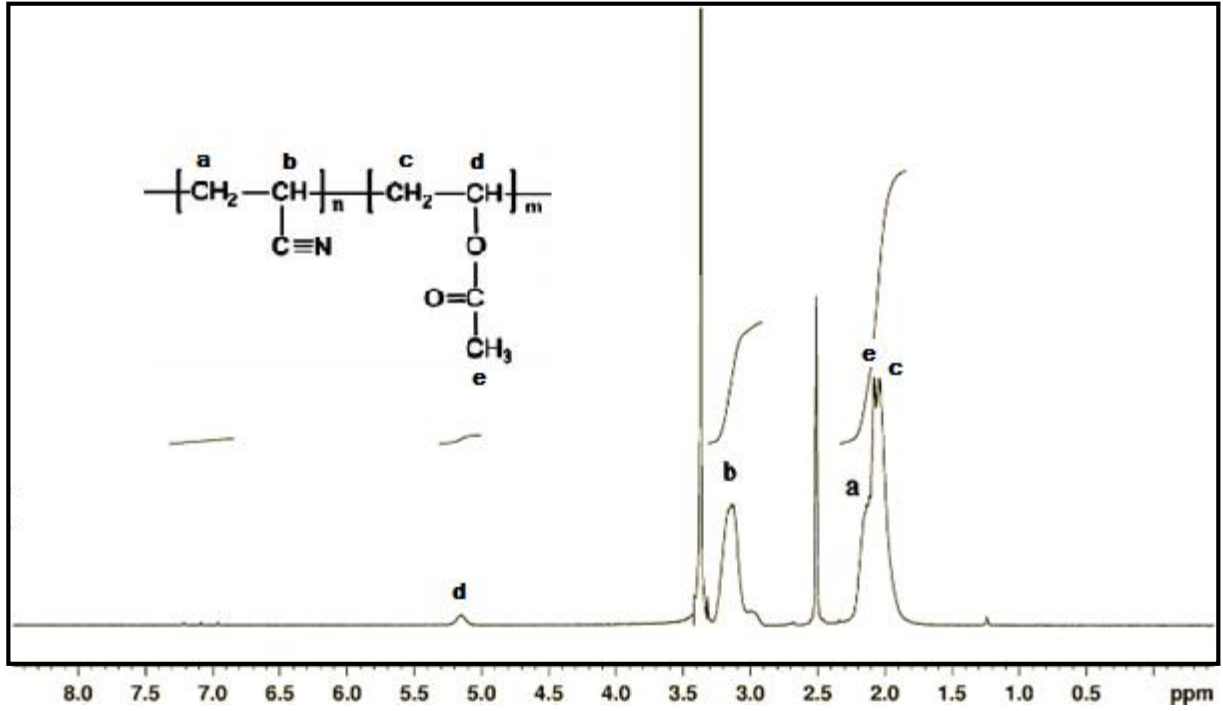
8.1. Farklı PVAc Oranlarına Sahip Kopolimerlerin Bileşimlerinin Hesaplanması

İki farklı PVAc yüzdesine sahip P(AN-VAc) kopolimerlerinin yüzdeleri NMR spektroskopisi kullanılarak bulunmuştur. H-NMR spektrumları incelenen bu iki örneğin C≡N gruplarının bağlı olduğu vinil grubunun proton pikleri ile C=O gruplarının bağlı olduğu vinil grubunun proton pikleri oranlanmıştır. 5.14 ppm civarında PVAc yapısında bulunan CH(OAc)- grubunun protonu (d) ile 3.14 ppm civarında PAN yapısında bulunan CH(CN)- grubunun protonunun (b) alanları oranlanarak (Eşitlik 8.1) yapıdaki PVAc oranının % 4.57 (Şekil 8.1), diğer örnekte ise bu oranın % 6.8 (Şekil 8.2) olduğu bulunmuştur [86].

$$\% PVAc = \frac{Alan_d}{Alan_b + Alan_d} \quad (8.1)$$



Şekil 8.1. % 4.57 PVAc oranına sahip P(AN-VAc) kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 8.2. % 6.8 PVAc oranına sahip P(AN-VAc) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

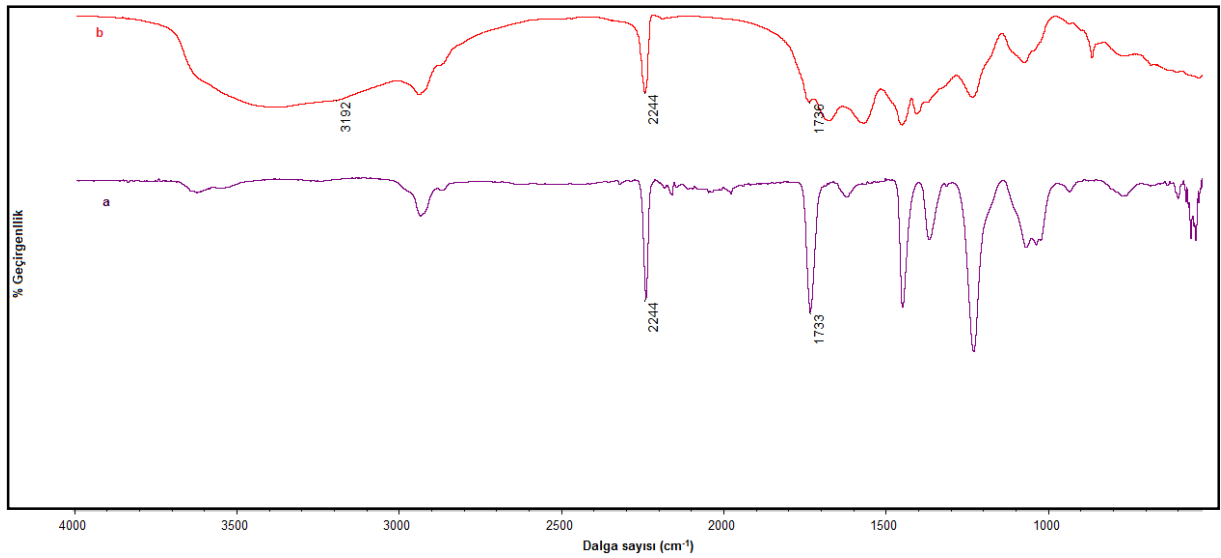
8.2. Amidoksimasyon ve Alkoliz Modifikasyonu ile P(AAO-VA) Kopolimerinin Sentezlenmesi

Tez çalışmasının başında P(AN-VAc) kopolimerinin öncelikle alkolizi yapılarak asetat gruplarının vinil alkol gruplarına dönüştürülmesi planlanmıştır. Burada düşünülen kopolimerin alkolizi ile vinil alkol gruplarını sentezlemek ve böylece hidrofiliğinin artmasını sağlamaktır. Bu artış sayesinde amidoksimasyon sırasında kullanılan hidroksilamin çözeltisi yapıya daha iyi difüzyonunu sayesinde amidoksimasyon veriminin artması hedeflenmiştir. Ancak yapılan denemelerde P(AN-VAc) kopolimerinin alkoliz edilmesi sonucunda elde edilen turuncu renkteki (Şekil 8.3, en soldaki örnek) kopolimerlerin FT-IR spektrumunda (Şekil 8.4) asetat gruplarının vinil alkol gruplarına dönmesi durumunda yok olması beklenen 1730 cm^{-1} 'deki C=O ait piklerin 6 saat sonunda dahi yok olmadığına görülmüştür, 3192 cm^{-1} 'de bulunan N-H gerilme piki, 1680 cm^{-1} civarındaki C=N grubuna ait pik, alkolizin tam olarak gerçekleşmediğini göstermiştir. Alkoliz sonucunda elde edilen kopolimerin FT-IR spektrumunda bulunan OH, NH, C=N piklerinin Litmanovich ve arkadaşlarının önerdiği (Şekil 8.5) hidroliz basamaklarından 3, 5 ve 7. basamaklardaki yapılarda da bulunması bu yapıya benzer yapıların sentezlenmiş olabileceğini düşündürmüştür. Ayrıca elde edilen kopolimerin beklenen açık sarı renkten farklı bir renkte olması (Şekil

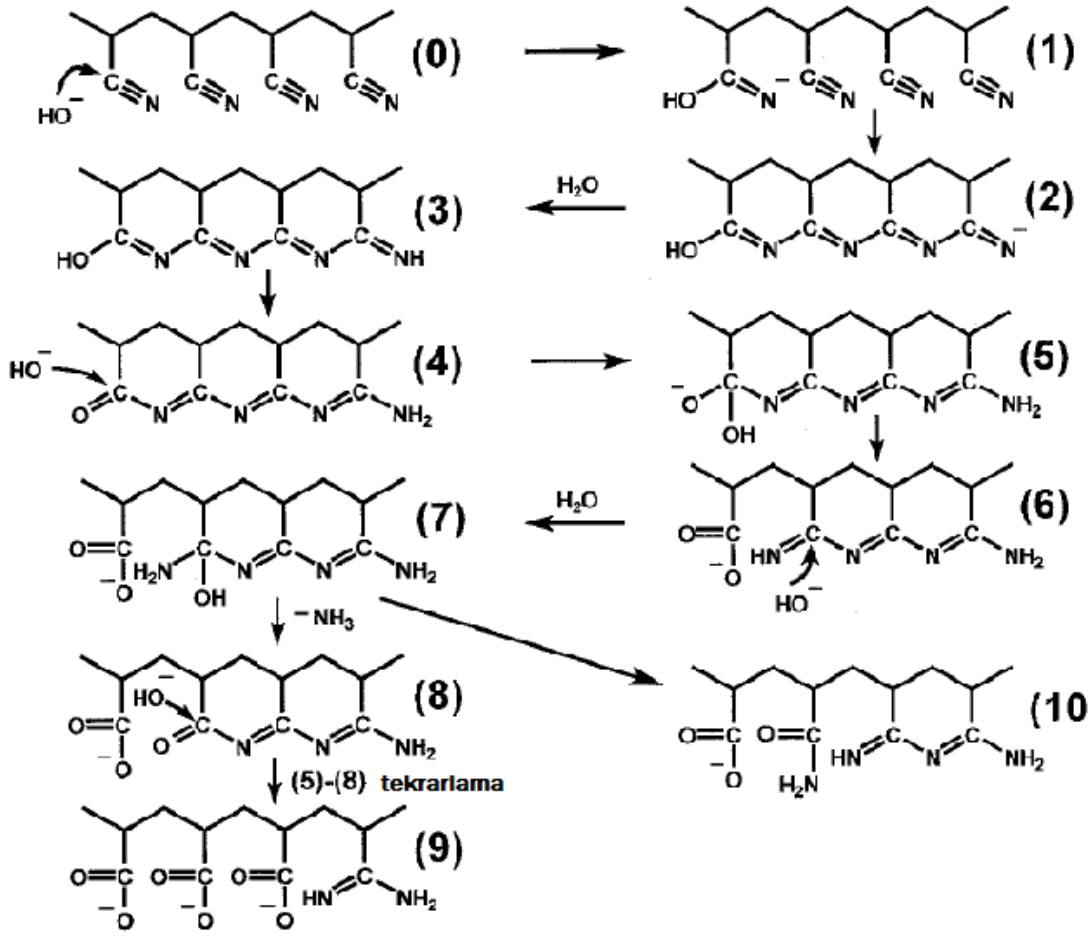
8.3), aynı şekilde koyu kırmızı yapı sentezlendiği esnada reaksiyon ortamında hissedilir derecede amonyak kokusunun varlığı gibi sebepler alkolic esnasında farklı tepkimelerin olduğunu düşündürmüştür. Litmanovich tarafından yapılan bir çalışmada, nitril gruplarının bazik ortamda hidrolize uğraması sonucunda zincir üzerinde farklı yapıların oluştuğu açıklanmıştır [80]. Şekil 8.5'de nitril gruplarının hidroliz reaksiyonları sonucunda oluşabilecek yapılar gösterilmiştir. Alkolic esnasında akrilonitril tekrarlayan biriminde bulunan nitril gruplarının bazik ortamda hidrolize uğruyor olabileceğinden, alkolicin, modifikasyonun ilk basamağı olmasından vazgeçilmiştir.



Şekil 8.3. P(AN-VAc) kopolimerinin alkolic yapıldıktan sonraki görüntüsü; alkolicden 4.5 saat sonra (solda), 6 saat sonra (ortada), 8 saat sonra (sağda)



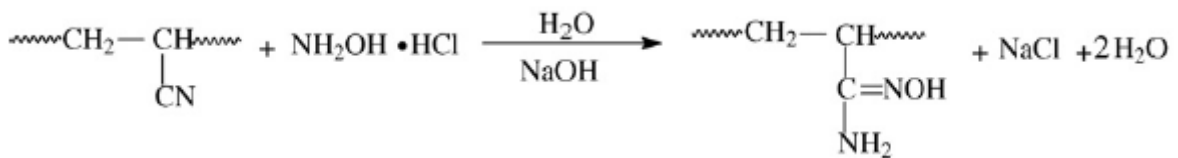
Şekil 8.4. (a) P(AN-VAc) Kopolimerinin FT-IR Spektrumu, (b) P(AN-VAc) kopolimerinin 4.5 saat alkolicinden sonra elde edilen FT-IR spektrumu



Şekil 8.5. Litmanovich tarafından önerilen nitril gruplarının hidroliz reaksiyonları [80]

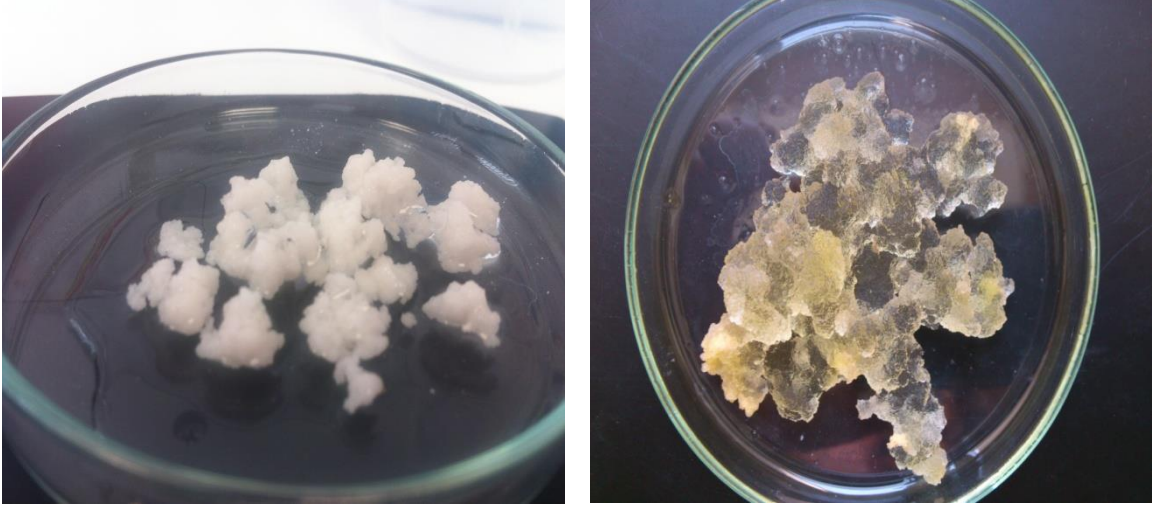
8.2.1. P(AN-VAc) Kopolimerinin P(AAO-VAc) Kopolimerine Dönüşümü

Amidoksimasyon, poli(akrilonitril) yapısındaki nitril gruplarının amidoksim yapısına dönüşümünü içerir. Bu dönüşüm hacimce 1:1 metanol:su içerisindeki hidroksilamin çözeltisi ile gerçekleştirilir (Şekil 8.6). Çözeltide hacimce % 50 oranda suyun bulunması sentezlenen yapının hidrofiliği ile birlikte difüzyonunu artırmış böylece dönüşümün, sadece metanol içeren çözeltilerle yapılan dönüşümlerden daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 8.6. Akrilonitril gruplarının amidoksim grubuna dönüşüm reaksiyonu

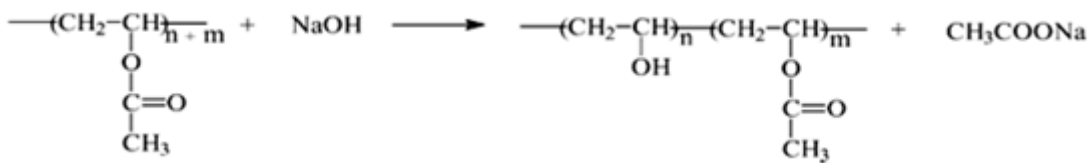
P(AN-VAc) kopolimeri beyaz renkli, ince toz halden, amidoksimasyondan sonra çok açık sarı renkli, büyük parçacıklara dönüştüğü gözlenmiştir (Şekil 8.7). Amidoksimasyon esnasında ortamın hafif bazik olması (7.30-7.70), çözelti hacminin yarısının metanolden oluşması, vinil asetat gruplarının kısmen alkolize uğramasına sebep olmuştur. Bu dönüşümler FTIR analizleri ile kanıtlanmıştır.



