

**POLİAKRİLAMİT-ALUMİNOSİLİKAT
KOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYONU
VE TORYUM İÇİN ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**DEMET BAYBAŞ
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
SİVAS-2009**

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİAKRİLAMİT-ALUMİNOİLİKAT KOMPOZİTLERİN
KARAKTERİZASYONU VE TORYUM İÇİN ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DEMET BAYBAŞ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
SİVAS-2009**

**POLİAKRİLAMİT-ALUMİNOSİLİKAT KOMPOZİTLERİN
KARAKTERİZASYONU VE TORYUM İÇİN ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DEMET BAYBAŞ

*DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
SİVAS-2009*

Danışman
Ulvi ULUSOY

Bölümü-Ünvanı
Fizikokimya-Doç. Dr.

İmza

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan “Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
EKLER DİZİNİ	xvii
KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Adsorpsiyon	2
1.2. Kompozitler	7
1.3. Kil mineralleri ve Bentonit	9
1.4. Zeolitler	12
1.4.1. Klinoptilolit	14
1.4.2. Y-Zeolit	15
1.5. Poliakrilamid	16
1.6. Fitik asit	19
1.7. Toryum	20
2. DENEYSEL TEKNİK	26
2.1. Deneylerin Yapıldığı Yer ve Tarih	26
2.2. Kullanılan Maddeler	26
2.3. PAA-B, PAA-Z ve PAA-YZ Kompozitlerinin Hazırlanması	30
2.5. Yapısal Analizler	28
2.5.1. FT-IR Analizleri	28
2.5.2. XRD, SEM, BET-Porozite ve TGA Analizleri	28
2.5.3. Sıfır Yük Noktasının (SYN) Saptanması	28
2.6. Sulu Çözeltilerden Th^{4+} Adsorpsiyonu	29
2.6.1. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi	29
2.6.2. Adsorpsiyonun Derişimle Değişimi	30
2.6.3. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi	30
2.6.4. Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimi	30
2.6.5. Tekrar Kullanılabilirlik (Rejenerasyon) Araştırması	31
2.6.6. Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisi	31
2.6.7. Adsorbanların Th^{4+} Seçiciliği	31

2.7 Kayaç ve Kömür Örneklerinin Th içeriklerinin γ -Spektrometrik Ölçülmesi ve Bunlardan Asitle Özütleme	33
2.7.1. Kayaç ve Kömür Örneklerinin Th içeriklerinin γ -Spektrometrik Ölçülmesi	33
2.7.2. Kayaçtan Asitle Özütleme	34
2.7.3. Kömür Örneklerinden Asitle Özütleme	34
2.8. Doğal Örneklerden Th Adsorpsiyonu	34
2.8.1. ADR Kullanarak Th Saflaştırma	35
2.8.2. Kayaç ve Kömür Özütlerinden Th Adsorpsiyonu	36
2.8.3. Adsorbanlardan Kayaç Kökenli Th'nin Geri Kazanımı	36
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
3.1 Verilerin Değerlendirilmesi	37
3.1.1. Adsorbanların Yapısal Karakterizasyonlarında XRD Değerlendirilmesi	37
3.1.2. Adsorpsiyon İzotermelerinin Değerlendirilmesi	37
3.1.3. Adsorpsiyonun Zamanla Değişiminin (Kinetik) Değerlendirilmesi	39
3.1.4. Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin (Termodinamik) Değerlendirilmesi	41
3.2. Adsorbanların Yapısal Karakterizasyonu	42
3.2.1. FT-IR Analizleri	42
3.2.2. XRD Analizleri	47
3.2.3. BET Yüzey Alanları ve Gözeneklilik (Porozite)	53
3.2.5. Kompozit ve Bileşenlerinin SEM Görüntüleri	58
3.2.6. Sıfır Yük Noktası	62
3.3. Sulu Çözeltiden Th^{4+} Adsorpsiyonu	64
3.3.1. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi	64
3.3.2. Adsorpsiyonun Derişimle Değişimi	69
3.3.3. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi (Kinetik)	79
3.3.4. Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimi (Termodinamik)	84
3.3.5. Tekrar Kullanılabilirlik (Rejenerasyon)	88
3.3.6. Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisi	93
3.3.7. Adsorbanların Th^{4+} Seçiciliği	94
3.4. Doğal Örneklerden Th^{4+} Adsorpsiyonu	98
3.4.1. Kayaç ve Kömür Örneklerinin Th içeriklerinin γ -Spektrometrik Ölçülmesi	98
3.4.2. ADR Kullanarak Th Ayırma	103
3.4.3. Kayaç Özütlerinden Th Adsorpsiyonu	105
3.4.4. Adsorbanların Kolon Uygulaması	107

3.4.5. Kömür/Kül Özütlelerinden Th Adsorpsiyonu	114
4. SONUÇLAR	116
5. KAYNAKLAR	125
6. ÖZGEÇMİŞ	138
7. EKLER	139

ÖZET

Doktora

Poliakrilamit-Aluminosilikat Kompozitlerin Karakterizasyonu Ve Toryum İçin Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması

Demet BAYBAŞ

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı SİVAS

Danışman: Doç. Dr. Ulvi ULUSOY

Bu araştırmanın amacı, bir hidrojel olan Poliakrilamitin (PAA) ‘konukçu’, ilgilenilen adsorban minerallerin ise [Bentonit (B), Zeolit (Z) ve Y-Zeolit (YZ)] ‘konuk’ olarak tanımlanabileceği kompozit adsorbanların hazırlanması, karakterizasyonu ve Th için adsorban özelliklerinin araştırılmasıdır. PAA-B ve PAA-Z’nin hazırlanması, karakterizasyonu ve Fe, Zn, Pb ve U için adsorban özellikleri daha önce yapılan bir yüksek lisans tezi kapsamında yer almıştır. Yalnızca FT-IR ile sınırlı olan önceki araştırmadaki karakterizasyon çalışması, bu çalışmada yapılan TGA, SEM, BET-Porozite ve sıfır yüzey yük noktası (SYN) analizleri ile detaylandırılmıştır. Th için adsorban özellikler, PAA-B ve PAA-Z’ye ek olarak PAA-YZ ve ticari bir katyon değiştirici (KDR) için de incelenerek ayrıntılı bir şekilde araştırılmış, kompozitlerin fitik asitle (FA) yüzey modifikasyonunun adsorpsiyona olan etkisi incelenmiştir.

Biri tabakalı ve faz farklı nanokompozit (PAA-B) diğer ikisi ise faz farklı mikro kompozit (PAA-Z ve PAA-YZ) olarak sınıflandırılan bu kompozitler, ilgili mineralleri

süspansiyon olarak içeren akrilamit çözeltisinde akrilamitin bir çapraz bağlayıcı eşliğinde doğrudan polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir.

Th ile ilgili adsorpsiyon özellikler; pH, derişim, zaman (kinetik), sıcaklık (termodinamik), iyonik şiddet ve farklı metal iyonları varlığında seçicilik açısından incelenmiş, adsorbanları karakterize eden ilgili parametreler türetilmiştir. Adsorbanların tekrar kullanılabilirlik (rejenerasyon) ve doğal örneklerden (florit ve kömür örnekler) elde edilen özüt çözeltiilerde bulunan Th için adsorpsiyon özellikleri incelenmiş, doğal örnek özütleri için kolon kromatografisi uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Yalnızca Th içeren çözeltiilerde Th derişim ölçümleri Arsenazo-III'ün kompleksleştirici şelat olarak kullanıldığı spektrofotometrik yöntemin doğrudan, Th'ye eşlik eden ve girişime neden olan diğer metal iyonlarının varlığında ise ticari bir anyon değıştirici reçinenin (ADR) kullanıldığı saflaştırma işlemlerinden sonra uygulanmasıyla ölçülmüştür. Ölçümlerde gama-spektrometrik ölçme yöntemi de kullanılmış, bu yöntemin kullanımında hem spektrofotometrik yöntemi doğrulamak hem de Th ile sürekli dengedeki izotopların adsorplanabilirliklerini araştırmak amaçlanmıştır.

Oluşturulan kompozit yapıların FT-IR, XRD, TGA, SEM, BET-porozite ve SYN analizleri kompozit oluşumu ile ilgili kesin kanıtlar sunmuş, yapıların polimer/mineral hibrit oluşumu değil faz farklı karışımlar olduğunu kanıtlamıştır. Fitik asit (FA) ile modifikasyonların mineral-FA bağlanması ile gerçekleştiği gözlenmiştir.

Adsorpsiyonun pH ile değışimi araştırması, tüm adsorbanlar için adsorplanan miktarın artan pH ile arttığını göstermiş, bulunan adsorpsiyon miktarları ilgilenilen minerallerin PAA ile kompozit olarak kullanımının adsorpsiyon kapasitelerini anlamlı bir şekilde artırdığını kanıtlamıştır. Yapıların FA ile modifikasyonu ise bu artışı daha da yükseltmiştir.

Adsorpsiyonun derişimle değışimi incelenmesi sonucu elde edilen izotermilerin tümünün Giles sınıflandırmasındaki L veya H tipte olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, kullanılan kompozitlerin Th'a olan yüksek adsorpsiyon ilgisi olarak nitelendirilmiştir. Deneysel izotermilerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modellerine uyumundan türetilen parametreler bu ilgiyi kanıtlamıştır. PAA-Z ve Z için bulunan değerlerin kıyaslanmasından PAA-Z'ye ait artışın oldukça çarpıcı olduğu gözlenmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili araştırma sonuçları adsorpsiyonun sözde (pseudo) ikinci derece modelle açıklanabileceğini göstermiştir. İkinci derece hız denklemine uyum ve Weber-Morris modelinden iki doğrusal bileşen elde edilmesi; adsorpsiyonun derişime

bağlı, kimyasal olduğunu ve hız belirleyen basamağın iyon değişimi/kompleks oluşumu olduğunu kanıtlamıştır.

Adsorpsiyon entalpi değişim değerleri, araştırması yapılan tüm adsorbanlar için Th adsorpsiyonunun ısı alan, $\Delta H > 0$ (endotermik) olduğunu kanıtlamış, kompozit ve modifiye yapılara Th^{4+} adsorpsiyonu için gerekli ısı, saf minerallerden daha düşük bulunmuştur. Bu durum kompozit yapısındaki PAA'nın adsorpsiyon sürecine katalizör etkisi olarak değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon sürecinin beklenildiği gibi kendiliğinden olduğunu gösteren serbest entalpi ($\Delta G < 0$) değerlerindeki değişim de adsorpsiyonun kompozit yapılara daha istemli bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamıştır. Entropi değişim değerleri sürecin entropi artışı, $\Delta S > 0$ olduğunu göstermiştir. DR modelinden türetilen serbest enerji (E_{DR}) değerlerinin 8 kJ mol^{-1} değerinden büyük bulunması adsorpsiyonunun serbest enerji açısından da tüm adsorbanlar için kimyasal olduğunu göstermiştir.

Kompozitlerin yeniden kullanılabilirlikleri ilgili sonuçlar; PAA-B ve PAA-Z'nin rejenere edilerek tekrar kullanılabilir olduğunu, FA modifiye yapılar ve YZ içeren kompozitlerin ise kimyasal kararsızlık nedeniyle olarak etkin kullanılamayacaklarını göstermiştir.

Adsorbanlara Th adsorpsiyonunun CaCl_2 derişimine bağlı iyonik şiddetle değişiminin incelemesi, artan ortam iyon şiddetinin PAA-B dışındaki tüm yapılar için Th adsorpsiyonunu azaltıcı yönde etkilediğini kanıtlamıştır.

Adsorbanların diğer metal iyonlarından (Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Tb^{3+}) birinin bulunduğu ortamdan Th seçiciliği araştırması, bu araştırmanın ilgisini oluşturan tüm adsorbanların Th için olan yüksek adsorpsiyon kapasitesini koruduğunu göstermiştir.

Adsorbanların kolon uygulaması sonuçları, kullanılan kompozit adsorbanların tümünün polimer temelli KDR ile karşılaştırılabilir derecede yüksek miktarda Th adsorpladığını göstermiştir. Kolon uygulamasında, Th ile sürekli dengedeki izotoplardan ^{212}Pb , ^{212}Bi ve ^{208}Tl 'nin adsorpsiyon davranışları incelenmiş, Th ve bu radyoaktif türlerin farklı sıyırma (eluent) çözeltileri ile geri kazanım davranışlarından Th saflaştırma ile ilgili dikkat çekici sonuçlar bulunmuştur.

Anahtar Sözcükler: Adsorpsiyon, kompozit, bentonit, zeolit, Na-Y-zeolit, toryum, fitik asit, Arsenazo-III, alüminosilikat

SUMMARY

PhD Thesis

The Characterization of Polyacrylamide- Aluminosilicate Composites and The Investigations for Their Adsorptive Features for Thorium

by

Demet BAYBAŞ

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Ulvi ULUSOY

The concerns of this investigation are that the preparation of composites adsorbents containing Polyacrylamide (PAA) as the host and the minerals [Bentonite (B), Zeolite (Z) and Y-Zeolite (YZ)] as the guests, the characterization and the investigation of the adsorptive features for Th. PAA-B and PAA-Z were of the subject of an MSc studied previously in which the preparation and characterization together with adsorptive features for Fe, Zn, Pb and U were of interests. The characterization limited with FT-IR therein was expanded and detailed by TGA, SEM, BET-Porosity and Point of Zero Charge (PZC) analysis. The adsorptive features for Th was also investigated in details for PAA-YZ and a commercial cation exchange resin (CER) as well as for PAA-B and PAA-Z, and the effects of surface modification of these composites by phytic acid (Phy) on the adsorptive features were of the intents.

These composites, which could be classified in layered and phase separated nano-composite (PAA-B), and phase separated micro-composites (PAA-Z nad PAA-YZ) were

prepared direct polymerization of AA solutions containing mineral suspensions by accompaniment of a cross linking agent.

Adsorptive features for Th were investigated in view of its dependency on pH, concentration, time (kinetics), temperature (thermodynamics), ionic strength and selectivity in the presence of any other competitive metal ions, from which the associated parameters characterizing the adsorbents were obtained. Reusability (regeneration) of the composites and their Th sorption properties from extracts obtained from natural samples (florite and coal ashes) were studied, and applicability of the composites in column chromatography for these natural extracts was investigated.

The measurement of Th in solution containing Th alone was performed by the spectrophotometric method, where Arsenazo-III was used as complexing agent. A Th purification procedure involving anion exchange resin (AER) was applied for solutions containing Th and accompaniment ions that were potential interferences, after which the spectrophotometric method was employed. Gamma-spectrometric method was also used in the determinations so that to confirm the accuracy of measurements by the spectrophotometry and also to investigate absorbability of the radio-isotopes in secular equilibrium with Th.

The analysis of the synthesized composites by FT-IR, XRD, TGA, SEM, BET-porosity and PZC introduced certain evidences for the formation of composites, they proved that the formations were not hybrids but were phase separated mixtures.

Results of the investigation associated with adsorption dependence to pH showed that the adsorbed amounts increased with increasing pH, the use of minerals in their composites significantly improved Th adsorption capacities in comparison to their uses in their bare forms. The Phy modification was further improved the capacities.