Şekil 8.7. (a) P(AN-VAc) kopolimerinin amidoksimasyondan sonraki görüntüsü, (b) alkolizden sonraki görüntüsü

8.2.2. P(AAO-VAc) Kopolimerinin P(AAO-VA) Kopolimerine Dönüşümü

Alkoliz, poli(vinil asetatın) yapısındaki asetat gruplarının hidroksil gruplarına dönüşümünü içerir. Bu dönüşüm ise sodyum hidroksit çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.8).



Şekil 8.8. Asetat gruplarının vinil alkol grubuna dönüşüm reaksiyonu

Alkoliz sonrasında poli(vinil alkol) dönüşümüyle doğru orantılı olarak artan hidrofiliklikten ötürü yapının şişmiş olduğu gözlenmiştir (Şekil 8.7 (b)).

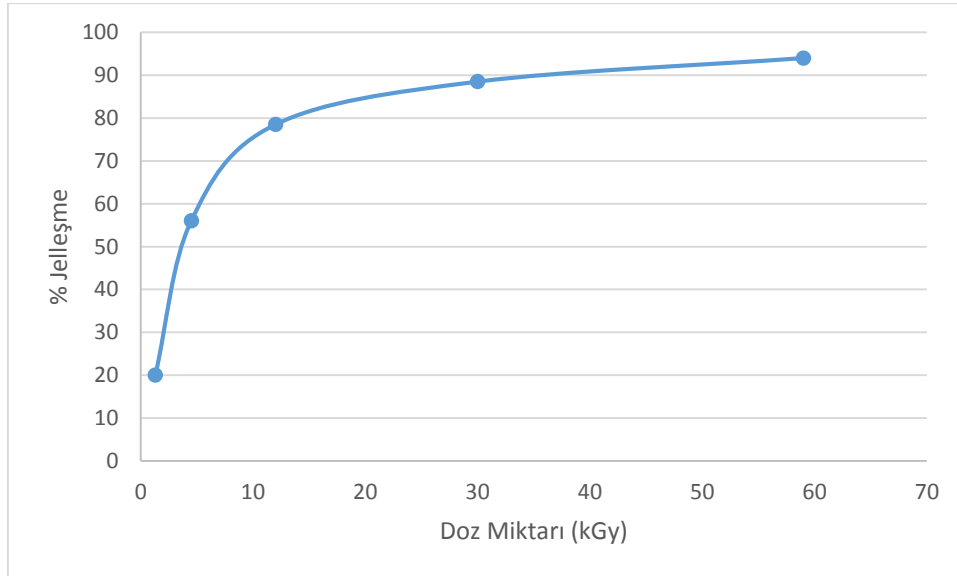
8.3. Sentezlenen polimerlerin çapraz bağlanması

Sentezlenen P(AAO-VA) kopolimerlerin mekanik ve kimyasal dayanıklılığının artırılması için iyonlaştırıcı radyasyon kullanarak kopolimerin çapraz bağlanması sağlanmıştır.

P(AAO-VA) kopolimerleri farklı dozlarda (1.3 kGy, 4.5 kGy, 12 kGy, 30 kGy, 59 kGy) ışınlanarak çapraz bağ yoğunlukları farklı kopolimerler elde edilmiştir. Farklı dozlarda ışınlanan örneklerin yüzde jelleşmeleri Eşitlik 8.2 ile hesaplanmıştır (Şekil 8.9).

$$\% \text{Jelleşme} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (8.2.)$$

m_1 ışınlanan kopolimerin ağırlığını, m_2 jel kısımların kurutulmasının ardından sabit tartıma gelmiş örneğin ağırlığını belirtmektedir.



Şekil 8.9. P(AAO-VA) kopolimerinin ^{60}Co gama ışınları ile çapraz bağlanmasının jelleşmeyle takibi

Şekil 8.9'daki grafikte doz miktarı arttıkça yüzde jelleşme değerlerinin arttığı görülmektedir. Çapraz bağlanma çalışmaları sonucunda % 20 jelleşmeye sahip P(AAO-VA) kopolimer ile adsorpsiyon çalışmalarının yapılmasına karar verilmiştir. Yüksek jelleşmeye sahip kopolimerler ile şişme oranlarının çok az olması ve bu

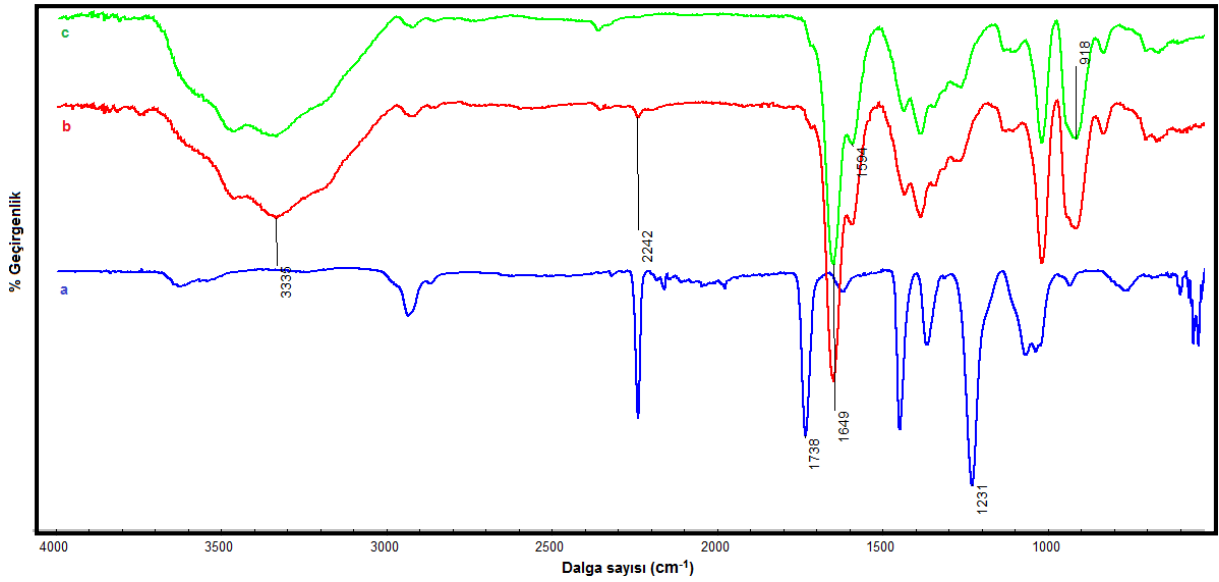
nedeniyle adsorpsiyon hızının ve kapasitesinin çok düşük olacağı düşünülerek çalışılmamıştır.

8.4. Amidoksimasyon ve Alkoliz Dönüşümlerinin Karakterizasyonu

8.4.1. FT-IR Karakterizasyonu

8.4.1.1. Amidoksimasyonun Karakterizasyonu

Çıkış malzemesi olan P(AN-VAc) kopolimerinin amidoksimasyonu sonucunda oluşan P(AAO-VAc) kopolimerinin yapısı FT-IR analizleri yapılarak kanıtlanmıştır. Amidoksimasyon sonrasında kopolimerin yapısında meydana gelen değişim Şekil 8.10'deki FT-IR spektrumunda görülmektedir.



Şekil 8.10. (a) P(AN-VAc) kopolimeri, (b) amidoksimasyonun başlamasından 45 dakika sonra ve (c) 1 saat sonra FT-IR spektrumları

Şekil 8.10'deki spektrumda görüldüğü üzere çıkış malzemesi olan P(AN-VAc) kopolimerinde iki temel pik bulunmaktadır; 2242 cm^{-1} de bulunan $\text{C}\equiv\text{N}$ (nitril) gruplarına ait pik ve 1738 cm^{-1} de bulunan $\text{C}=\text{O}$ (karbonil) gruplarına ait pik. 45 dakika sonunda $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait pik alanının % 67 oranda azaldığını, 60 dakika sonunda kayb olduğu görülmüştür. 1 saatlik dönüşüme ait spektrumda da görüldüğü üzere nitril gruplarının yerine $\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{NOH}$ gruplarının gelmesiyle parmak izi bölgesinde önemli değişiklikler

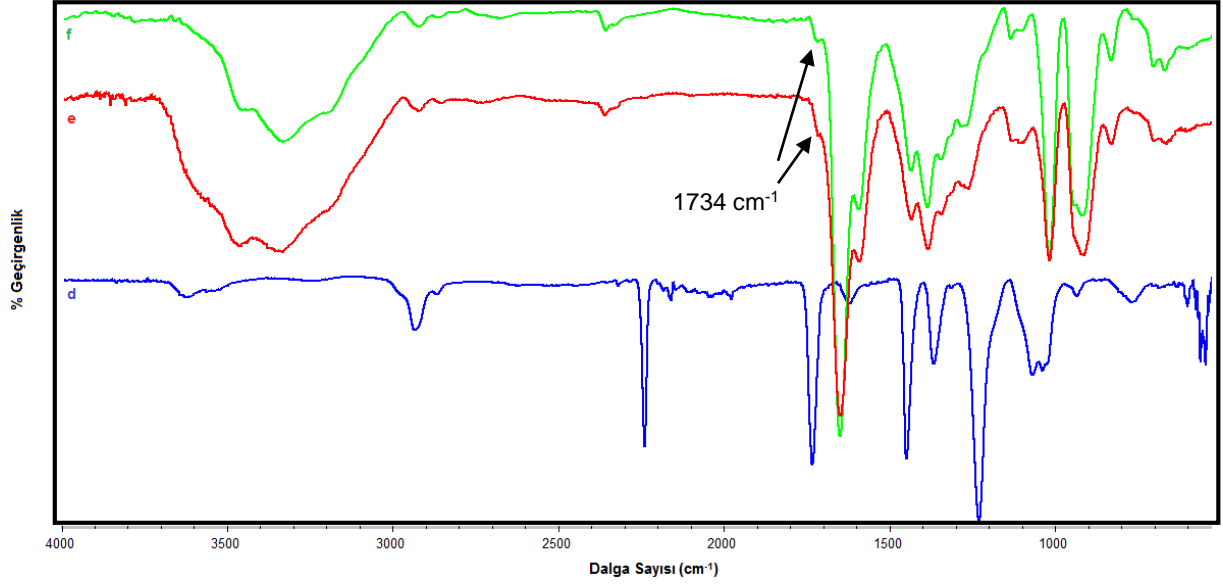
meydana gelmiştir; 918 cm^{-1} civarında N-O gruplarına ait gerilme titreşimi, 1649 cm^{-1} civarında C=N ait pik, 1594 cm^{-1} civarında N-H bükülme titreşimi ile 3335 cm^{-1} ile 3205 cm^{-1} civarındaki asimetrik ve simetrik N-H gerilme pikleri amidoksim gruplarının varlığını kanıtlamaktadır [11].

Amidoksimasyon esnasında ortamın hafif bazik olmasının (pH 7.30-7.70) ve çözeltide hacimce % 50 oranda metanol bulunmasının ortamda bulunan PVAc gruplarının alkalizine de sebep olduğu (Şekil 8.10) görülen spektrumlardan (a ve b) anlaşılmaktadır. P(AN-VAc) kopolimerine ait (c) spektrumda 1738 cm^{-1} de görülen C=O grubuna ait pik alanının % 95 oranında azalmıştır. 1231 cm^{-1} de görülen, asetat grubuna ait C-(C=O)-O-C ester gerilme pikinin de oldukça azaldığı gözlenmiştir. 45 dakika (b) ve 1 saat (c) sonundaki spektrumlarda 3472 cm^{-1} civarında vinil alkol gruplarının oluştuğunu gösteren yayvan O-H gerilme pikleri görülmüştür.

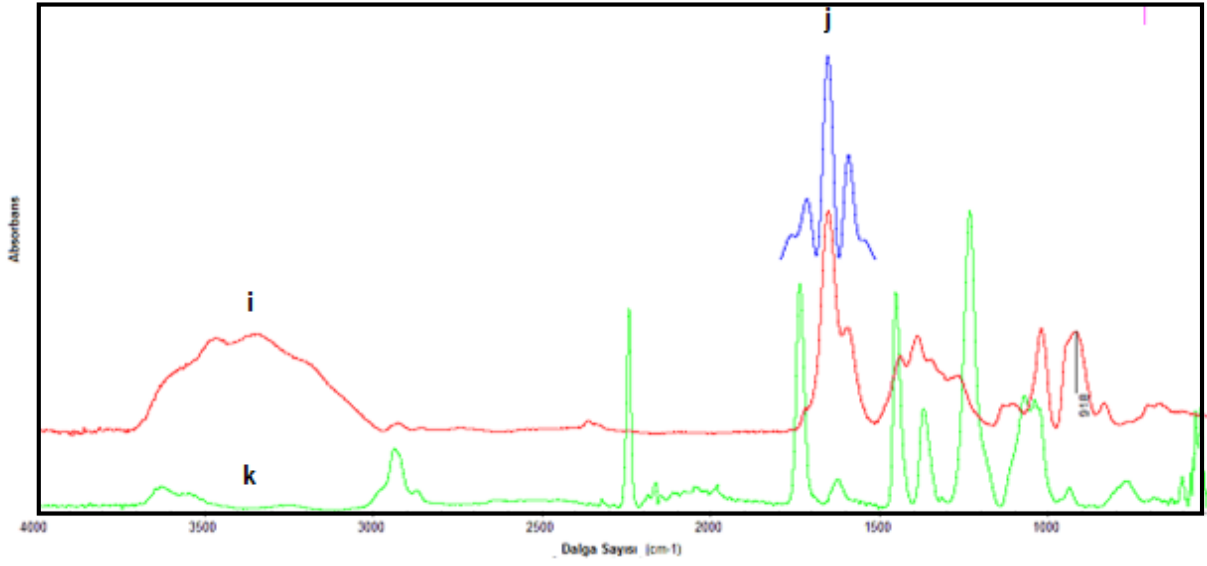
Bu sonuçlar açıkça göstermektedir ki; P(AN-VAc) kopolimerinin 1 saat boyunca hidroksilamin ile hafif bazik (7.30-7.70) ortamda muamelesi ile nitril gruplarının neredeyse tamamı yok olmuş, bu sırada vinil asetat grupları da vinil alkol gruplarına kısmen dönüşmüştür.

8.4.1.2. Alkolizin Karakterizasyonu

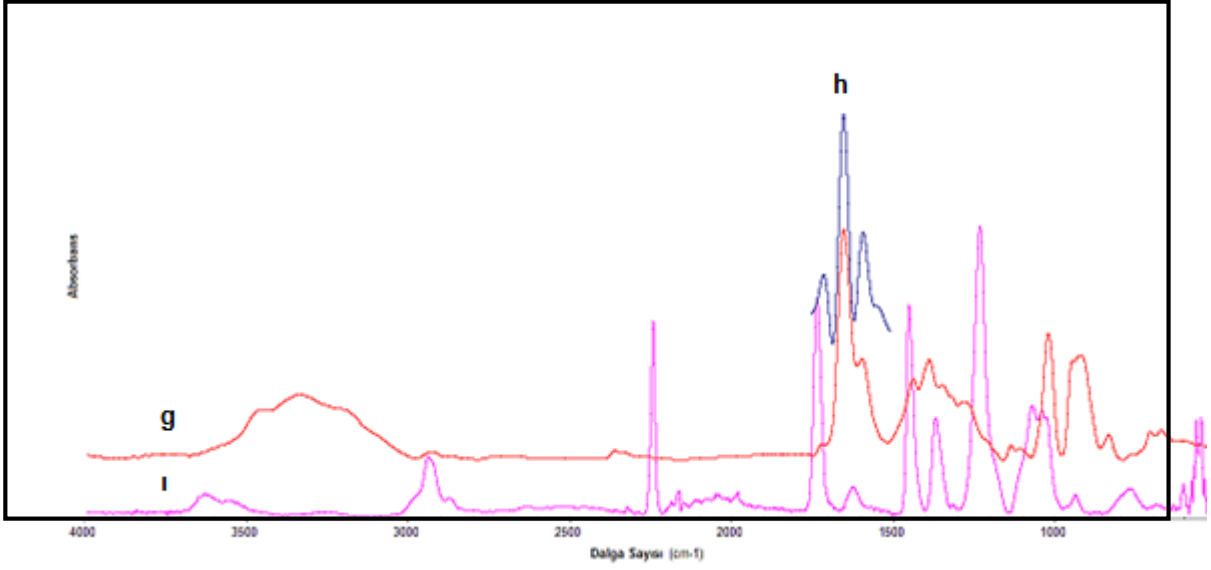
Şekil 8.11'de görülen spektrumda, alkolizden sonra yapıda meydana gelen en önemli değişikliğin 1734 cm^{-1} deki C=O grubuna ait pik alanlarındaki azalma olduğu gözlenmiştir. Bu azalmayı hesaplayabilmek amacıyla P(AAO-VAc) kopolimerinin C=O piki (j) ile P(AAO-VA) kopolimerinin C=O pikine (h) dekonvolüsyon işlemi uygulanmıştır (Şekil 8.12,8.13). Dekonvolüsyon sonrası, P(AN-VAc) kopolimerinin amidoksimasyondan sonra % 95 azalan C=O piki alanının alkolizden sonra % 52 azaldığı hesaplanmıştır.