All the isotherms obtained from the adsorption dependency on concentration were of L and H type of Giles classification which qualified that the high adsorption affinity of Th to the composites. The parameters obtained from Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radsushkevich models were proved the quality of this affinity. The difference in parameters found for Z and PAA-Z in favor of PAA-Z was worthy noting.

The results of investigations related to the adsorption kinetics indicated that the sorption process could be explained by the second order kinetic model. The fitness to the second order model and the provision of linear lines with two components from Weber-Morris model proved the facts that the adsorption process was concentration dependent, chemical and the rate defining step was ion exchange/complex formation.

The values of enthalpy changes proved that the Th adsorption was endothermic, $\Delta H > 0$ for all studied composites, the values found for the composites and their Phy modifications were lower than those found for bare minerals. This was attributed to the catalytic effect of PAA to the sorption process. Free adsorption energy were with negative signs, as it was expected, also indicated that the sorption onto the composites were more spontaneous than its occurrence for the bare minerals. The values of entropy changes showed that the processes overall were with entropy increased. The findings for the free adsorption energy higher than 8 kJ mol^{-1} were also evidence for the chemical characteristics of sorption process in view of the free energy.

The results associated with the reusability of the composites implied that the composites were reusable after regeneration, but the Phy modified composites and PAA-YZ, because of their chemical instabilities, suggesting that these were not efficiently usable.

The investigations for the effect of ionic strength controlled by CaCl_2 concentration on Th sorption proved that the increasing strength decreased the sorption capacities of all composites except PAA-B.

The studies related to Th selectivity of adsorbents from medium containing Th together with one of the metal ions (Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Tb^{3+}) showed that all the adsorbents of interest had selective to Th so that they kept their sorption capacities.

The applications of the composites for column chromatography showed that all composites had comparably high sorption capacities with the polymer based commercial KDR. The results for the adsorptive features for the radio-isotopes of ^{212}Pb , ^{212}Bi and ^{208}Tl were interestingly revealed that Th could be purified from these metal ions as depending on the used eluent solutions.

Key words: Adsorption, kompozite, bentonite, zeolite, Y-zeolite, thorium, phytic acid, Arsenazo-III, Aluminosilicate

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığı boyunca ve öncesindeki süreçte bilgi, tecrübe ve yardımlarını esirgemeyen, hocam, Sayın Doç. Dr. Ulvi ULUSOY’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca esirgemedikleri bilgi ve yardımlarından dolayı, tez izleme komitesi üyeleri; hocam Sayın Prof. Dr. Raif GÜLER ve Sayın Prof. Dr. Gül Asiye AYÇIK’a teşekkür ederim.

Enerjisi ve yaşama sevinciyle örnek aldığım, desteğini her zaman hissettiğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hülya GÜLER’e teşekkür ederim.

Kömür örneklerinin alınmasındaki yardımlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Ömer Lütfü SÜL’e teşekkür ederim.

Tanıdığım 1998 yılından itibaren bilgi ve desteğini esirgemeyen hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Selçuk ŞİMŞEK ve fizikokimya anabilim dalını tercih etmeme neden olan değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Özlem CEYHAN başta olmak üzere, üzerimde emeği olan tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Her şeyden önce gerçek dostlukları, bana gösterdikleri sonsuz sabır ve anlayış için, ayrıca özellikle örnek tartımları sırasındaki yardımları için Arş. Gör. Nuket KARTAL TEMEL ve Öğretmen Filiz ACAR KIR’a sonsuz teşekkürler.

Bana hayat veren, sahip olduğum her şeyi sağlayan canım anneme ve babama, sonsuza kadar teşekkürler...

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: IUPAC tarafından yapılan izoterm sınıflandırması	5
Şekil 1.2. Giles izotermi, ana gruplar	6
Şekil 1.3: Farklı tür kompozitlerin oluşumu	8
Şekil 1.4: Montmorillonitin üç boyutlu yapısı	10
Şekil 1.5: SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlülerinin kimyasal formülleri ve zeolit yapısında temel yapı birimi	12
Şekil 1. 6: (a) Klinoptilolitin kristal yapısının yatay [001], dikey [010] görüntüsü (b) Doğal Heulandit türü zeolitlerin [001]deki görüntüsü	14
Şekil 1.7 : (a) Sentetik faujasitin kafes yapısı [Auerbach ve Ark., 2003], (b) FAU tipi zeolitlerin [111] düzlemindeki görüntüsü	15
Şekil 1. 8: Poliakrilamidin çapraz bağlanma tepkimesi	18
Şekil 1.9 : Fitik asitin molekül yapısı (İyonik 5 aksiyel, 1 ekvatoriyel konformasyon)	19
Şekil 1.10: Uranyum ($4n+2$) serisi	21
Şekil 1.11: Toryum ($4n$) serisi	21
Şekil 1.12: Aktinyum ($4n+3$) serisi	22
Şekil 3.1: (a) B, PAA ve PAA-B; ve (b) FA, PAA-B ve PAA-B-FA yapılarının FT-IR spektrumları	44
Şekil 3.2: (a) Z, PAA ve PAA-Z ve (b) FA, PAA-Z ve PAA-Z-FA yapılarının FT-IR spektrumları	45
Şekil 3.3: (a) YZ, PAA ve PAA-YZ ve (b) FA, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA yapılarının FT-IR spektrumları	46
Şekil 3.4: B ve PAA-B'nin XRD spektrumları	47
Şekil 3.5: Z ve PAA-Z'nin XRD spektrumları	48
Şekil 3.6: YZ ve PAA-YZ'nin XRD spektrumları	49
Şekil 3.7: B, PAA ve PAA-B için (a) TG ve (b) DTG grafikleri	53
Şekil 3.8: Z, PAA ve PAA-Z için (a) TG ve (b) DTG grafikleri	54
Şekil 3.9: YZ, PAA ve PAA-YZ için (a) TG ve (b) DTG grafikleri	54
Şekil 3.10: B (a), PAA (b) ve PAA-B'nin SEM görüntüleri	59
Şekil 3.11: Z (a), PAA (b) ve PAA-Z'nin SEM görüntüleri	60
Şekil 3.12: YZ (a), PAA (b) ve PAA-YZ'nin SEM görüntüleri	61
Şekil.3.13: PAA-B'nin sıfır yük noktası	62

Şekil.3.14: Z ve PAA-Z'nin sıfır yük noktası	62
Şekil.3.15: YZ ve PAA-YZ'nin sıfır yük noktası	63
Şekil. 3.15 : PAA-B ve PAA-B-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonun pH ile değişimi	65
Şekil. 3.16 : Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonun pH ile değişimi	66
Şekil. 3.17: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonun pH ile değişimi	67
Şekil 3.18: Toplam Th^{4+} derişiminin (a) 1×10^{-3} ve (b) 1.2×10^{-4} mol L^{-1} olduğu sulu çözeltilerde Th^{4+} türlerinin pH ile değişimi	68
Şekil 3.19: PAA-B ve PAA-B-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	70
Şekil 3.20: PAA-B ve PAA-B-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun DR modeline uyumu	70
Şekil 3.21: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	71
Şekil 3.22: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun DR modeline uyumu	71
Şekil 3.23: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	72
Şekil 3.24: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun DR modeline uyumu	72
Şekil 3.25: Adsorbanların saf Th^{4+} adsorplanmış hallerinin FT-IR spektrumları [(a)PAA-B ve (b)PAA-B-FA]	76
Şekil 3.26 Adsorbanların saf Th^{4+} adsorplanmış hallerinin FT-IR spektrumları [(a)Z, (b)PAA-Z ve (c)PAA-Z-FA]	77
Şekil 3.27 Adsorbanların saf Th^{4+} adsorplanmış hallerinin FT-IR spektrumları [(a)YZ, (b)PAA-YZ ve (c)PAA-YZ-FA]	77
Şekil 3.28: PAA-B ve PAA-B-FA'e Th^{4+} adsorpsiyonunun (a) sözde birinci derece (Q_t-t), (b) sözde ikinci derece (t/Q_t-t) kinetik ifadelerine ve (c) parçacık içine difüzyon modeline ($Q-t^{0.5}$) uyumu	80
Şekil 3.29: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun (a) sözde birinci derece (Q_t-t), (b) sözde ikinci derece (t/Q_t-t) kinetik ifadelerine ve (c) parçacık içine difüzyon modeline ($Q-t^{0.5}$) uyumu	81
Şekil 3.30: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun (a) sözde birinci derece (Q_t-t), (b) sözde ikinci derece (t/Q_t-t) kinetik ifadelerine ve (c) parçacık içine difüzyon modeline ($Q-t^{0.5}$) uyumu	82
Şekil 3.31: PAA-B ve PAA-B-FA'te Th^{4+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu	85

Şekil 3.32: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'te Th^{4+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu	85
Şekil 3.33: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'te Th^{4+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu	86
Şekil 3.34: (a) PAA-B ve (b) PAA-B-FA'nın kullanım öncesi ve Th adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirlik için 1 mol L^{-1} HCl çözeltisi ile 5 kez rejenere edilmesi sonucu alınan FT-IR spektrumları	90
Şekil 3.35: (a) PAA-Z ve (b) PAA-Z-FA'nın kullanım öncesi ve Th adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirlik için 1 mol L^{-1} HCl çözeltisi ile 5 kez rejenere edilmesi sonucu alınan FT-IR spektrumları	91
Şekil 3.36: (a) PAA-YZ ve (b) PAA-YZ-FA'nın kullanım öncesi ve Th adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirlik için $\text{pH}=3$ ve 2 mol L^{-1} NaNO_3 çözeltisi ile 5 kez rejenere edilmesi sonucu alınan FT-IR spektrumları	92
Şekil 3.37: $1.08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (250 ppm) Th^{4+} ve yanında $4.3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ Mn^{2+} varlığında, adsorbanlara Th adsorpsiyonu sonrası denge çözeltilerindeki Th-Az-III kompleksinin GB spektrumu [Saf Th^{4+} başlangıç çözeltisine (C_0) ait 660 nm'deki pik maksimumu tüm çözeltiler için sabit yerde gözlenmiştir]	96
Şekil 3.38: Kayaç ve S-16 standardının (a) NaI(Tl) dedektörle (b) HPGe dedektörlü γ -sayım sisteminden elde edilen spektrumlar	100
Şekil 3.39: Yükleme (kolondan geçirilen çözelti), yıkama (kolonda tutunan diğer türlerin uzaklaştırılması için 8 mol L^{-1} HNO_3 ile yıkama çözeltisi) ve sıyırma (kolondan Th'nin alındığı 6 mol L^{-1} HCl çözeltisi) çözeltilerine ait aktivitelerinin (^{208}Tl 'e ait 583 keV enerjili gama sayımları) kayaç özütünün kolondan geçirilmeden önceki aktivitenin %'si olarak zamanla değişimi	104
Şekil 3.40: Adsorbanlara tutunan Th^{4+} 'nin % geri kazanımının sıyırma çözeltisi (YZ içeren kompozitler için NaNO_3 ile olmak üzere) HNO_3 derişimi ile değişimi	108
Şekil 3.41: Adsorbanlara tutunan ^{212}Pb 'nin % geri kazanımının sıyırma çözeltisi (YZ içeren kompozitler için NaNO_3 ile olmak üzere) HNO_3 derişimi ile değişimi	109
Şekil 3.42: Adsorbanlara tutunan ^{212}Bi 'nin % geri kazanımının sıyırma çözeltisi (YZ içeren kompozitler için NaNO_3 ile olmak üzere) HNO_3 derişimi ile değişimi	110
Şekil 3.43: Adsorbanlara tutunan ^{208}Tl 'in % geri kazanımının sıyırma çözeltisi (YZ içeren kompozitler için NaNO_3 ile olmak üzere HNO_3) derişimi ile değişimi	111
Şekil 3.44: Adsorbanlara tutunan ^{228}Ac 'in % geri kazanımının sıyırma çözeltisi (YZ içeren kompozitler için NaNO_3 ile olmak üzere) HNO_3 derişimi ile değişimi	112

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1: Adsorpsiyon izotermi eşitlikleri	5
Çizelge 1.2: Yer kabuğunda ve ham maddelerdeki spesifik aktiviteler	22
Çizelge 1.3: Volkanik, tortul ve başkalaşım kayaçlarında Th ve U'un ortalama derişimi	23
Çizelge 1.4: Doğadaki bazı toryum mineralleri	24
Çizelge 3.1: Bentonit, Zeolit, Y-Zeolit, PAA ve Fitik Asit için önceki yayınlardan derlenen karakteristik FT-IR bandları	43
Çizelge 3.2: B ve PAA-B'nin XRD spektrumlarında gözlenen karakteristik yansımalar (bağlı şiddeti %10 altında olan pikler değerlendirilmemiştir)	47
Çizelge 3.3: Bragg ve Debye-Scherer deneklikleri kullanılarak hesaplanan tabakalar arası uzaklık ve kristal boyutları	48
Çizelge 3.4: Z ve PAA-Z'nin XRD spektrumlarında gözlenen karakteristik yansımalar (Z için bağlı şiddeti %10 altında olan pikler değerlendirilmemiştir)	49
Çizelge 3.5: YZ ve PAA-YZ'nin XRD spektrumundaki karakteristik pikler (bağlı şiddeti %10 altında olan pikler değerlendirilmemiştir)	50
Çizelge 3.6: Debye-Scherer denklemi kullanılarak hesaplanan Z, PAA-Z, YZ ve PAA-YZ kristal boyutları (d_{hkl}/nm) ve farkları	51
Çizelge 3.7: Adsorbanlar ve mineral bileşimlerine ait BET yüzey alanları ve gözeneklilik değerleri	52
Çizelge 3.8: Kompozit ve bileşenlerinin belirli sıcaklık aralıklarındaki % kütle kayıpları	55
Çizelge 3.9: Kompozit ve bileşenlerinin maksimum kütle kayıplarının gözleendiği sıcaklık değerleri	55
Çizelge 3.10: Kompozit ve bileşenlerinin SYN değerleri ve $\Delta pH-pH_i$ deneysel değerlerinin doğrusallığa uyumu	63
Çizelge 3.11: PAA-B ve PAA-B-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonun pH ile değişimi	64
Çizelge 3.12: PAA-Z ve PAA-Z-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonun pH ile değişimi	65
Çizelge 3. 13: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ- FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonun pH ile değişimi	66
Çizelge 3.14: PAA-B, PAA-B-FA, Z, PAA-Z, PAA-Z-FA, YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve DR modellerine uyumundan türetilen parametreler	73
Çizelge 3.15: Her bir adsorban için farklı derişimlere göre hesaplanan boyutsuzluk analiz (R_L) değerleri	74