Şekil 8.11. (d) P(AN-VAc), (e) amidoksimasyondan sonra P(AAO-VAc) ve (f) alkolizden sonraki P(AAO-VA) FT-IR spektrumları



Şekil 8.12. (i) P(AAO-VAc) spektrumu ve (j) dekonvolüsyon yapılmış hali

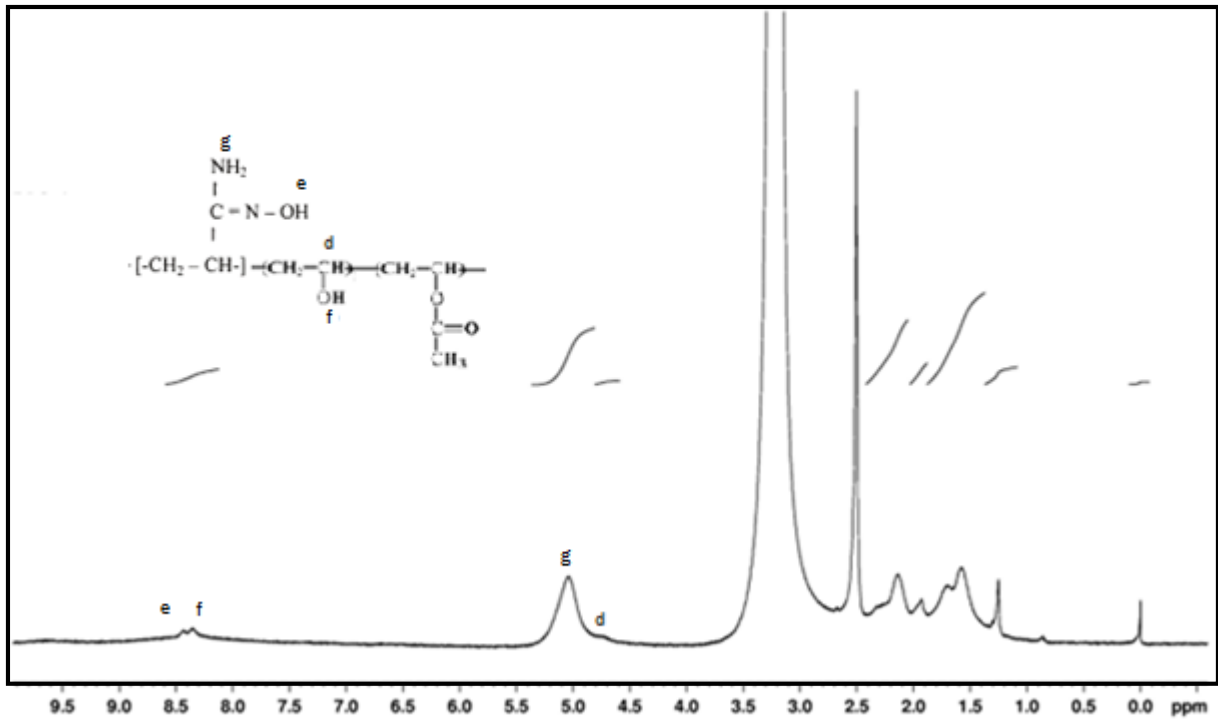


Şekil 8.13. (i) P(AN-VAc), (g) P(AAO-VA) ve (h) P(AAO-VA) kopolimerinin dekonvolüsyon yapılmış halinin FT-IR spektrumları

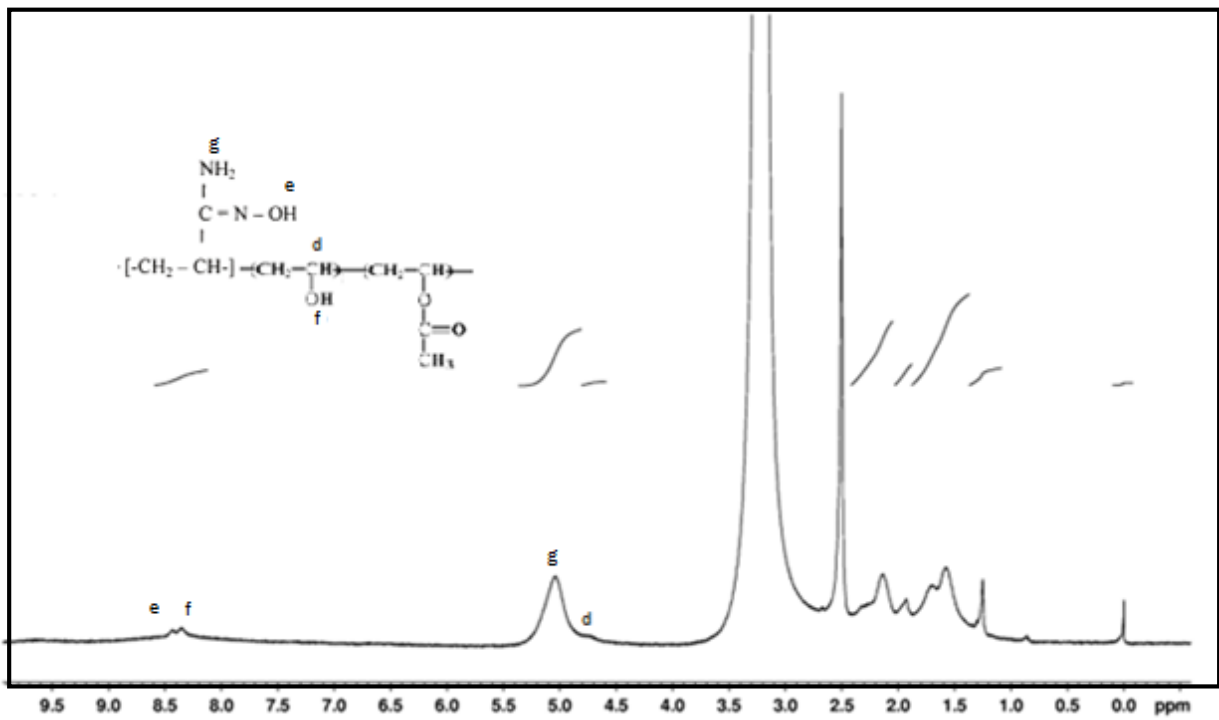
8.4.2. NMR Karakterizasyonu

8.4.2.1. Amidoksimasyon ve Alkolizin Karakterizasyonu

Amidoksimasyon sonucu oluşan $H_2N-C=NOH$ grubu ve aynı zamanda amidoksimasyon esnasında kısmen gerçekleşen alkoliz sonucu oluşan C-OH (alkol) gruplarının farklı kimyasal çevreye sahip protonları bulunmaktadır. Şekil 8.14'de P(AAO-VAc) kopolimeri için verilen NMR spektrumunda sırasıyla 8.49 ve 8.44 ppm'de görülen pikler C=NOH (e) ve C-OH (f) gruplarının protonlarına aittir. Bu sonuç alkolizin de kısmen bu aşamada gerçekleştiğini göstermektedir. 5.04 ppm'de görülen pik NH_2 (g) grubunun protonlarına [81] ve 4.76 ppm'de görülen pik ise PVA'nin tekrarlayan birimindeki vinil gruplarının (CH_2-CH) protonuna (d) aittir (Şekil 8.14). Şekil 8.15'de ise P(AAO-VA) kopolimerine ait H-NMR spektrumu görülmektedir. Alkoliz sonrasında elde edilen spektrumda OH protonuna ait pikin (f) alanının arttığı görülmüştür (Şekil 8.15). Bu sonuç da alkoliz esnasında amidoksimasyondan sonra kalan VAc gruplarının VA gruplarına dönüştüğünü göstermiştir.



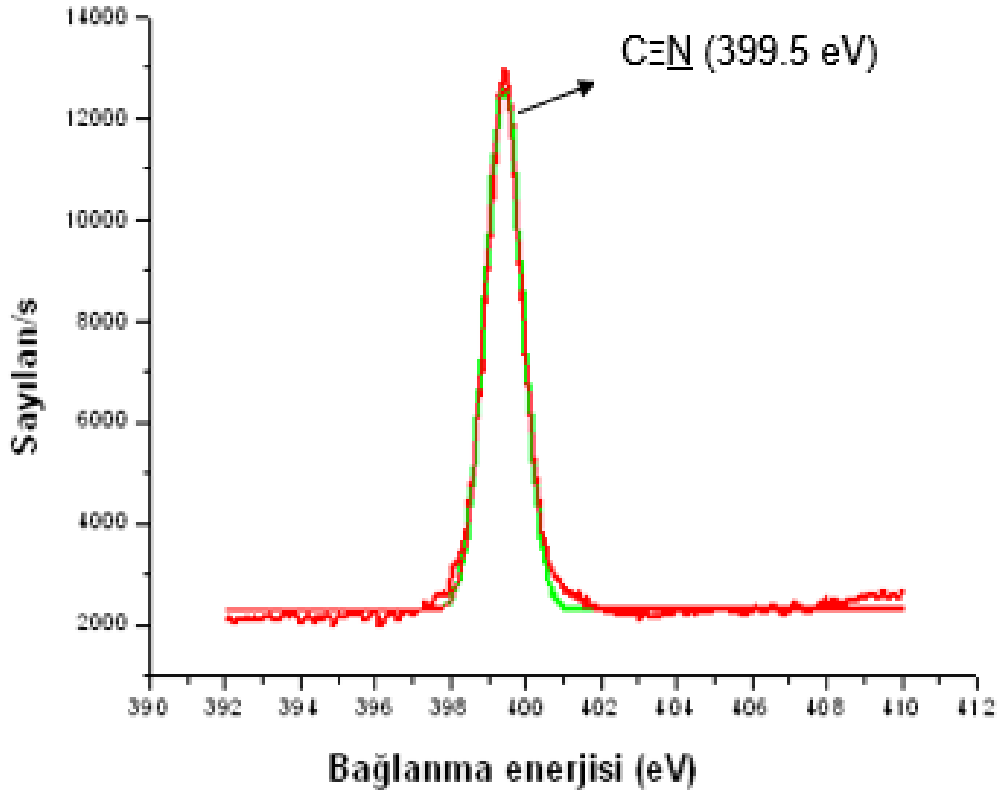
Şekil 8.14. P(AAO-VAc) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



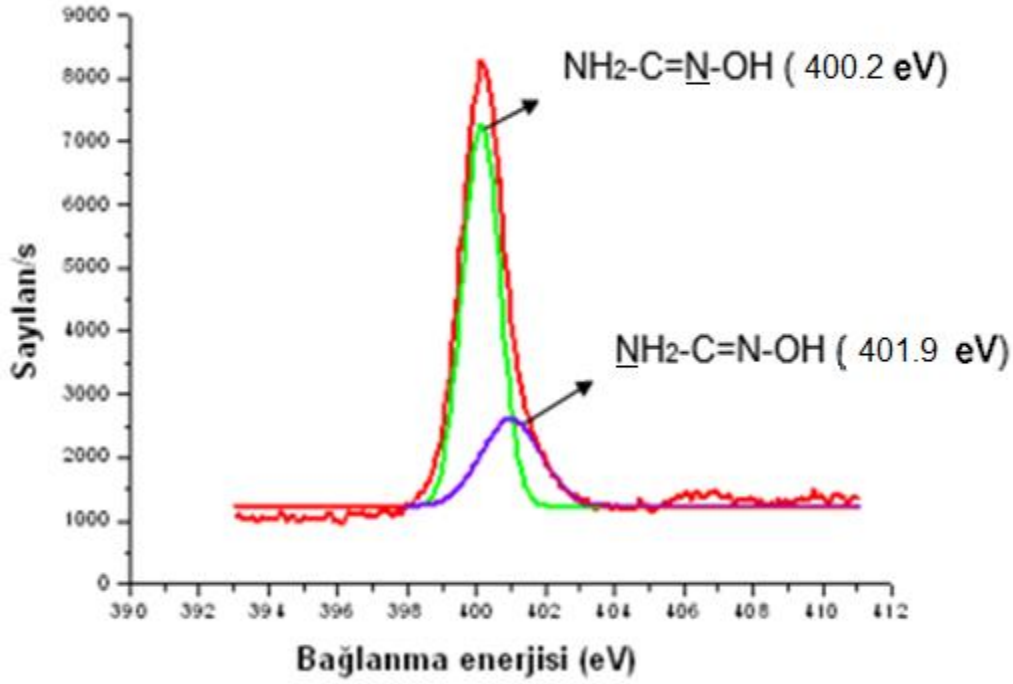
Şekil 8.15. P(AAO-VA) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

8.4.3. XPS Analizi

Modifiye edilmiş kopolimerler FT-IR, NMR yöntemlerine ek olarak XPS yöntemi ile de karakterize edilmiştir. Şekil 8.16'da ve Şekil 8.17'de görülen N (1s) XPS spektrumları sırasıyla, P(AN-VAc) ve P(AAO-VA) kopolimerlerine aittir. P(AN-VAc) kopolimerine ait N (1s) spektrumunda 399.5 eV'da görülen XPS piki $C\equiv N$ grubundaki azota aittir. P(AAO-VA) kopolimerine ait N (1s) spektrumunda 400.2 eV ve 401.9 eV'da görülen XPS pikleri ise sırasıyla $C=N-OH$ azotuna ve NH_2-C azotuna aittir [82]. Elde edilen bu sonuçlardan amidoksimasyon sonrasında, P(AN-VAc) kopolimerinin yapısında bulunan $C\equiv N$ azotuna ait XPS pikinin amidoksimasyondan sonra yok olup $C=N-OH$ azotuna ve NH_2-C azotuna ait XPS piklerine dönüşmesi P(AN-VAc) yapısının P(AAO-VAc) yapısına dönüştüğünü göstermiştir.

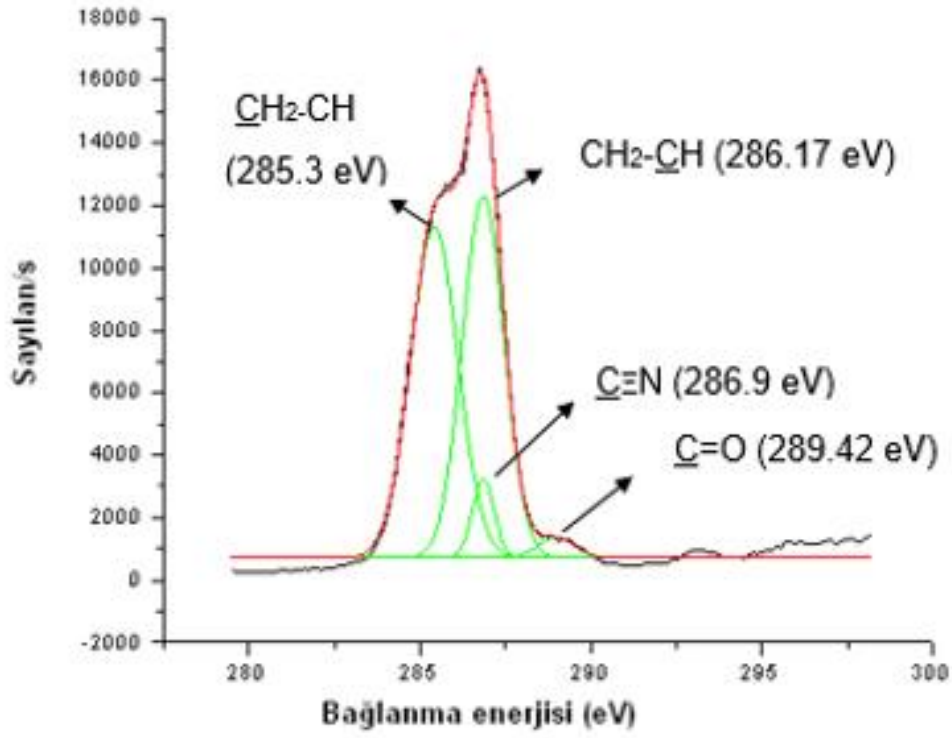


Şekil 8.16. P(AN-VAc) kopolimerinin N (1 s) XPS spektrumu

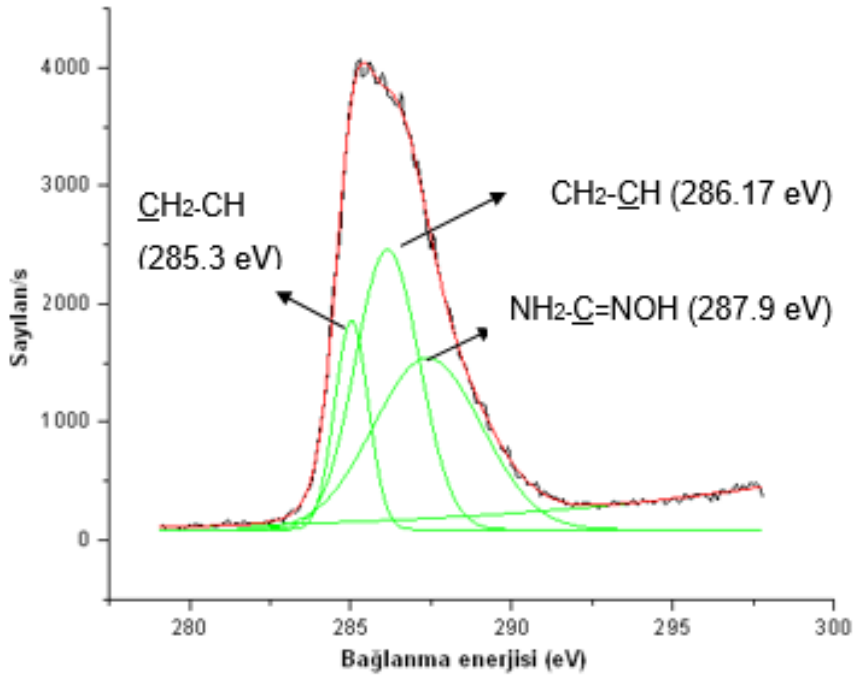


Şekil 8.17. P(AAO-VAc) kopolimerinin N (1s) XPS spektrumu

Şekil 8.18'de ve Şekil 8.19'da görülen C (1s) XPS spektrumları P(AN-VAc) ve P(AAO-VA) kopolimerlerine aittir. P(AN-VAc) kopolimerine ait C (1s) spektrumunda 286.9 eV ve 289.42 eV görülen pikler sırasıyla $\underline{\text{C}}\equiv\text{N}$ karbonuna ve $\underline{\text{C}}=\text{O}$ karbonuna aittir [82]. P(AAO-VA) kopolimerine ait C (1s) spektrumunda $\underline{\text{C}}\equiv\text{N}$ ve $\underline{\text{C}}=\text{O}$ karbonuna ait pikler gözlemlenmemiştir fakat 287.9 eV'da $\text{NH}_2\text{-}\underline{\text{C}}=\text{NOH}$ karbonuna ait yeni bir pikin olduğu gözlemlenmiştir [82,83]. XPS analizleri akrilonitril gruplarının amidoksim gruplarına ve vinilasetat gruplarının vinil alkol gruplarına dönüştüğünü kanıtlamıştır.