Çizelge 3.16: 10 ve 100 ppm Th^{4+} içeren çözeltilerden %50, %90 ve %95 Th kazanımı için gerekli adsorban miktarları	75
Çizelge 3.17: Bu araştırma kapsamında yer alan adsorbanların Th^{4+} adsorpsiyon kapasiteleri ile önceki çalışmalardan derlenen farklı adsobanlara ait kapasitelerin kıyaslanması	78
Çizelge 3. 18:PAA-B, PAA-B-FA, Z, PAA-Z, PAA-Z-FA, YZ, PAA-YZ, PAA-YZ-FA'e Th^{4+} adsorpsiyonunun sözde birinci ve sözde ikinci derece kinetik, ve parçacık içerisine difüzyon (Weber-Morris) hız modellerine uyumundan türetilen parametreler	83
Çizelge 3.19: PAA-B, PAA-B-FA, Z, PAA-Z, PAA-Z-FA, YZ, PAA-YZ, PAA-YZ-FA'e Th^{4+} adsorpsiyonu ile ilgili VantHoff ve DR denkliklerinden türetilen termodinamik parametreler	86
Çizelge 3.20: $4.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{Th}^{4+}$ çözeltisinden adsorplanan Th'un PAA-B, PAA-B-FA, PAA-Z ve PAA-Z-FA için $1 \text{ mol L}^{-1} \text{HCl}$, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA için ise $\text{pH}=3$ ve $2 \text{ mol L}^{-1} \text{NaNO}_3$ çözeltileri ile geri kazanıldığı tekrar kullanılabilirlik özellikleri ile ilgili sonuçlar	89
Çizelge 3.21: Adsorpsiyona iyonik şiddet etkisi	94
Çizelge 3.22: $1.08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (250 ppm) Th^{4+} çözeltisinden ve bu derişimdeki Th yanında $4.3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{M}^{2+}$ varlığında Th adsorpsiyonu	95
Çizelge 3.23: $1.08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (250 ppm) Th^{4+} çözeltisinden ve bu derişimdeki Th yanında eş molar Pb^{2+} ve Tb^{3+} varlığında Th adsorpsiyonu	97
Çizelge 3.24: $1.08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (250 ppm) Th^{4+} ile eş molar Pb^{2+} ve Tb^{3+} varlığında Pb^{2+} ve Tb^{3+} adsorpsiyonu	97
Çizelge 3.25: Kayaç ve küllendirilmiş kömür örneklerin HPGe dedektörün kullanıldığı γ -spektrometrik yöntemle bulunan Th içerikleri	101
Çizelge 3.26: Kayaç ve küllendirilmiş kömür örneklerin HPGe dedektörün kullanıldığı γ -spektrometrik yöntemle bulunan U içerikleri	99
Çizelge 3.27: Bu araştırma kapsamında yer alan kömür örneklerinin Th ve U içerikleri ile önceki çalışmalardan derlenen içeriklerin karşılaştırılması	102
Çizelge 3.28: ADR yönteminin uygulamasından elde edilen çözeltilerde Th ile sürekli dengedeki izotopların % dağılımı	104
Çizelge 3.29: Kayaç özütünün sentetik olarak hazırlanan ve 2500 ppm Th içeren bir çözelti referansına göre gama (HPGe) ve UV-GB spektrometrik yöntemle ölçülen Th derişimleri	105

Çizelge 3.30: Kayaç çözeltisinden Th^{4+} ve diğer radyoaktif türlerin adsorpsiyonu	106
Çizelge 3.31: Adsorbanlara tutunan Th^{4+} miktarları ve sıyırma çözeltileri ile % geri kazanımları	107
Çizelge 3.32: Adsorbanlara tutunan ^{212}Pb miktarları ve sıyırma çözeltileri ile % geri kazanımları	109
Çizelge 3.33: Adsorbanlara tutunan ^{212}Bi miktarları ve sıyırma çözeltileri ile % geri kazanımları	110
Çizelge 3.34: Adsorbanlara tutunan ^{208}Tl miktarları ve sıyırma çözeltileri ile % geri kazanımları	111
Çizelge 3.35: Adsorbanlara tutunan ^{228}Ac miktarları ve sıyırma çözeltileri ile % geri kazanımları	112
Çizelge 3.36: Kül özütlerinin Th içerikleri	114
Çizelge 3.37: Kömür örneklerinden adsorpsiyon	115

EKLER DİZİNİ

Ek 1: Th ⁴⁺ için çalışma grafiği ve doğrusallığa uyumu	139
Ek 2: PAA-B, Z, PAA-Z, YZ ve PAA-YZ'nin SYN verileri	139
Ek 3: PAA-B ve PAA-B-FA'e Th ⁴⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	139
Ek 4: PAA-B ve PAA-B-FA'e Th ⁴⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları	140
Ek 5: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'e Th ⁴⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	140
Ek 6: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'e Th ⁴⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları	140
Ek 7: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'e Th ⁴⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	141
Ek 8: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'e Th ⁴⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları	141
Ek 9: PAA-B ve PAA-B-FA'e Th ⁴⁺ adsorpsiyonunun zamanla değişimi çalışması ile ilgili sonuçlar	141
Ek 10: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'e Th ⁴⁺ adsorpsiyonunun zamanla değişimi çalışması ile ilgili sonuçlar	142
Ek 11: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'e Th ⁴⁺ adsorpsiyonunun zamanla değişimi çalışması ile ilgili sonuçlar	142
Ek 12: PAA-B ve PAA-B-FA'e Th ⁴⁺ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi çalışması ile ilgili sonuçlar	142
Ek 13: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'e Th ⁴⁺ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi çalışması ile ilgili sonuçlar	143
Ek 14: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'e Th ⁴⁺ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi çalışması ile ilgili sonuçlar	143
Ek 15: PAA-B ve PAA-B-FA'e Th ⁴⁺ adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisinin İncelenmesi çalışması ile ilgili sonuçlar (adsorpsiyonun CaCl ₂ derişimiyle değişimi)	143
Ek 16: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'e Th ⁴⁺ adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisinin İncelenmesi çalışması ile ilgili sonuçlar (adsorpsiyonun CaCl ₂ derişimiyle değişimi)	143
Ek 17: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'e Th ⁴⁺ adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisinin incelenmesi çalışması ile ilgili sonuçlar (adsorpsiyonun CaCl ₂ derişimiyle değişimi)	144
EK 18: NaI(Tl) dedektör için 2500 ppm Th ve kendisi ile sürekli dengedeki izotopları içeren çözeltinin sayımından elde edilen Enerji-%verim eğrisi	144

KISALTMALAR DİZİNİ

B: Bentonit

Z: Zeolit (Klinoptilolit)

YZ: Y-Zeolit

PAA: Poliakrilamit

FA: Fitik Asit

PAA-B: Poliakrilamit-Bentonit

PAA-Z: Poliakrilamit-Zeolit

PAA-YZ: Poliakrilamit-YZeolit

PAA-B-FA: Poliakrilamit-Bentonit-Fitik Asit

PAA-Z-FA: Poliakrilamit-Zeolit-Fitik Asit

PAA-YZ-FA: Poliakrilamit-YZeolit-Fitik Asit

SYN: Sıfır Yük Noktası (Point of Zero Charge)

D-R : Dubinin-Radushkevich

Az-III: Arsenazo-III (2,7-bis(2-arsenophenylazo)1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid disodyum tuzu

PAR: 4-(2-pridylazo) resorcinol

1. GİRİŞ

Doğal ya da endüstriyel kökenli olarak çevreye aktarılan metal iyonlarının çoğu biyolojik sistemler için toksik etkiye neden olurlar. Radyoaktif metaller durumunda ise bu etki, iyonlaştırıcı radyasyondur. Çevresel ortamları, bu tür metallerin doğrudan/potansiyel zararları nedeniyle arındırmaya yönelik teknikler geliştirmek kimyacılar ve diğer disiplinlerin sorumlulukları arasındadır. Bu metallerin geri kazanımı, metallerin değerliliği ölçüsünde ekonomik açıdan da önemli olabilir. Geliştirilecek geri dönüşüm döngülerinin, doğal kaynakların endüstriyel süreçlerle çevreye aktarılmasına sınırlayıcı işlevi olacaktır.

Yüzdürme (flotasyon), pıhtılaştırma (koagülasyon), çöktürme, özütleme (ekstraksiyon), iyon değişimi, ters osmoz ve elektrolitik teknikler arıtım ve geri kazanımda kullanılan yöntemlerdendir. Uzun süre gerektirmeleri, pahalı olmaları ve toksik yan atıklar oluşturmaları, bu tekniklerin kullanımı ile ilgili sınırlayıcı faktörlerdir. Adsorpsiyon, genellikle katı faza özütleme ilkesine dayalı diğer bir arıtım/geri kazanım tekniğidir. İlgilenilen iyon için seçicilik, ekonomiklik ve tekrar kullanılabilirlik koşulları sağlandığı takdirde, en uygun arıtım tekniğidir.

Bentonit ve zeolit gibi doğal kökenli mineraller, doğal bollukları nedeni ile uzun yıllardır yaygın olarak kullanılan en ekonomik adsorbanlardandır. Sentetik olarak üretilen Y-zeolit (YZ) gibi özel amaçlı mineraller ise ekonomik değildirler. Bentonit ve zeolit (B ve Z) sulu ortamlarda aggregasyon ve koagülasyona uğramaları, bu adsorbanların pratikteki sınırlayıcı özellikleridir ve bunlar, özellikle kolon uygulamalarını engeller nitelikleridir. Bu sınırlayıcı özellikler ilgili minerallerin asal (inert), özellikle bir hidrojel polimer ile kompozit olarak kullanımı ile aşılabılır. Poliakrilamit (PAA), işlevsel açıdan bu koşulu sağlayan uygun bir hidrojeldir. Nitekim bu kapsamda daha önce yapılan ve bentonit, zeolit, çitosan ve hidroksiapatitin bileşenlerini oluşturduğu önceki kompozit oluşturma ve adsorpsiyon uygulamaları kaynakçalarda verilen adsorbanlar arasında adsorpsiyon kapasitesi açısından en yüksek değere sahip adsorbanlar arasında yer almıştır [Şimşek, 2007, Akkaya, 2005, Ulusoy ve Şimşek, 2005 ve Ulusoy ve Akkaya, 2009].

Bu araştırmanın konusu olan bentonit ve zeolit poliakrilamitle oluşturdukları kompozitler, fitik asit ile modifiye yapıları ve bunların adsorban özellikleri daha önce yapılan bir yüksek lisans tezi kapsamında Fe, Zn ve U için araştırılmıştır [Şimşek, 2001]. Söz konusu tez, oluşturulan kompozitlerin yapısal özelliklerini incelemede olanakların yetersizliği nedeni ile FT-IR ile sınırlı kalmıştır. Yapısal özellikler, bu çalışmada yapılan TGA, SEM, BET-Porozite ve sıfır yüzey yük noktası (SYN) analizleri ile

detaylandırılmış, ilgilenilen kompozit adsorbanların Th için adsorpsiyon özellikleri ve tekrar kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Th için adsorban özellikler, sentetik YZ, YZ ile oluşturulan PAA-YZ kompoziti, bunların fitik asit modifiye yapıları ve BioRad ürünü ticari bir katyon değiştirici (KDR) ile karşılaştırılarak incelenmiştir. Kompozitlerin doğal örnekler için adsorban özellikleri, florit ve kömürden elde edilen özüt çözeltilerden Th ve Th ile sürekli dengedeki radyoaktif izotopların adsorpsiyonu için çalışılmış, bunlar için kolon uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar, bunlarla ilgili bulgu ve tartışmaların verilmesi öncesinde sunulan aşağıdaki özet bilgiler, konunun bilimsel dayanakları ile ilgili bilgi vermek amacıyla düzenlenmiştir. Öncelikle adsorpsiyon olgusu üzerinde durulmuş, bu araştırmada kullanılan adsorban bileşenleri ve özellikleri verildikten sonra, yine bu tezin konusunda yer alan Th ve önemi ile ilgili derlenen bilgiler sunulmuştur.

Bu tez kapsamında sunulan; adsorban mineraller, kompozitleri ve bunların fitik asit ile modifiye yapılarının karakterizasyonu, kullanılan mineral ve kompozitlerin Th ile ilgili adsorpsiyon özellikleri ile ilgili veriler ve sonuçları tamamen orijinaldir. Tez içeriğinde, bunlar dışında kullanılan bilgi, veri ve şekiller bilimsel etik kuralları içinde kalınarak kaynaklarıyla verilmiştir.

1.1. Adsorpsiyon

“Adsorpsiyon” terimi, bir karışımın gaz ya da sıvı bileşenlerinin gözenekli katıların iç (ara yüzey) ve/veya dış yüzeylerine tutunmasını içeren bir terimdir. Karışmayan iki faz etkileştirildiğinde ara yüzeyde türlerden birisinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazda azalması olarak tanımlanmaktadır. Tutunan maddeye *adsorplanan*, yüzeye ise *adsorban* ya da *adsorplayıcı* denir.

Kimya mühendisliğinde adsorpsiyon, akışkanın bir fazının spesifik bileşenlerini bir katı adsorbanın yüzeyine aktarması olarak adlandırılan ayırma sürecidir. Adsorpsiyon ayırması sterik, denge ve kinetik mekanizmalar olmak üzere üç temel mekanizmaya dayanır [Do, 1998].

Adsorpsiyon, yüzeye bağlanmanın türüne göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılır.

1.Fiziksel Adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon), adsorplanan ile adsorplayıcının aktif merkezleri arasındaki polar etkileşmelere bağlı van der Waals kuvvetleri nedenli oluşur. Fiziksel adsorpsiyonun enerjetik açıklaması, adsorplanan türün buharlaşma/yoğunlaşma enerjileri ile ilgili olup, adsorpsiyon enerjisi -20 kJ mol^{-1} 'dir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yalnızca $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altındaki

sıcaklıklarda kararlıdır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan tür adsorban yüzeyine birden fazla tabakalı olarak adsorplanabilir.

2.Kimyasal Adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) adsorplanan tür ile adsorplayıcı üzerindeki aktif merkezler arasında bağlanma ve kompleks oluşumu gibi yük aktarımlarını içeren kimyasal süreçlerle gerçekleşir. Kemisorpsiyon kimyasal bağ şiddetine bağlı olarak, yüzey ve adsorplanan madde arasındaki etkileşim enerjisiyle karakterize edilir. Kimyasal adsorpsiyon için adsorpsiyon enerjisi -200 kJ mol^{-1} değerlerine kadar ulaşır. Bu nedenle, fiziksel adsorpsiyondan daha güçlü ve yüksek sıcaklıklarda bile kararlıdır. Adsorpsiyon, genellikle tek tabakalı adsorpsiyon olarak gerçekleşir. Bu tabakadan sonraki oluşacak olası ikincil adsorpsiyon tabakaları, genellikle kimyasal adsorpsiyon tabakası üzerine gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon nedenlidir.

3.Elektrostatik Etkileşim (İyon değişimi): Kimyasal bir adsorpsiyon türü olup, adsorplanan iyonlar ile adsorplayıcı yüzeyinde yer alan yüklü fonksiyonel gruplar arasındaki Coulomb etkileşimlerine dayalı iyon değişiminin gerçekleştiği adsorpsiyon türüdür [Inglezakis ve Pouloupoulos, 2007].