Şekil 8.18. P(AN-VAc) kopolimerinin C (1s) XPS spektrumu



Şekil 8.19. P(AAO-VA) kopolimerinin C (1s) XPS spektrumu

8.4.4. Elementel Analiz

%4.57 PVAc oranına sahip P(AN-VAc) kopolimerinin ve her iki modifikasyondan (amidoksimasyon ve alkoliz) sonra elde edilen kopolimerlerin elementel analizi yapılmıştır. Elementel analiz ile P(AN-VAc), P(AAO-VAc) ve P(AAO-VA) kopolimerlerindeki %N, %C, %H ve bağıl olarak hesaplanan %O atomları bulunmuştur. Amidoksimasyon ve alkoliz reaksiyonlarının % 100 verimde olduğu kabul edilerek hesaplanan teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Çizelge 8.1). Karşılaştırmada teorik sonuçlarla deneysel sonuçların büyük uyum içerisinde olduğunun görülmesi amidoksimasyon ve alkoliz modifikasyonları sonucunda, P(AAO-VAc) ve P(AAO-VA) kopolimerlerinin stokiyometrik oranlarda oluştuğunu göstermiştir.

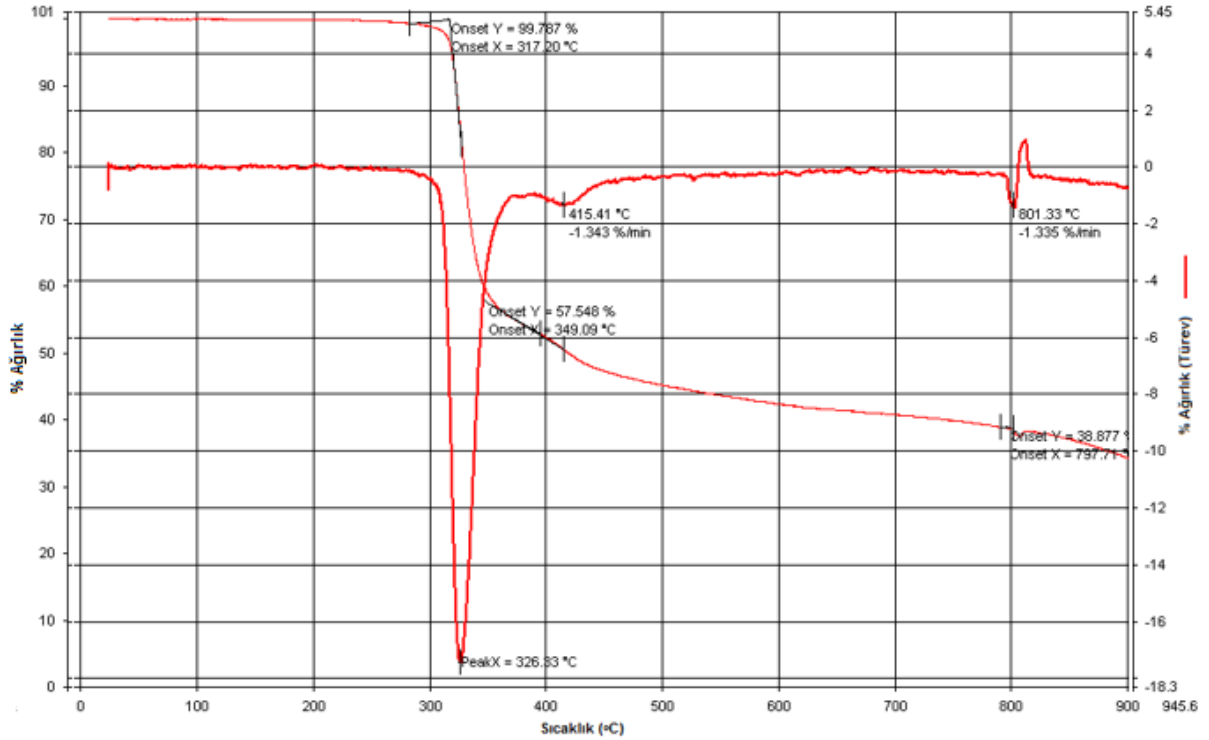
Çizelge 8.1. P(AN-VAc) kopolimerinin amidoksimasyon ve alkolizden sonraki elementel analiz sonuçları

| | Hesaplanan | | | | Deneysel | | | |
|-------------------------|------------|-----|------|------|----------|------|-------|-------|
| | %C | %H | %N | %O | % C | % H | %N | %O |
| P(AN-VAc) | 67.4 | 5.7 | 25.2 | 1.7 | 67.24 | 5.74 | 25.05 | 1.97 |
| Amidoksimasyondan Sonra | 42.05 | 7.0 | 31.1 | 19.5 | 40.33 | 7.23 | 29.58 | 22.86 |
| Alkolizden Sonra | 42.4 | 7.1 | 31.1 | 19.4 | 41.23 | 7.33 | 31.31 | 20.13 |

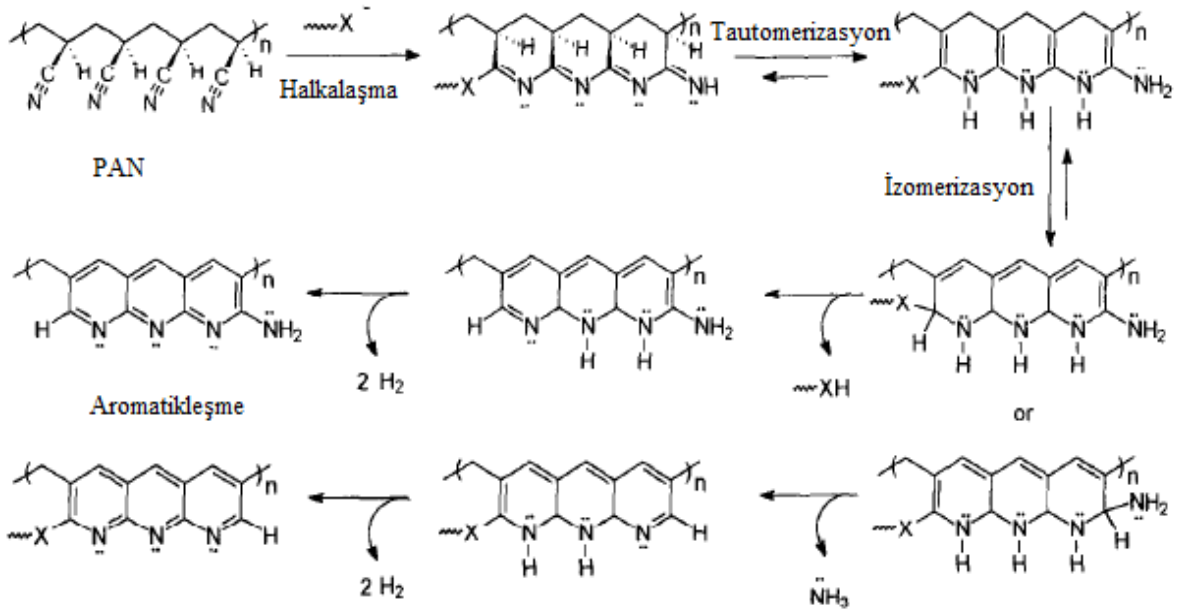
8.4.5. Termal Analizler

P(AN-VAc) kopolimerinin azot atmosferinde 900°C'ye kadar 20°C/dk ısıtma hızıyla ısıtılması sonucunda elde edilen termogramın türevinde tepe noktaları 326 °C ve 415 °C olan iki temel bozunma olduğu görülmüştür. Bunlardan ilki 317°C'de başlayan ve % 43 kütle kaybıyla sonuçlanan, ikincisi, 349°C'de başlayan ve % 19 kütle kaybıyla sonuçlanan bozunmalar olduğu, 900 °C sonunda yapının % 34'ünün bozunmadan kaldığı görülmektedir (Şekil 8.20).

Wilkie ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada PAN'in termal karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve 900 °C'de, poliakrilonitrilin bozunmadan kalan kısmının PAN'ın halkalaşmasından kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır (Şekil 8.21) [83].

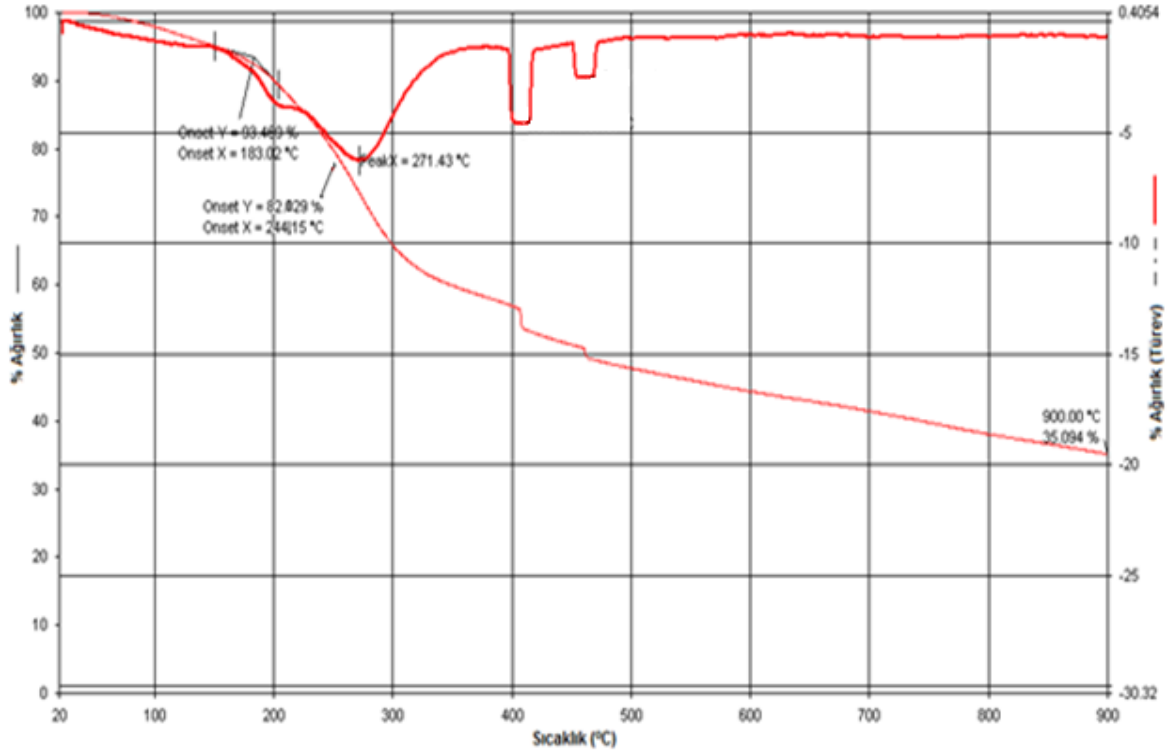


Şekil 8.20. P(AN-VAc) kopolimerinin dinamik ve türev termogramları



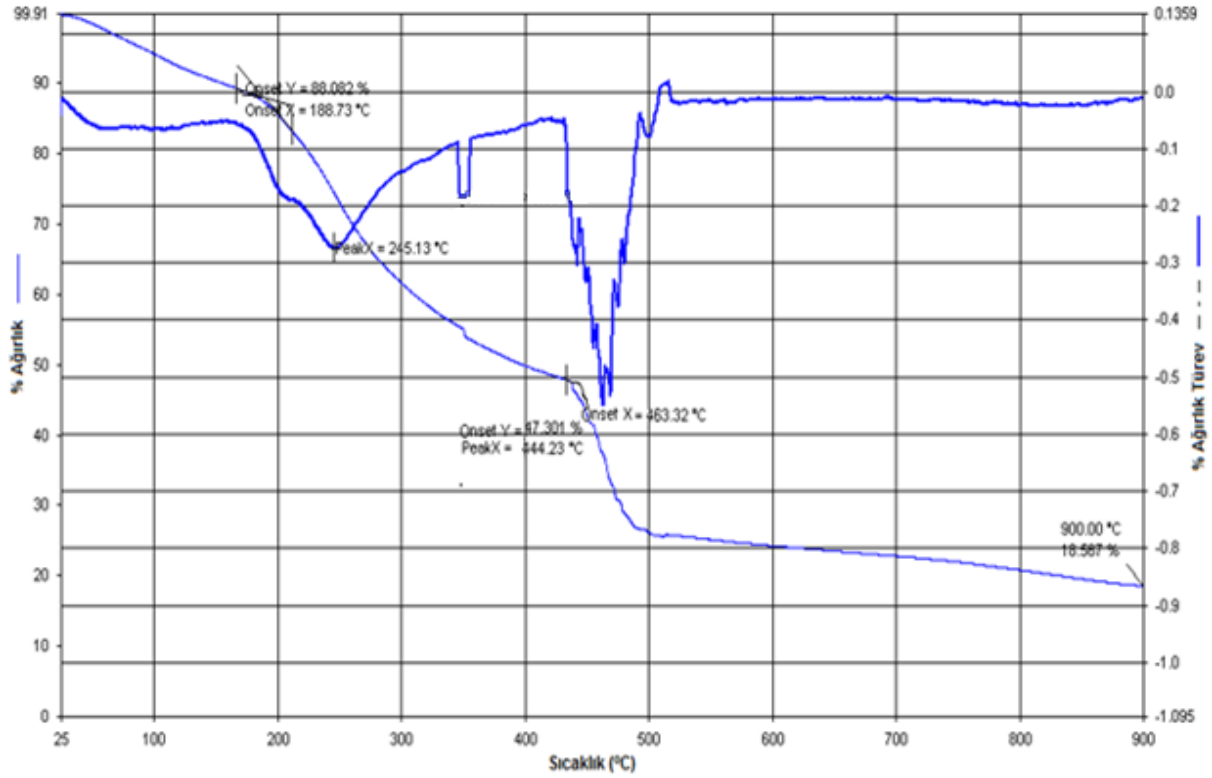
Şekil 8.21. Wilkie'ye göre PAN'nin termal bozunma sırasındaki halkalaşma mekanizması [83]

P(AAO-VAc) kopolimerinin azot atmosferinde $900^\circ C$ 'ye kadar $20^\circ C/dk$ ısıtma hızıyla ısıtılması sonucunda elde edilen termogramın türevinde ise tepe noktaları $200^\circ C$ ve $271^\circ C$ civarında bulunan iki temel bozunma olduğu görülmüştür. Bunlardan ilki $183^\circ C$ 'de başlayan ve % 11 kütle kaybıyla sonuçlanan, ikincisi, $244^\circ C$ 'de başlayan ve % 20 kütle kaybıyla sonuçlanan bozunmalar olduğu $900^\circ C$ ise yapının % 35'inin bozunmadan kaldığı görülmektedir (Şekil 8.22).