Bu sınıflandırmaya rağmen, adsorpsiyon işlemi tek bir adsorpsiyon türüyle açıklamak zordur. Bu mekanizmaların yanı sıra adsorban ve adsorplananın karakteristik özellikleri de adsorpsiyon mekanizmasının niteliğini belirleyen etkenlerdir. Ortam pH'sı, iyonik şiddet gibi diğer faktörler de adsorban-adsorplanan arasındaki etkileşimin mekanizmasını belirleyen faktörler arasındadır.

Adsorpsiyon;

- o İyon değişimi
- o Kompleks oluşumu
- o Koordinasyon/şelat oluşumu
- o Elektrostatik etkileşim
- o Asit-baz etkileşimi
- o Hidrojen bağı oluşumu
- o Hidrofobik etkileşim
- o Fiziksel adsorpsiyon
- o Çökme

mekanizmalarından en az biri üzerinden gerçekleşir ve olası mekanizmaların sayısı adsorbanın kimyasal yapısına, adsorplanan türün doğasına ve çözelti koşullarına göre değişir [Crini, 2004].

Etkin kullanıma elverişli bir katı adsorban, hem yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olalı hem de yüksek hızda adsorpsiyon koşullarını sağlamalıdır. Bu iki koşul, aşağıdaki iki koşulu gerektirir.

1. Katı, yeterince yüksek yüzey alanı veya gözeneklilik (porozite) hacmine sahip olmalıdır.
2. Katı, adsorplanan türün adsorban içerisine taşınışını kolaylaştıracak yeterlikte gözenek ağına sahip olmalıdır.

Bu iki koşul, iyi bir katı adsorbanın küçük gözenekli ve gzenek sayısı yeterince fazla yani hem mikro- ($d < 2$ nm) hem de makro-gözeneklerin ($d > 50$ nm) her ikisini de içermesi gerektirdiğini göstermektedir. Bu iki kriter uyan ve endüstride en çok tercih edilen adsorbanlar, aktif karbon, zeolit, alumina ve silika jeldir. Bu katılar, kimyasal, petrokimyasal, biyokimyasal, biyolojik ve biyomedikal endüstrilerde yaygın şekilde kullanılmaktadır [Do, 1998].

Adsorpsiyon süreçleri, sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyonun derişimle değişimi araştırmaları sonucu elde edilen izotermelerin matematiksel değerlendirmelerine dayalı modellerle açıklanır. Öncülüğünü Langmuir'in yaptığı modelleme yaklaşımlarından ilki, Langmuir Modeli olarak bilinir ve aşağıdaki varsayımlara dayanır.

1. Adsorban homojendir ve adsorpsiyon enerjisi tüm aktif merkezler için sabittir. Yani yüzey, mikroskopik olarak mükemmel derecede düzgündür.
2. Yüzeyde adsorpsiyon bölgeseldir (localise), yani adsorplanan atom ya da moleküller belirli yerlere adsorplanır. Belirli bir bölgede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği, komşu bölgelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır.
3. Her bir aktif merkez sadece bir molekül ya da atom içerir. Adsorpsiyon tek tabakalı kaplanmanın ötesine geçemez [Do, 1998].

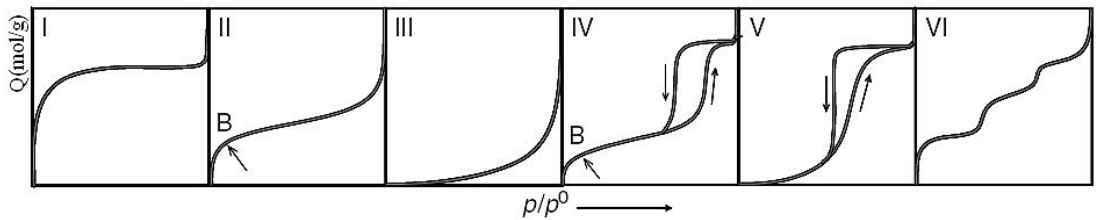
Bu varsayımlara göre türetilen Langmuir ve adsorpsiyon araştırmalarında sıklıkla kullanılan diğer bazı modeller için izoterm denklemleri Çizelge 1.1'de sunulmuştur. Bu modellerden türetilen parametreler, adsorbanların nitelik açıdan karşılaştırılmalarında kullanılan kriterleri oluştururlar.

Çizelge 1.1: Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri [Altın ve Ark., 1998’den yararlanarak düzenlenmiştir.]

Adsorpsiyon modeli	İzoterm denklemi
Langmuir	$Q = \frac{K_L C_d X_L}{1 + K_L C_d}$
Freundlich	$Q = X_F C_d^\beta$
Langmuir-Freundlich	$Q = \frac{(K_L C_d)^\beta X_L}{1 + (K_L C_d)^\beta}$
Redlich-Petersen	$Q = \frac{K_L C_d X_L}{1 + (K_L C_d)^\beta}$
Toth	$Q = \frac{K_L C_d X_L}{[1 + (K_L C_d)^\beta]^\frac{1}{\beta}}$
Dubinin-Radushkevich	$Q = X_{DR} e^{-(K_{DR} \epsilon^2)}$
	$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_d} \right)$ Polony potansiyeli
	$E = (-2K_{DR})^{-0.5}$ Adsorpsiyon enerjisi

Q (mol kg^{-1}) her bir denge derişimine (C_d ; mol L^{-1}) karşı gelen adsorplanmış miktarı, K_L (L mol^{-1}) dağılım katsayısı olarak da bilinen bir denge ifadesini tanımlanırken, X_L ; aktif merkezlerin dolması anlamına gelen adsorbana özgü şiddet özellikte bir büyüklük olan adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. X_F ve adsorban yüzey heterojenliği olarak tanımlanan ve değeri $0 < \beta < 1$ olan β ile ilgili olup aralarında üstel bir ilişki gösterir.

Genellikle gaz-katı fiziksel adsorpsiyonlarından elde edilen izoterm, 1985’de IUPAC tarafından geliştirilen standart bir sınıflandırmayla altı gruba ayrılmıştır [Sink ve Ark., 1985, IUPAC].



Şekil 1.1: IUPAC tarafından yapılan izoterm sınıflandırması [Cejka ve Ark., 2007’den yararlanılarak düzenlenmiştir]

Tip I izotermi mikro gözenekli ($d < 2$ nm) katılarda (aktif karbon, moleküler elek zeolitler ve gözenek boyutu kesin oksitler) görülmektedir. Yüzey tek tabakalı (monomoleküler) olarak kaplandığında tüm gözenekler dolar ve adsorpsiyon tamamlanır.

Tip II izotermi gözeneksiz ya da makro gözenekli ($d > 50$ nm) adsorbanlarda gözlenir. Sınırsız tek-çok tabaka adsorpsiyonu gösterir. B noktası, tek tabaka adsorpsiyonun tamamlandığını, çok tabakalı adsorpsiyonun başladığını gösterir.

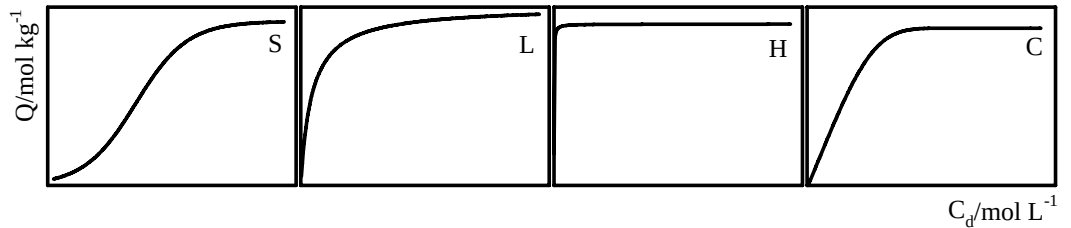
Tip III izotermi, adsorplama gücü çok düşük olan katılarda rastlanan tiptir ve adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller arası etkileşimler önemli rol oynar.