Şekil 8.22. P(AAO-VAc) kopolimerinin dinamik ve türev termogramları

P(AAO-VA) kopolimerinin termogramının türevinde, P(AAO-VAc) kopolimerinin termogramındaki türevden farklı olarak 463 °C civarında tepe noktası bulunan 444 °C civarında başlayan yaklaşık % 23'lük kütle kaybıyla sonuçlanan bir bozunma gözlenmiştir. 900 °C'de ise bozunmadan kalan kütle % 18 civarındadır (Şekil 8.23).

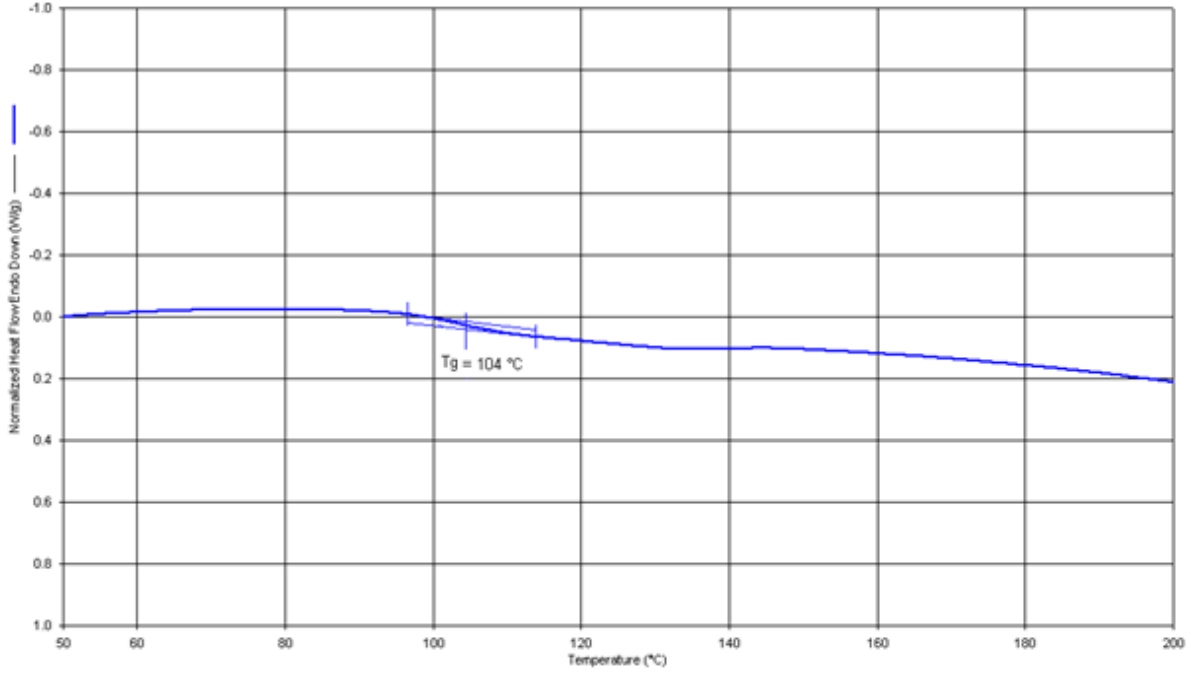


Şekil 8.23. P(AAO-VA) kopolimerinin dinamik ve türev termogramları

P(AAO-VA) kopolimerinin P(AN-VAc) kopolimerine oranla bozunmaya daha erken bir sıcaklıkta başlaması (207°C) tamamiyle modifiye olmuş kopolimerlerin termal olarak daha az kararlı olduğu sonucunu göstermiştir.

Kavaklı ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da sentezlenen N,N'-dipropionitril akrilamit polimerinin poli(DPAAm) amidoksimasyonundan önce ve sonraki termal karakterizasyonları yapılmıştır. Amidoksimasyondan önce poli (DPAAm)'in 250°C'ye kadar termal kararlılığını koruduğu ve ilk bozunmanın 305 °C'de başladığı görülmüştür. Amidoksimasyondan sonra ise polimerin termal kararlılığının düştüğü ve bozunmanın 180 °C'de başladığı görülmüştür [11].

Şekil 8.24'de ise P(AN-VAc) kopolimerinin 20 °C/dk ısıtma hızı kullanılarak elde edilmiş DSC termogramı görülmektedir. Buna göre P(AN-VAc) kopolimerinin camı geçiş sıcaklığının 104 °C olduğu görülmektedir.

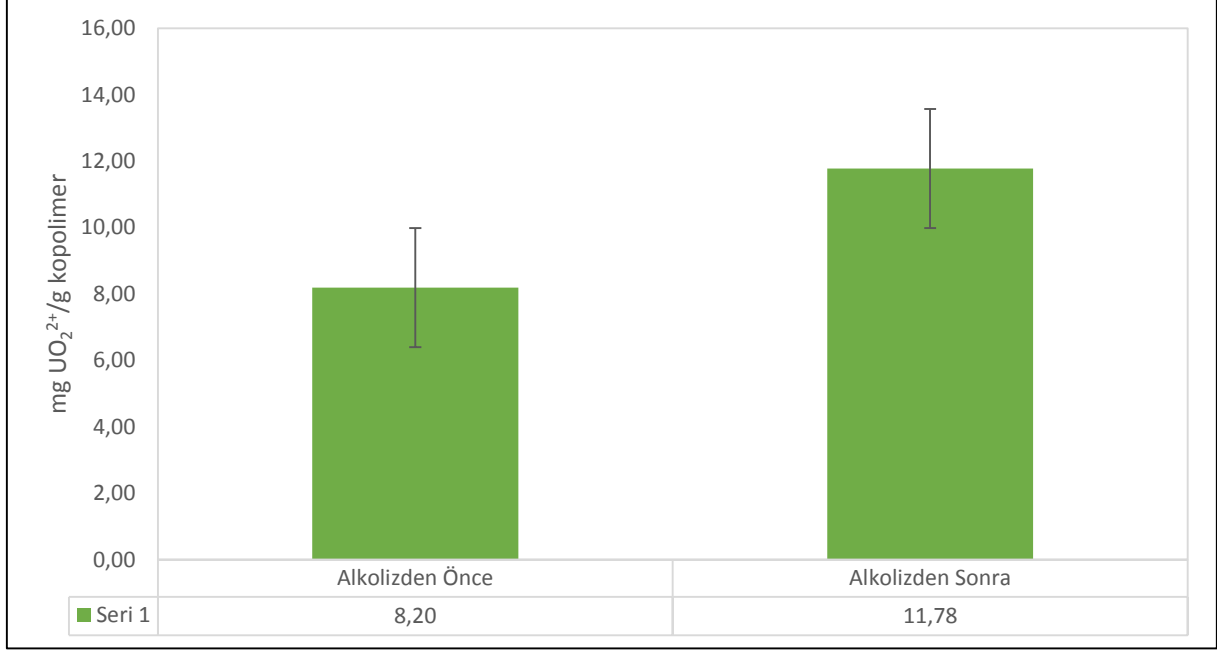


Şekil 8.24. P(AN-VAc) kopolimerinin DSC termogramı

8.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

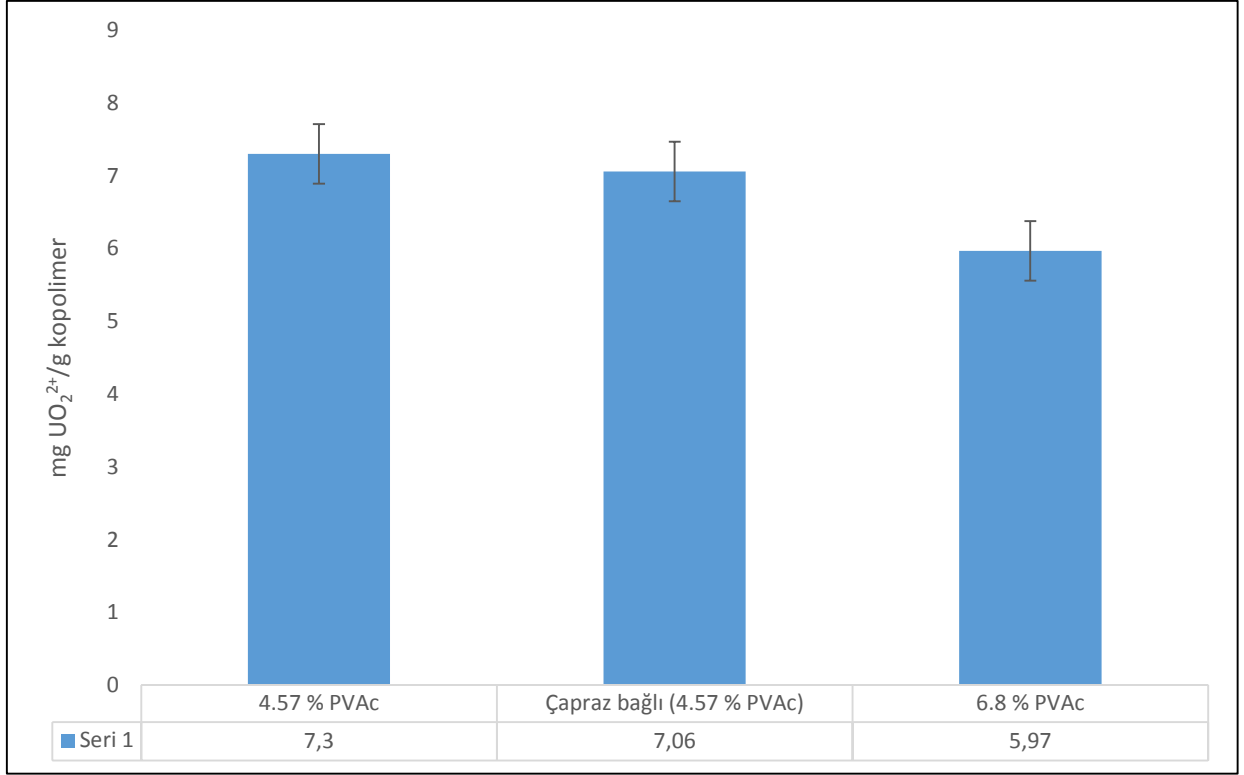
8.5.1. Farklı Bileşim ve Özellikteki Kopolimer Örneklerinin Adsorpsiyon Davranışları

P(AAO-VA) kopolimerinde yapıya hidrofilitik kazandırması sebebiyle sentezlenen vinil alkol gruplarının etkinliğini incelemek amacıyla alkolizden önce P(AAO-VAc) kopolimerleri ile P(AAO-VA) kopolimerlerinin adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. 15 ppm UO_2^{2+} içeren, pH 5'deki çözeltide 20 saat sonunda P(AAO-VAc) kopolimerinin adsorpsiyon değerinin P(AAO-VA) kopolimerinin adsorpsiyon değerinden kayda değer ölçüde az olduğu görülmüştür (Şekil 8.25). Buradan da anlaşılacağı üzere yapıda vinil asetatın vinil alkole dönüştürülmesi, uranil çözeltisinin difüzyonunu artırdığı ve bu yüzden adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür.



Şekil 8.25. Alkolizden önce ve sonra kopolimerlerin adsorpsiyon miktarları

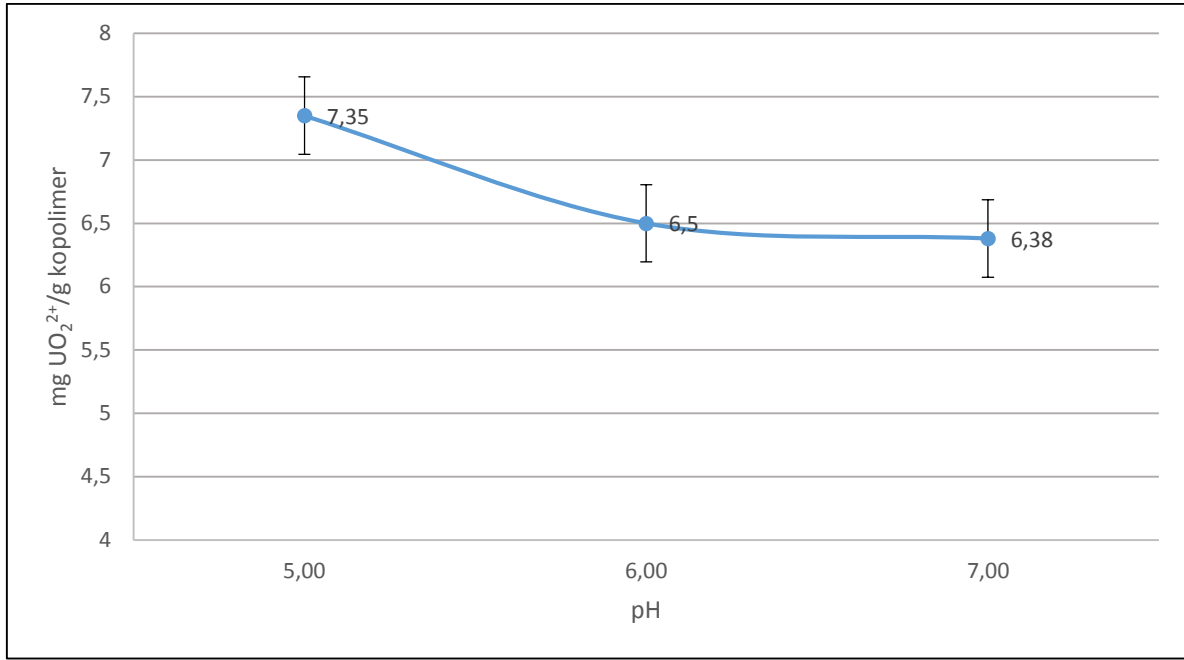
Başlangıç kopolimerinde farklı oranlarda vinil asetat grubu içeren kopolimerlerin modifikasyon sonrası elde edilen P(AAO-VA) kopolimerlerinin ve 1.3 kGy ışınlanmış çapraz bağlı örneğin adsorpsiyon miktarı 10 ppm ve pH 5'te karşılaştırılmıştır (Şekil 8.26). Buna göre en yüksek adsorpsiyon miktarını çapraz bağlanmamış, % 4.57 PVAc başlangıç oranına sahip kopolimer göstermiştir. Çapraz bağlı olması sebebiyle mekanik ve kimyasal olarak daha kararlı olması ve adsorpsiyon miktarının da çapraz bağlı olmayan kopolimerin adsorpsiyon miktarı ile çok yakın olması nedeniyle adsorpsiyon çalışmaları çapraz bağlı P(AAO-VA) kopolimeri ile yapılmıştır. Bu adsorpsiyon değerleri üç örnekle yapılan ölçümlerin ortalamasıdır.



Şekil 8.26. Başlangıç PVAc oranı farklı olan P(AN-VAc) kopolimerlerinden sentezlenen P(AAO-VA) kopolimeri ile çapraz bağlı P(AAO-VA) (4.57% PVAc) kopolimerin adsorpsiyon miktarı karşılaştırması

8.5.2. Optimum pH Değerinin Belirlenmesi

Uranil adsorpsiyonu çalışmalarının optimizasyonu için öncelikle farklı pH değerlerinde 10 ppm uranil derişiminde 0.030 g P(AAO-VA) kopolimeri ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır (Şekil 8.27). Adsorpsiyon çalışmaları pH 5, pH 6, pH 7 değerlerinde 10 ppm uranil (UO₂²⁺) iyonları derişiminde 20 saat süreyle gerçekteştirilmiştir.

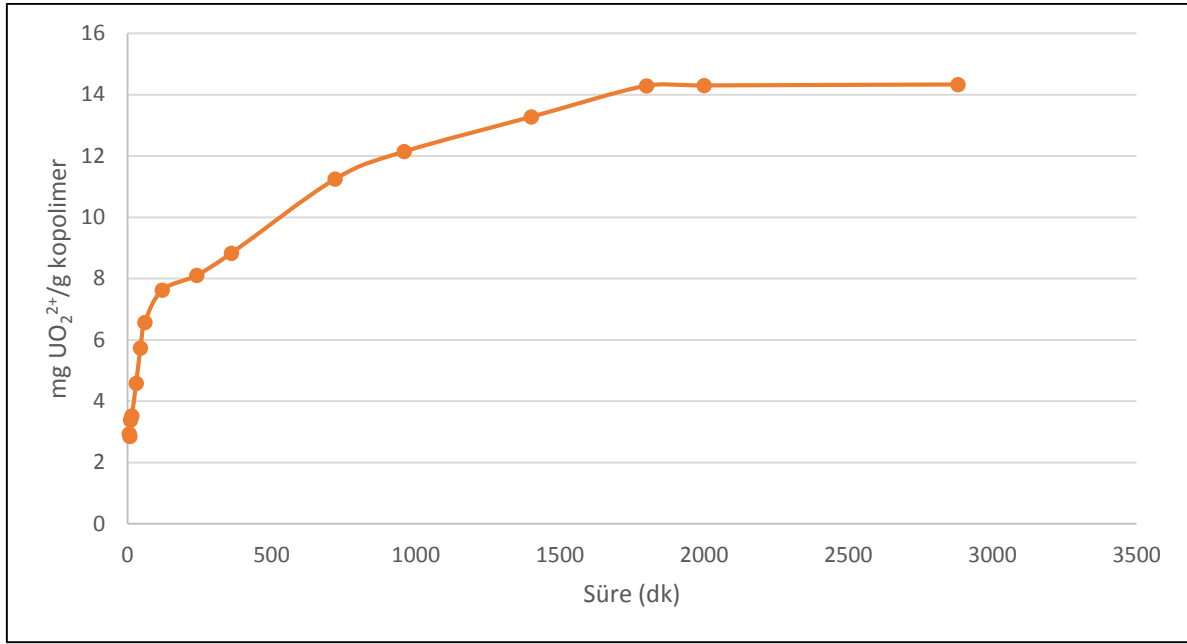


Şekil 8.27. pH 5, 6, 7 değerlerinde 10 ppm uranil derişiminde P(AAO-VA) kopolimerlerinin adsorpsiyon grafiği

Şekil 8.27'deki grafikten de anlaşılacağı üzere pH arttıkça UO₂²⁺ iyonunun adsorpsiyon miktarının düştüğü görülmektedir. Bu düşüşün sebebi, A. Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada pH 6-10 arasında üst pH değerlerine gidildikçe UO₂²⁺ iyonlarının hidroksitleri halinde çökmesi olarak açıklanmıştır [25]. Buradan yola çıkarak adsorpsiyon çalışmalarının pH 5'de yapılmasına karar verilmiştir.

8.5.3. UO₂²⁺ İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

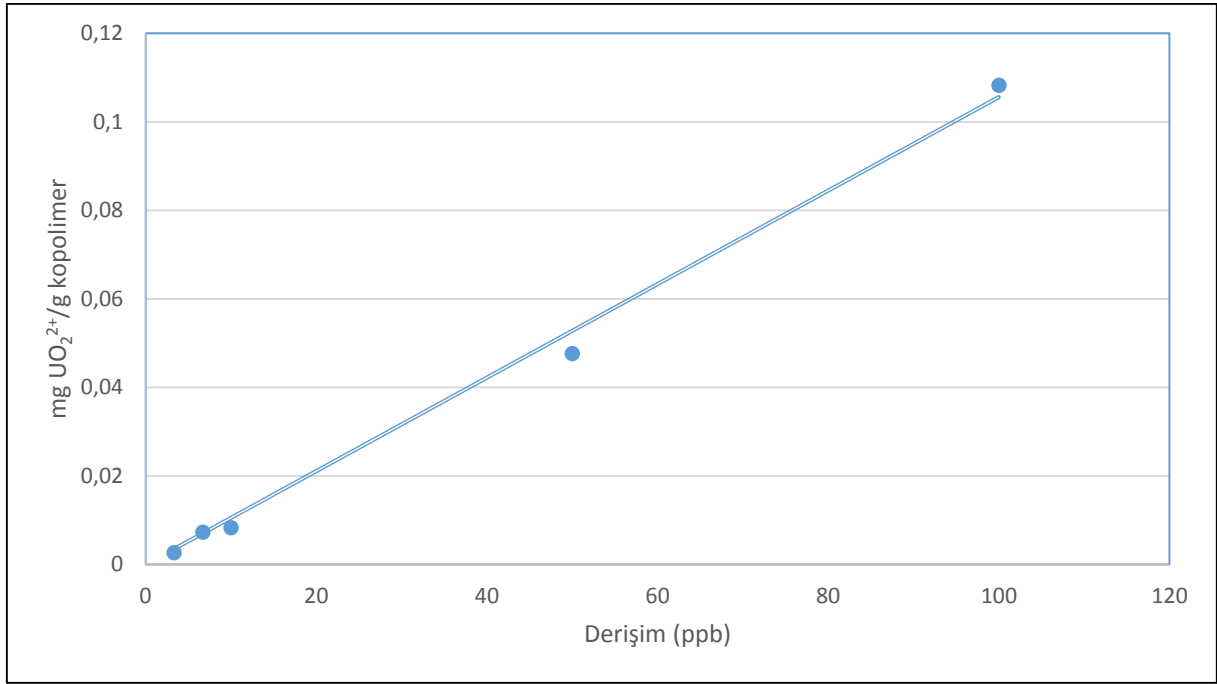
pH 5'de, 14.4 mg/L derişimine sahip çözeltide yapılan kesikli adsorpsiyon çalışmasında yaklaşık 23 saat sonunda toplam ulaşılan adsorpsiyonun % 93 mertebesinde olduğu görülmüştür (Şekil 8.28). İki gün sonunda ise ortamda bulunan UO₂²⁺ iyonlarının % 99.4'ünün amidoksim grupları tarafından tutulduğu görülmüştür.



Şekil 8.28. pH 5 ve 15 ppm UO_2^{2+} derişiminde, P(AAO-VA) kopolimerinin adsorpsiyon kinetiği

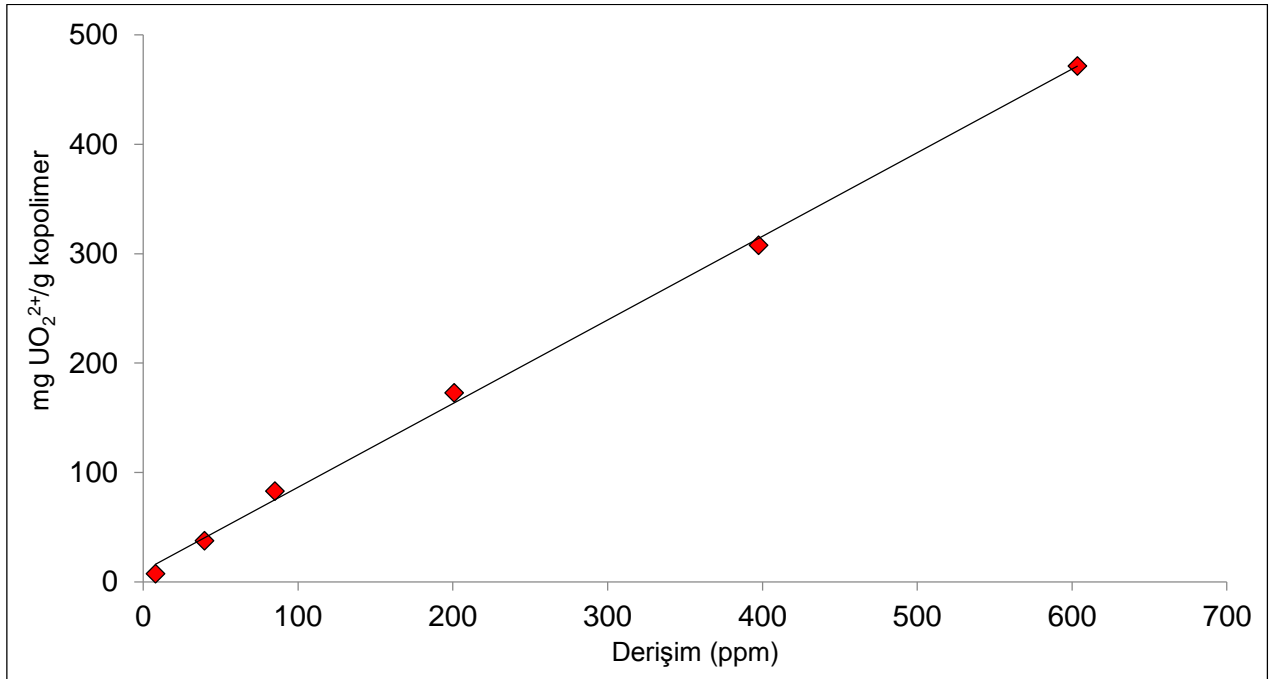
8.5.4. Derişim Deneyi

En zengin uranyum kaynağı olan denizler 3.3 ppb ortalama uranyum konsantrasyonuna sahiptirler. Bunun yanı sıra Karadeniz'deki uranyum derişiminin yaklaşık 7 ppb olması ve yeraltı sularında da ppb mertebesinde uranyum bulunması, düşük derişimlerde UO_2^{2+} adsorpsiyonu çalışmasını önemli hale getirmektedir. Bu doğrultuda sırasıyla 3.3, 6.7, 10, 50 ve 100 ppb'lik derişimlerde pH 5'te adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 2 saat gibi kısa bir sürede P(AAO-VA) kopolimerinin ortamda bulunan UO_2^{2+} iyonlarının tamamını adsorpladığı görülmüştür (Şekil 8.29).



Şekil 8.29. Sırasıyla 3.3, 6.7, 10, 50, 100 ppb derişimlerde yapılan adsorpsiyon çalışmaları

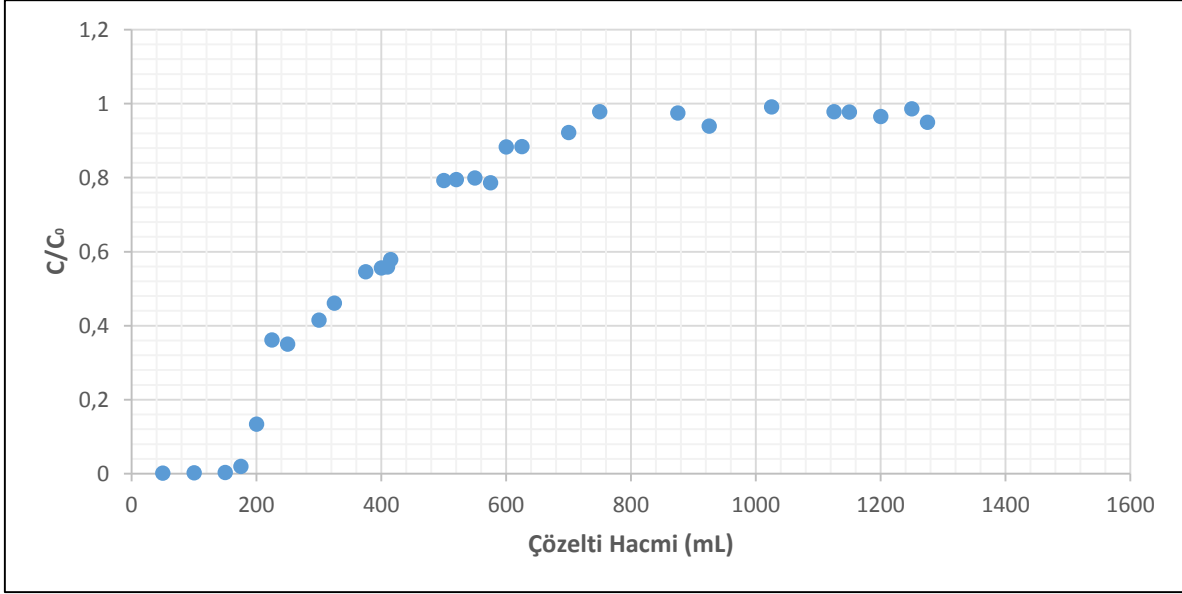
Yüksek derişimlerde ise derişim arttıkça adsorpsiyon miktarının artmaya devam ettiği, 600 ppm'de bile dengeye henüz ulaşılmadığı görülmektedir.



Şekil 8.30. Sırasıyla 8, 40, 85, 200, 400, 600 ppm derişimlerinde yapılan adsorpsiyon çalışmaları

8.5.5. Sürekli Akış Sistemi ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

0.7 cm yarıçapa sahip 5 cm uzunluğundaki cam kolona 100 mg P(AAO-VA) kopolimeri konarak 0.5 mL/dk sabit hızla pH 5'te 1ppm derişime sahip UO_2^{2+} çözeltisi geçirilmiş ve bu işlem 4 gün boyunca aralıksız devam etmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla örnekler alınmış bu örneklerin derişimleri (C) ölçülmüş ve başlangıç derişimine (C_0) oranlanarak, çözelti hacmine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 8.31).



Şekil 8.31. 1ppm ve pH 5'te sürekli sistem ile yapılmış adsorpsiyon çalışması

Şekil 8.30'daki grafikten görüldüğü gibi 200 mL'ye kadar kolon içerisindeki kopolimer tüm UO_2^{2+} iyonlarını adsorplamış sonrasında, 750 mL'ye kadar kolondan geçmiş olan çözeltideki uranil derişimi artmış ve sonrasında bu miktar sabitlemiştir. Buna göre kırılma noktasının 200 mL olduğu görülmüştür.

8.5.6. Desorpsiyon Çalışmaları

Literatürde deniz suyundan uranyumun geri kazanılması amacıyla geliştirilen adsorbanlara kazandırılmaya çalışılan diğer bir önemli özellik tekrar kullanılabilirliktir. Adsorbanların tekrar kullanılabilmesi ekonomik açıdan oldukça önemlidir. Bu amaçla çalışmada, uranyum adsorplamış P(AAO-VA) kopolimerinin tekrar kullanımı incelenmiştir. Orijinal UO_2^{2+} derişiminin, pH 5'te 9.91 ppm olarak ölçüldüğü deneyde P(AAO-VA) kopolimeri 0.1 M HCl ile yaklaşık 45 dakika muamele edildiğinde, adsorplanmış 9.76 mg UO_2^{2+} iyonlarının % 98'ini bırakmıştır. Süzülen P(AAO-VA)

kopolimer örnekleri 0.1 M NaOH ile rejenere edildikten sonra nötrale olana kadar deiyonize su ile yıkanmış ve sonrasında bir gün etüvde bir gün ise vakum etüvünde 40°C'de kurutulup sabit tartıma getirilmiştir.

İkinci döngüde ise sabit tartıma gelen P(AAO-VA) kopolimerleri orijinal UO_2^{2+} derişiminin pH 5'te 8.93 ppm olarak okunduğu deney sonunda gram P(AAO-VA) başına 8.39 mg adsorpsiyon miktarı göstermiş, asit ile muamelesinde ise bu miktarın 95%'ini geri bırakmıştır (Çizelge 8.2). Şekil 8.32'de desorpsiyon öncesinde ve sonrasında kopolimerin UO_2^{2+} iyonunu adsorplaması ve desorplaması sonucunda renginde meydana gelen değişiklikler gösterilmiştir. Fotoğraflardan UO_2^{2+} iyonu adsorplamış P(AAO-VA) kopolimerinin turuncu renginin desorpsiyon sonrasında kaybolduğu görülmüştür.

Çizelge 8.2. P(AAO-VA) kopolimerlerinin UO_2^{2+} adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri

| | | | 2. Döngü | | |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|
| Orijinal Çözeltilinin Derişimi | Adsorpsiyon Miktarı | Desorpsiyon Yüzdesi | Orijinal Çözeltilinin Derişimi | Adsorpsiyon Miktarı | Desorpsiyon Yüzdesi |
| 9.91ppm | 9.76 mg/g | 98% | 8.93ppm | 8.39 mg/g | 95% |

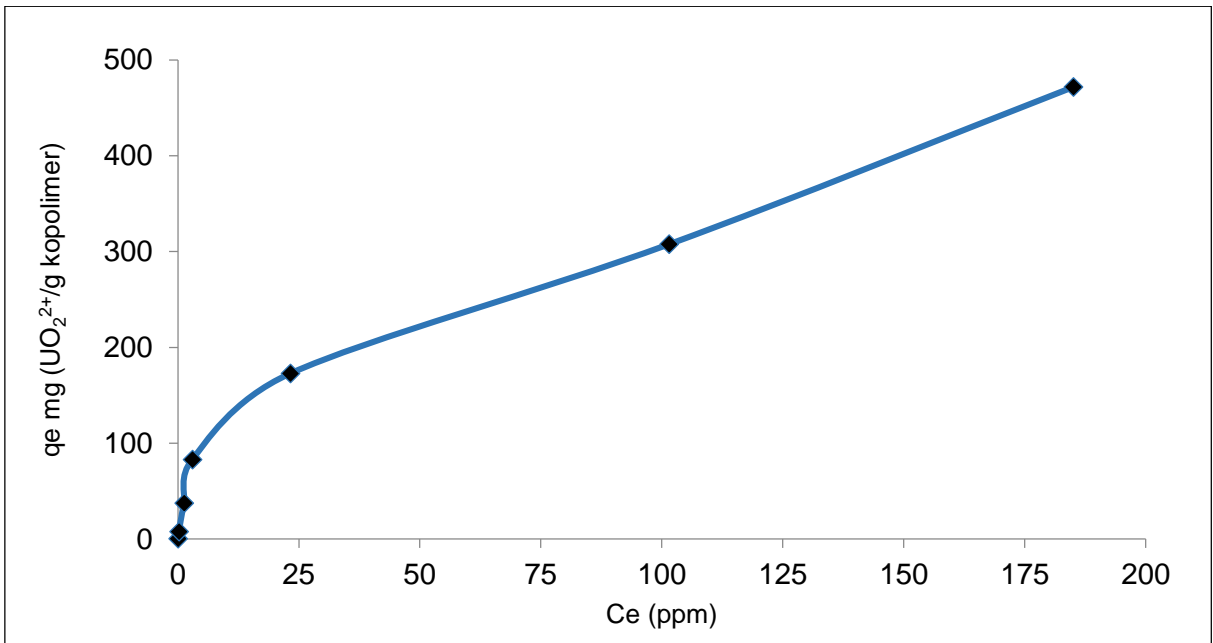
Bu sonuçlar, P(AAO-VA) kopolimerlerinin UO_2^{2+} adsorpsiyonunda ikinci kez kullanılabilirliğini göstermiştir.



Şekil 8.32. P(AAO-VA) kopolimerinin desorpsiyon öncesindeki (solda) ve sonrasındaki (sağda) görüntüleri

8.6. Adsorpsiyon İzoterminin İncelenmesi

Farklı derişimlerde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında tipik bir Langmuir izoterm eğrisi olan "S" tipi, adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu gösteren bir eğri elde edilmiştir [85] (Şekil 8.33). Ancak adsorpsiyonun dengeye ulaşmadığı eğrinin artma eğiliminden anlaşılmaktadır.

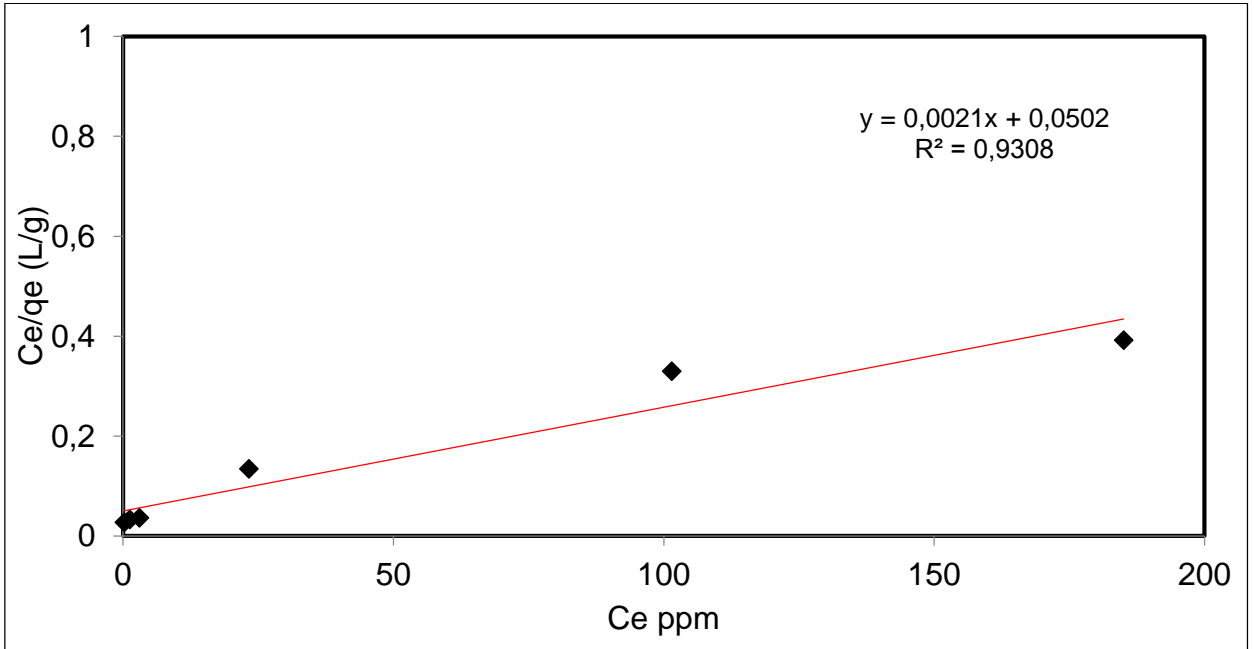


Şekil 8.33. Farklı derişimlerde yapılan adsorpsiyon çalışmalarının adsorpsiyon izotermini

P(AAO-VA) kopolimeri ile yapılmış UO_2^{2+} iyonları adsorpsiyon çalışmalarının adsorpsiyon karakteri, aşağıdaki eşitlik kullanılarak, doğrusal Langmuir izotermi ile incelenmiştir,

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_{mon}} \right) + \left(\frac{1}{q_{mon}} \right) C_e$$

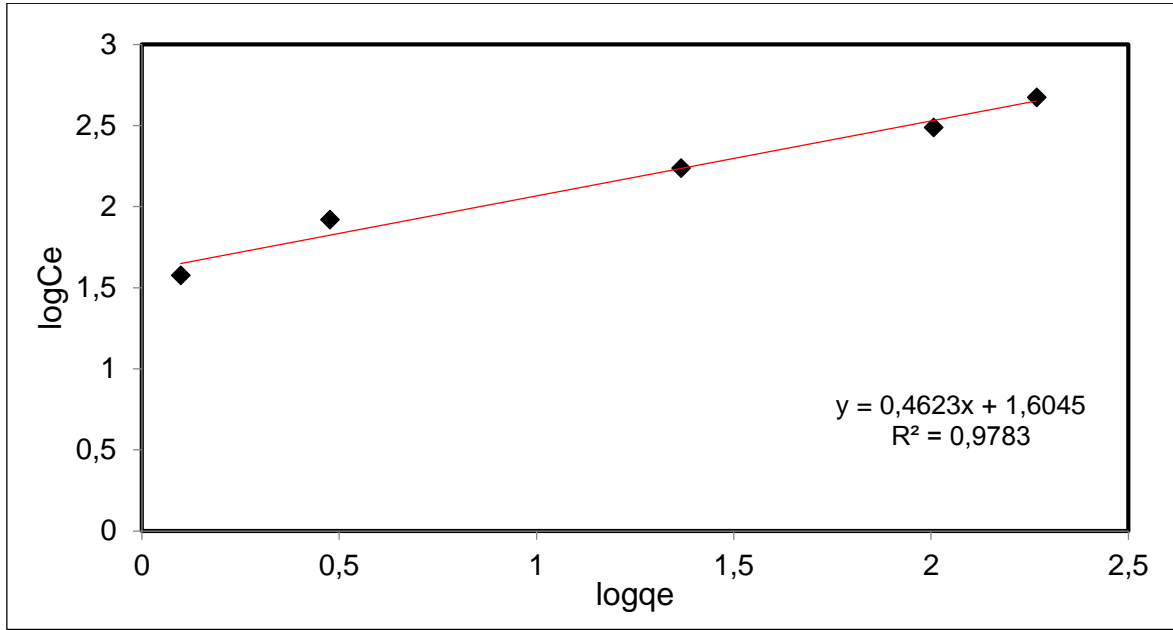
C_e denge anında çözültide kalan adsorplanan derişimi, q_e denge anında adsorplanan UO_2^{2+} derişimini ifade etmektedir. q_{mon} maksimum adsorpsiyon değerini verirken, K_L değeri ise Langmuir sabitidir. C_e/q_e ye karşı C_e çizilen grafiğin eğiminden q_{mon} değeri, y eksenini kestiği noktadan ise K_L değeri hesaplanmaktadır. Bu eşitliğe dayanarak Şekil 8.34'de görülen grafikten q_{mon} değeri 476 mg/g, K_L değeri ise 4.2×10^{-2} bulunmuştur.



Şekil 8.34. P(AAO-VA) kopolimerinin UO_2^{2+} iyonları adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

Buna göre toz halindeki P(AAO-VA) kopolimerinin pH 5 değerinde, maksimum UO_2^{2+} iyonu adsorpsiyonunun 476 mg/g olduğu sonucuna varılmıştır.

Adsorpsiyon karakteri Freundlich izotermine göre incelendiğinde Şekil 8.35'de elde edilen doğrusal grafiğin eğim noktasından $1/n$ değeri 0.46, Freundlich sabiti (K_f) ise 40.2 bulunmuştur. $1/n$ değeri sıfıra ne kadar yakınsa, adsorban yüzeyinin o kadar heterojen olacağından, P(AAO-VA) kopolimeri yüzeyinin kısmen heterojen olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 8.35. P(AAO-VA) kopolimerinin UO_2^{2+} iyonları adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Sonuç olarak P(AAO-VA) kopolimerinin UO_2^{2+} iyonu adsorpsiyonunun, Freundlich izotermine göre $1/n$ değerinin sıfıra yakın olması nedeniyle kısmen heterojen yüzeyler tarafından gerçekleştiği, bunun yanı sıra Langmuir izotermine göre ise adsorpsiyonun tek tabakalı olduğu ve adsorpsiyon maksimumunun $476 \text{ mg } UO_2^{2+}/\text{g}$ kopolimer olduğu sonucuna varılmıştır.

Kavaklı ve Güven tarafından yapılan çalışmada çift amidoksim grubu içeren amidoksimlenmiş poli (DPAAm)'ın adsorpsiyon maksimumunun $400 \text{ mg } UO_2^{2+}/\text{g}$ olduğu belirtilmiştir [11]. Şahiner ve arkadaşları tarafından % 30 PVP oranına sahip iç içe geçmiş polimerik ağ yapıları kullanılarak yapılmış çalışmada $750 \text{ mg } UO_2^{2+}/\text{g}$ [67], Pekel ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 1.00:1.00 akrilonitril:vinil piroolidon oranına sahip hidrojeller kullanılarak $540 \text{ mg } UO_2^{2+}/\text{g}$ [86], Pekel ve Güven tarafından yapılan 0.7:1 akrilonitril:vinil imidazol oranına sahip kopolimerlerle yapılan çalışmada ise $640 \text{ mg } UO_2^{2+}/\text{g}$ adsorpsiyon miktarları elde edilmiştir [68]. Bu sonuçlara bakarak, belirtilen çalışmalarda kullanılan adsorbanlardan daha az hidrofilitik olan (% 4.57 PVAc) P(AAO-VA) kopolimeri kullanılmasına ve yine belirtilen çalışmalardakinden daha düşük uranil başlangıç derişiminde (600 ppm) yapılan çalışmadan hesaplanan $476 \text{ mg } UO_2^{2+}/\text{g}$ adsorpsiyon maksimumuna bakarak, sentezlenen P(AAO-VA) adsorbanının denizden uranyum adsorpsiyonunda kullanılması bakımından umut vericidir.

Çizelge 8.3. Amidoksim grubu içeren adsorbanların UO_2^{2+} iyonu adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırması

| Araştırma Grubu | Adsorban | Adsorplanan Uranil İyonu Miktarı | Koşullar |
|------------------------------------|---|----------------------------------|---|
| Pekel ve arkadaşları (2000) [86] | Amidoksimlenmiş N-vinil 2-pirolidon/akrilonitril Kopolimer Hidrojelleri | 540 mg UO_2^{2+} / g kopolimer | Başlangıç Derişimi: 1850 ppm Kullanılan Adsorban Miktarı: 0.2 g pH: 4 |
| Pekel ve Güven (2003) [68] | Amidoksimlenmiş Poli(akrilonitril/N-vinilimidazol) Kopolimer Hidrojelleri | 640 mg UO_2^{2+} / g kopolimer | Başlangıç Derişimi: 1850 ppm Kullanılan Adsorban Miktarı: 0.1 g pH: 4 |
| Şahiner ve arkadaşları (1998) [67] | Amidoksimlenmiş N-vinil 2-pirolidon/akrilonitril İç İç Geçmiş Polimerik Ağ Yapıları | 750 mg UO_2^{2+} / g kopolimer | Başlangıç Derişimi: 1600 ppm Kullanılan Adsorban Miktarı: 0.15 g pH: 4 |
| Akkaş ve Güven (2004) [11] | Amidoksimlenmiş Poli(N,N'-dipropiyonitril akrilamit) Polimeri | 400 mg UO_2^{2+} / g kopolimer | Başlangıç Derişimi: 1500 ppm Kullanılan Adsorban Miktarı: 0.015 g pH: 5 |

9. TOPLU SONUÇLAR

- ❖ Uranil iyonu adsorpsiyonunu artırmak için, hidrofilik vinil alkol grupları içeren P(AAO-VA) kopolimerleri sentezlenmiştir. Bu sentez AKSA'dan temin edilen % 4.57 ve % 6.8 vinil asetat oranına sahip P(AN-VAc) kopolimerlerinin iki basamaklı modifikasyonu sonucu elde edilmiştir.
- ❖ İlk modifikasyon basamağı PAN yapısındaki nitril gruplarının hidroksilamin çözeltisi vasıtasıyla, ikinci modifikasyon basamağı ise PVAc yapısındaki asetat gruplarının sodyum hidroksit çözeltisi vasıtasıyla dönüşümünü içermektedir. Vinil asetat gruplarının vinil alkol gruplarına dönüşümü, ortamın hafif bazik olması (pH 7.30-7.70) ve reaksiyonun metanol ortamında gerçekleşmesi sebepleriyle, amidoksimasyon basamağında da dönüştüğü gözlenmiştir.
- ❖ Amidoksim yapısının varlığı ile amidoksimasyon ve alkoliz esnasında hidroliz olan vinil asetat gruplarının varlığı FT-IR, ¹H-NMR, XPS (C(1s), N(1s)), Elementel Analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Spektroskopik yöntemler ve elementel analiz yöntemi dönüşümlerin başarıyla gerçekleştiğini göstermiştir.
- ❖ Yapıların termal özellikleri ise DSC ve TGA yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Modifiye olmuş yapıların P(AN-VAc) kopolimerine kıyasla termal olarak daha az kararlı olduğu gözlenmiştir.
- ❖ Tamamiyle modifiye olmuş kopolimerler (P(AAO-VA)) ⁶⁰Co gama kaynağı ile 1.3, 4.5, 12, 30, 59 kGy doz miktarlarında ışınlanarak çapraz bağlı hale getirilmiştir. Çapraz bağlı yapıların yüzde jelleşmeleri jel fraksiyonlama yöntemiyle hesaplanmış, şişme oranı ve buna bağlı olarak uranil iyonu içeren çözeltinin difüzyonunun fazla olması sebepleriyle adsorpsiyon çalışmalarına en düşük jelleşmeye sahip olan, 1.3 kGy ışınlanmış örnekle devam edilmiştir.
- ❖ Adsorpsiyon çalışmalarında ise optimum pH ve zaman belirlenmiştir. Bunun için yapılan pH çalışmasında pH 5, 6 ve 7 değerlerinde gittikçe azalan adsorpsiyon miktarı olduğu görülmüştür. Bu azalmanın pH arttıkça UO₂²⁺ iyonlarının hidroksitleri şeklinde çökmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Kinetik çalışmasıyla da başlangıç derişimi 15 ppm olan çözeltide yapılan adsorpsiyon çalışmasında 23 saat sonunda UO₂²⁺ iyonlarının % 93'ünün tutulduğu, iki gün sonunda ise ortamdaki UO₂²⁺ iyonlarının % 99'unun

adsorplandığı görülmüştür. Derişim ile adsorpsiyon miktarının davranışında ise; denizlerde bulunan UO_2^{2+} derişiminin ortalama 3.3 ppb, Karadeniz'deki uranyum miktarının tahmini 6 ppb ve yine yer altı sularında ppb mertebesinde UO_2^{2+} olması sebepleriyle sırasıyla 3.3, 6, 10, 50,100 ppb derişimlerinde incelenmiştir. Buna göre derişim arttıkça adsorpsiyon miktarı doğrusal olarak artmıştır. 2 saat içerisinde ise ortamda neredeyse hiç UO_2^{2+} iyonu kalmamıştır. Bu veriler P(AAO-VA) kopolimerinin adsorpsiyon kinetiğinin oldukça hızlı olduğunu göstermiştir.

- ❖ Desorpsiyon çalışmalarında ise ilk desorpsiyon çalışmasında adsorplanan UO_2^{2+} iyonlarının % 98'ini, ikinci desorpsiyon çalışmasında ise % 95'ini bıraktığı sonucuna ulaşılmıştır. İkinci döngüde adsorpsiyon miktarının ilk döngünün %94'üne ulaşılması sentezlenen P(AAO-VA) kopolimerlerinin ikinci kez kullanılabilirliğini göstermiştir.
- ❖ Kolon çalışmalarında ise kırılma noktasının 200 ml gibi erken bir nokta olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ise kopolimerlerin kolona iyice istiflenmemesine bağlı olarak UO_2^{2+} iyonlarını sızdırması olduğu düşünülmektedir.
- ❖ Adsorpsiyon karakterinin incelenebilmesi için 10 ile 600 ppm değerleri arasında UO_2^{2+} derişimine sahip çözeltilerden adsorpsiyonlar yapılmıştır. Buna göre tipik "S" tipi Langmuir izotermi elde edilmiştir. Bu eğriye göre maksimum adsorpsiyon miktarı 476 mg UO_2^{2+} /g kuru polimerdir. Freundlich izoterminden ise $1/n$ değeri 0.46 bulunmuştur. Freundlich ve Langmuir izotermine göre adsorpsiyon heterojen yüzeylerde ve tek tabakalı şekilde gerçekleşmektedir.
- ❖ Sonuç olarak iki basamaklı modifikasyon ile sentezlenen yeni hidrofilik P(AAO-VA) kopolimeri yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu yeni kopolimer, enerjinin üretiminin günümüzüm en büyük problemlerinden biri olduğu ve gelecekte olacağı düşünüldüğünde, nükleer enerjiden faydalanabilmek için gerekli hammadde olan uranyumun denizlerden eldesini verimli olarak gerçekleştirebilecek bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

10. KAYNAKLAR

- [1] Sovacool, B.K., Valuing the greenhouse gas emissions from nuclear power: A critical survey, *Energy Policy*, 36, 8, 2940–2953, **2008**
- [2] Pierce, J., Working for a cleaner future, *Engineer*, 293, 7733, 48–50, **2007**
- [3] Nifenecker, H., Future electricity production methods Part 1, *Nuclear energy Rep. Prog. Phys.*, 74, 2, 1–28, **2011**
- [4] Asif, M., Muneer, T., Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 7, 1388–1413, **2007**
- [5] Nuclear Energy Agency, O. Uranium, 2009: Resources, Production and Demand, Paris, **2010**
- [6] Saito, K., Miyauchi, T., Diffusivities of uranium in artificial seawater, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 7, 545, **1981**
- [7] Egawa, H., Harada, H., Recovery of uranium from seawater by using chelating resins containing amidoxime groups, *Nippon Kagaku Kaishi*, 4, 958–959, **1979**
- [8] Vernon, F., Shah, T., The extraction of uranium from seawater by poly(amidoxime)/poly(hydroxamic acid) resins and fibre, *Reactive Polymers*, 1, 301–308, **1983**
- [9] Astheimer, L., Schenk, H.J., Witte, E.G., Schwochau, K., Development of sorbers for the recovery of uranium from seawater. Part 2. The accumulation of uranium from seawater by resins containing amidoxime and imidoxime functional groups, *Separation Science and Technology*, 18, 307–339, **1983**
- [10] Collega, M.B., Siggia, S., Barnes, R. M., Synthesis and Characterization of a Poly(acrylamidoxime) Metal Chelating Resin, *Analytical Chemistry*, 52, 967–972, **1980**
- [11] Kavaklı, P.A., Uzun, C., Güven, O., Synthesis, characterization and amidoximation of a novel polymer: poly(N,N'-dipropionitrile acrylamide), *Reactive and Functional Polymer*, 61, 245–254, **2004**
- [12] Tamada, M., Current status of technology for collection of uranium from seawater, Erice Seminar **2009**

- [13] World Nuclear Association, <http://www.world-nuclear.org/info/Nuclear-Fuel-Cycle/Introduction/Energy-for-the-World---Why-Uranium> (Ağustos, 2013)
- [14] Stephens, W.E., Nuclear Fission and Atomic Energy, *Inman Press*, 2007
- [15] World Nuclear Association, <http://www.world-nuclear.org/info/Facts-and-Figures/Heat-values-of-various-fuels>, (Ağustos, 2013)
- [16] Analysis of the Uranium Supply to 2050, "International Atomic Energy Agency, STI/PUB/1104, May 2001
- [17] International Energy Outlook 2011, "US Energy Information Administration"
- [18] Kim, J., Tsouris, C., Mayes, R.T., Oyola, Y., Saito, T., Janke, C.J., Dai, S., Schneider, E., Sachde, D., Recovery of uranium from seawater: a review of current status and future research needs, *Separation Science and Technology*, 48, 367–387, 2013
- [19] Schwochau, K., Extraction of metals from sea water, *Inorganic Chemistry*, 124, 91–133, Springer: Berlin, 1984
- [20] Wang, L., Meng, C., Ma, W., Preparation of lithium ion-sieve and utilizing in recovery of lithium from seawater, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 3, 65–67, 2009
- [21] Wang, D., Yuan, J., Liu, Y., Analysis method of the concentration of lithium in seawater, *Yanye Yu Huagong*, 37, 33–34, 44, 2008
- [22] Rao, L., Recent International R&D Activities in the Extraction of Uranium from Seawater, In LBNL-4034E, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, USA, 2011
- [23] Davies, R.V., Kennedy, J.; McIlroy, R.W.; Spence, R.; Hill, K.M., Extraction of Uranium from Sea Water, *Nature*, 203, 4950, 1110–1115, 1964
- [24] Kanno, M., Present Status of Study on Extraction of Uranium from Sea Water, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 21, 1-9, 1984
- [25] Zhang, A., Uchiyama, G., Asakura, T., pH Effect on the uranium adsorption from seawater by a macroporous fibrous polymeric material containing amidoxime chelating functional group, *Reactive and Functional Polymers*, 63, 2, 143–153, 2005
- [26] Sekiguchi, K., Saito, K., Konishi, S., Furusaki, S., Sugo, T., Nobukawa, H. Effect of seawater temperature on uranium recovery from seawater using amidoxime adsorbents, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 33, 3, 662–666, 1994

- [27] Simsek, S., Ulusoy, U., Uranium and lead adsorption onto bentonite and zeolite modified with polyacrylamidoxime, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1–11, **2011**
- [28] Anirudhan, T.S., Tharun, A.R., Rijith, S., Suchithra, P.S., Synthesis and characterization of a novel graft copolymer containing carboxyl groups and its application to extract uranium(VI) from aqueous media, *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 2, 874–884, **2011**
- [29] Seko, N., Katakai, A., Hasegawa, S., Tamada, M., Kasai, N., Takeda, H., Sugo, T., Saito, K., Aquaculture of uranium in seawater by a fabric-adsorbent submerged system, *Nuclear Technology*, 144, 2, 274–278, **2003**
- [30] Mohan, D., Pittman, C.U., Arsenic removal from water wastewater using adsorbents, A critical review, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1–53, **2007**
- [31] Fan, F., Ding, H., Bai, J., Wu, X., Lei, F., Tian, W., Wang, Y., Qin, Z., Sorption of uranium (VI) from aqueous solution onto magnesium silicate hollow spheres, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 289, 2, 367–374, **2011**
- [32] Comarmond, M.J., Payne, T.E., Harrison, J.J., Thiruvoth, S., Wong, H.K., Aughterson, R.D., Lumpkin, G.R., Muller, K., Foerstendorf, H., Uranium sorption on various forms of titanium dioxide ions for surface area, surface charge, and impurities, *Environmental Science Technology*, 45, 13, 5536–5542, **2011**
- [33] Brennecka, G.A., Wasylenki, L.E., Bargar, J.R., Weyer, S., Anbar, A.D., Uranium isotope fractionation during adsorption to Mn-oxyhydroxides, *Environmental Science Technology*, 45, 4, 1370–1375, **2011**
- [34] Sadeghi, S., Sheikhzadeh, E., Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 2–3, 861–868, **2009**
- [35] Sun, Y., Yang, S., Sheng, G., Guo, Z., Tan, X., Xu, J., Wang, X., Comparison of U(VI) removal from contaminated ground water by nanoporous alumina and non-nanoporous alumina, *Separation and Purification Technology*, 83: 196–203, **2012**
- [36] Lefevre, G., Noinville, S., Fedoroff, M., Study of uranyl sorption onto hematite by in situ attenuated total reflection-infrared spectroscopy, *Journal of Colloid Interface Science*, 296: 608–613, **2006**
- [37] Nakamura, S., Mori, S., Yoshimuta, H., Ito, Y., Kanno, M., Uranium adsorption properties of hydrous titanium oxide granulated with polyacrylonitrile, *Separation Science Technology*, 23, 6–7, 731–743, **1988**

- [38] Ooi, K., Ashida, K., Katoh, S., Sugasaka, K., Rate of uranium adsorption on hydrous titanium(IV) oxide granulated with polyacrylic hydrazide, *Journal of Nuclear Science Technology*, 24, 315–322, **1987**
- [39] Hori, T., Yamawaki, M., Kanno, M., Uranium adsorption properties of hydrous titanium oxides in seawater, *Journal of Nuclear Science Technology*, 24, 5, 377–384, **1987**
- [40] Fujiki, Y., Komatsu, Y., Sasaki, T., Katoh, S., Miyazaki, H., Heat-treatment of crystalline hydrated titania fibers and adsorption behavior of uranium from seawater, *Yogyo Kyokaishi*, 92, 660–664, **1984**
- [41] Kelmers, A.D., Status of Technology for the recovery of uranium from seawater, *Separation Science Technology*, 16, 9, 1019–1035, **1981**
- [42] Lieser, K.H., Thybusch, B., Sorption of uranyl ions on hydrous titanium dioxide, *Fresenius' Z Journal of Analytical Chemistry*, 332, 351–357, **1988**
- [43] Yamashita, H., Ozawa, Y., Nakajima, F., Murata, T., The collection of uranium from seawater with hydrous metal oxide. IV. Physical properties and uranium adsorption of hydrous titanium(IV) oxide, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 53, 3050–3053, **1980**
- [44] Gadd, G.M., Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 84, 1, 13–28, **2009**
- [45] Chauhan, K., Chauhan, G.S., Separation of uranyl ions on starch-based functional hydrogels: Mechanism and kinetics, *Separation Science and Technology*, 46 (1): 172–178, **2011**
- [46] Kim, J., Kim, M.Y., Kim, H.S., Hah, S.S., Binding of uranyl ion by a DNA aptamer attached to a solid support, *Bioorganic Medicinal Chemistry Letters*, 21, 4020–4022, **2011**
- [47] Oshita, K., Seo, K., Sabarudin, A., Oshima, M., Takayanagi, T., Motomizu, S., Synthesis of chitosan resin possessing a phenylarsonic acid moiety for collection concentration of uranium and its determination by ICP-AES, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390, 7, 1927–1932, **2008**
- [48] Acharya, C., Joseph, D., Apte, S.K., Uranium sequestration by a marine cyanobacterium, *Synechococcus elongatus* strain BDU=75042, *Bioresource Technology*, 100, 7, 2176–2181, **2009**

- [49] Sakaguchi, T., Nakajima, A., Recovery of uranium from sea-water by immobilized tannin, *Separation Science Technolgy*, 22, 6, 1609–1623, **1987**
- [50] Nakajima, A., Sakaguchi, T., Recovery of uranium by tannin immobilized on matrices which have amino group, *Journal of Chemical Technolgy and Biotechnolgy*, 47, 1, 31–38, **1990**
- [51] Tsezos, M., Noh, S.H., Extraction of uranium from seawater using biological origin adsorbents, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 62, 559–561, **1984**
- [52] Tsuruta, T., Removal and recovery of uranium using micro-organisms isolated from Japanese uranium deposits, *Journal of Nuclear Science and Technolgy*, 43, 8, 896–902, **2006**
- [53] Kobuke, T.Y., Nishiya, T., Extraction of uranium from seawater by polymer-bound Macrocyclic hexaketone, *Nature*, 280, 665-666, **1979**
- [54] Liang, C., Dai, S., Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding interaction, *Journal of American Chemical Society*, 128, 16, 5316–5317, **2006**
- [55] Chudasama, C.D., Sebastian, J., Jasra, R.V., Pore-Size engineering of zeolite A for the size=shape selective molecular separation, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 44, 6, 1780–1786, **2005**
- [56] Tian, G., Geng, J., Jin, Y., Wang, C., Li, S., Chen, Z., Wang, H., Zhao, Y., Li, S., Sorption of uranium(VI) using oxime-grafted ordered mesoporous carbon CMK-5, *Journal of Hazardous Material*, 190, 1–3, 442–450, **2011**
- [57] Zhao, Y., Liu, C., Feng, M., Chen, Z., Li, S., Tian, G., Wang, L., Huang, J., Solid phase extraction of uranium(VI) onto benzoylthiourea-anchored activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 176, 1–3, 119–124, **2010**
- [58] Starvin, A.M., Rao, T.P., Solid phase extractive preconcentration of uranium(VI) onto diarylazobisphenol modified activated carbon, *Talanta*, 63, 2, 225–232, **2004**
- [59] Kim, J., Lee, H., Yeon, J.-W., Jung, Y., Kim, J., Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by nanoporous carbon and its chelating polymer composite, *Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 286,1, 129–133, **2010**
- [60] Cho, H.K., Park, J.S., Han, D.H., Bondar, I., Radiation-chemical synthesis of polypropylene fabrics with sulfonic acid functional groups, *Nuclear Instrumemts and Methods in Physics Research Section B*, 269, 7, 636–641, **2011**

- [61] Wojnarovits, L., Foldvary, C.M., Taka'cs, E., Radiation-induced grafting of cellulose for adsorption of hazardous water pollutants: A review, *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 8, 848–862, **2010**
- [62] Okamoto, J., Sugo, T., Katakai, A., Omichi, H., Complex-forming polymer prepared by electron beam radiation-induced graft polymerization, *Radiation Physics and Chemistry*, 25, 1–3, 333–342, **1985**
- [63] Tiemann, F., Krüger, P., *Ber.*, 17, 1685, **1884**
- [64] Lossen, W., Schifferdecker, Ann, 166, 295, **1873**
- [65] Krug, P., *Ber.*, 17, 128, **1884**
- [66] Dubsky, Trtilek, Journal Collection of *Czechoslovak Chemical Communication*, 6, 310, **1933**
- [67] Şahiner, N., Saraydin, D., Karadağ, E., Guven, O., Swelling and dye adsorption properties of radiation induced N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile hydrogels, *Polymer Bulletin*, 41, 3, 371-378, **1998**
- [68] Pekel, N., Guven, O., Separation of uranyl ions with amidoximated poly(acrylonitrile/N-vinylimidazole) complexing sorbents, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 212, 155-161, **2003**
- [69] Kavaklı, P.A., Seko, N., Tamada, M., Güven, O., Adsorption efficiency of a new adsorbent towards uranium and vanadium ions at low concentrations, *Separation Science and Technology*, 39, 1631-1643, **2004**
- [70] Choi, S.H., Nho, Y.C., Adsorption of UO_2^{2+} by polyethylene adsorbents with amidoxime, carboxyl, and amidoxime/carboxyl group, *Radiation Physics and Chemistry* 57, 187-193, **2000**
- [71] Özeroğlu, C., Metin, N., Adsorption of uranium ions by crosslinked polyester resin functionalized with acrylic acid from aqueous solution, *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 292,923–935, **2012**
- [72] Egawa, H., Nakayama, M., Nonaka, T., Sugihara, E., Recovery of uranium from sea water. IV. Influence of crosslinking reagent of the uranium adsorption Of macroreticular chelating resin containing amidoxime groups, *Journal of Applied Polymer Science*, 33, 6, 1993-2005, **1987**
- [73] Çaykara, T., Alaslan, Ş. Ş., Gürü, M., Bodugöz, H., Güven, O., Preparation and characterization of poly(isobutyl methacrylate) microbeads with grafted amidoxime groups, *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1569-1576, **2007**

- [74] Galsstone, S., Lewis, D., Elements of physical chemistry, Second Edition, London, **1960**
- [75] Krishna, R.M., Swamy, A.V.V.S, Physico-chemical key parameters, Langmuir and Freundlich isotherm and Lagergren rate constant studies on the removal of divalent nickel from the aqueous solution onto powder of calcined brick, *International Journal of Engineering Research and Development*, 4, 1, 29-38, **2012**
- [76] Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L., Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: coconut (Cocosnucifera) bunch waste, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 65–72, **2008**
- [77] Yang, R. T., Adsorption Fundamentals and Applications, *John Wiley & Sons, Inc.*, **2003**
- [78] H. Egawa and H. Harada, Recovery of uranium from sea water by using chelating resins containing amidoxime groups, *Nippon Kagaku Kaishi*, 958-959, **1979**
- [79] Çetiner, S., Şen, S., Arman, B., Saraç, A. S., Acrylonitrile/Vinyl Acetate Copolymer Nanofibers With Different Vinylacetate Content, *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 3830-3838, **2013**
- [80] Litmanovich, A. D., Plate, N. A., Alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile. On the reaction mechanism, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201, 2176-2180, **2000**
- [81] Gorka, J., Mayes, R. T., Baggetto, L., Veith, G. M., Dai, S., Sonochemical functionalization of mesoporous carbon for uranium extraction from seawater, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 3016-3026, **2013**
- [82] Shakesheff, K. M., Evora, C., Soriano, I., Langer, R., The Adsorption of Poly(vinyl alcohol) to Biodegradable Microparticles Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), *Journal of Colloid and Interface Science*, 185, 538-547, **1997**
- [83] Wilkie, C. A., McKinney, M. A., Xue, T. J., The Thermal Degradation of Polyacrylonitrile, *Polymer Degradation and Stability*, 58, 193-202, **1997**
- [84] Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D., 1960, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface area of solids, *Journal of American Chemical Society*, 786, 3973-3993, **1960**
- [85] Pearson, R.G., Hard and Soft Acids and Bases, *Journal of American Chemical Society*, 85, 3533-3539, **1963**

[86] Pekel, N., Şahiner, N., Akkaş, P., Güven, O, Polymer Bulletin, 44, 593-600, 2000

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Ali Eren Atıcı

Doğum Yeri : Altındağ

Medeni Hali : Bekar

E-posta : atici05@hacettepe.edu.tr

Adresi : A.Ayrancı Mah. Meneviş Sok. 26/20 Çankaya/ANKARA

Eğitim

Lise : Anıttepe Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi (2001-2005)

Lisans: Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü (2005-2010)

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Polimer Anabilim Dalı (2010-)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce-İyi, İsveççe-Başlangıç Seviyesi

İş Deneyimi

-

Deneyim Alanları

-

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Yok

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

Yok