Tip IV izoterminin karakteristik özelliği adsorpsiyon histerizisi (adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesi) görülmesidir. Dar ağızdan dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. Pek çok mezogözenekli ($2 < d < 50$ nm) endüstriyel adsorbanlarda görülen bir izoterm türüdür. Tip II'de olduğu gibi B noktasına rastlanır.

Tip V izotermi yaygın değildir. Adsorban-adsorplanan etkileşimlerinin zayıf olduğu tip III izotermi ile bağdaştırılabilir.

Tip VI izotermi, düzensiz gözenekli bir yüzeye basamaklı ve çok tabakalı adsorpsiyonu gösterir. Sistem ve sıcaklığa bağlı olarak basamaklar keskinleşir, basamak yüksekliğiye her bir adsorplanan tabaka için tek tabaka kapasitesini gösterir [Cejka ve Ark., 2007].

Çözültiden katıya adsorpsiyon izotermlerinin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında Giles sınıflandırması da kullanılmaktadır. Giles ve Arkadaşları organik çözünenlerin adsorpsiyon izotermelerini, izotermin başlangıcında görülen bükülmenin doğasına göre dört temel sınıfa ayırmışlar, bunlar da kendi içinde alt gruplar içerir. S, L, H ve C tip olarak adlandırılan bu dört temel Giles adsorpsiyon izotermi Şekil 1.2'de verilmiştir [Giles ve Ark., 1973].



Şekil 1.2. Giles izotermi, ana gruplar [Giles ve Ark., 1973'den yararlanılarak düzenlenmiştir]

S-tip İzotermi: Adsorplanan moleküllerin yüzeyde düşey olarak yerleştiğini göstermektedir. Bu tip eğri veren adsorplanan tür, adsorpsiyon için uygun olan tek bir işlevsel uç içerir. Adsorpsiyon, düzenli düşey istiflenmeye neden olacak derecede az olan

moleküller arası etkileşimler sonucu; çözücü molekülleri ya da diğer adsorplanan türler ile kuvvetli bir yarışmayla gerçekleşir.

L-tip İzoterm: Adsorplanan moleküllerin yüzeyde yatay olarak (düz) yerleştiğini, kuvvetli moleküller arası etkileşim olduğunda ise adsorplanan moleküllerin düşey olarak da yönlenebileceğini göstermektedir. Eğride görülen ilk bükülme, adsorplayıcıda bulunan merkezlerin dolduğunu göstermektedir.

H-tip İzoterm: L-tipinin özel bir şeklidir. Bu tip eğriyi veren sistemlerde, adsorplanan tür adsorbana yüksek ilgi duyar ve seyreltik çözeltilerde ya tamamen adsorplanır ya da çözeltide geriye kalan miktar ölçülemeyecek kadar azdır. Bu nedenle eğrinin ilk kısmı dikeydir ve adsorplanan türler çoğunlukla iyonik miseller ya da polimerik moleküller gibi büyük birimlerdir.

C-tip İzoterm: Doğrusal eğrilerdir ve adsorplanan türlerin adsorbana çözücünden daha kolay geçtiğini göstermektedir. Bu tip adsorpsiyon “çözücüsüz adsorpsiyon” olarak da tanımlanır. [Giles ve diğ., 1960; 1973].

Bu çalışmada elde edilen izoterm, IUPAC ve Giles sınıflandırmasına göre değerlendirilmiş, adsorpsiyon parametrelerinin türetilmesinde Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modelleri kullanılmıştır.

1.2. Kompozitler

Çeşitli alanlarda kullanılan bir malzemenin istenilen özelliklerinin geliştirilmesi ve artırılması ya da istenmeyen özelliklerinin azaltılması ve giderilmesi için başka özellikteki malzeme(ler) ile karıştırılarak kullanılması ilk çağlardan beri bilinen kompozit oluşturma yöntemidir. Bilinen ilk örneklerden biri çamur içine saman karıştırmak ve bu yolla çamurun dayanıklılığını arttırmaktır. Örneğin çimento betonundan daha sert ve dayanıklı olan Horasan harcı da kil, kireç, kum, yumurta akı gibi malzemeleri içeren, çok bileşenli kompozit yapı malzemelerindendir [Böke ve Ark., 2004].

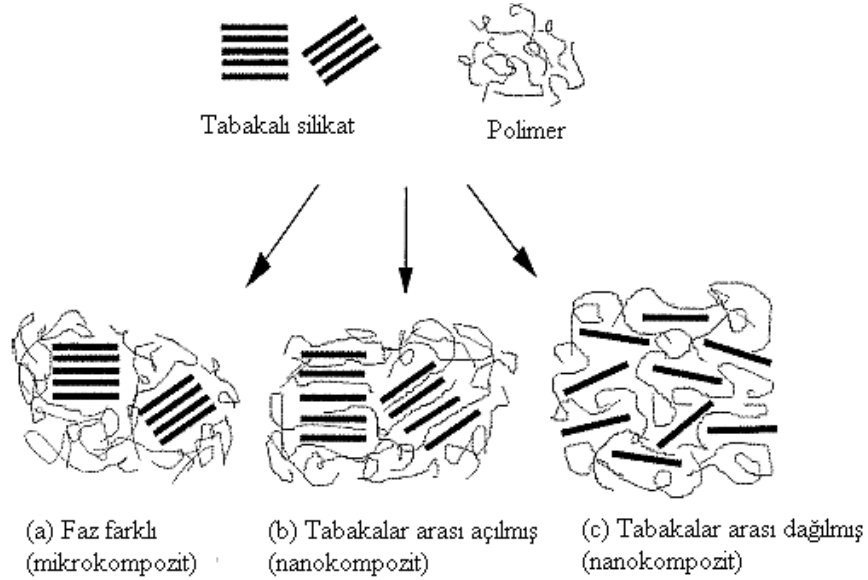
Bir polimer içerisine tutuklanmış ve üç boyutundan en az biri nano ölçekte ifade edilen parçacık içeren kompozitler *nanokompozit* olarak tanımlanan yapılardır.

Nanokompozit hazırlamada aşağıdaki üç yöntem izlenmektedir [Ray ve Okamoto, 2003];

1. Polimer adsorpsiyonu: Uygun bir çözücü içindeki polimer önce kil yapısına adsorplanır sonra da çözücü uzaklaştırılarak polimerin tabakalar arasında kalması sağlanır.

2. Yapı içerisinde polimerleştirme: Sıvı monomer içerisinde kilin şişmesi (monomer adsorpsiyonu) sağlanır ve adsorplanmış monomer polimerleştirilir.
3. Erimiş polimerin kil içinde katılaştırılması: Kil örnek önce eritilmiş haldeki polimerle karıştırılır, sonra da tabakalar arasına girmiş olan polimer katılaştırılır. Çözücü kullanılmaz.

Nanokompozitler, içerdikleri üç boyutlu parçacıkların boyutlarının ya da boyut değişiminin her üçünün, ikisinin veya birinin nano ölçekte olma durumuna göre sırasıyla *eş boyutlu* (isodimensional), *nanotüp* (nanotubes and whiskers) ve *tabakalı* (parçacığın tabakalı yapıda olduğu ve tabakalar arası uzaklığın nano ölçekte değiştiği “polymer layered”) *nanokompozitler* olmak üzere 3 tipte sınıflandırılmaktadır [Alexandre ve Dubois, 2000]. Yerinde (in situ) sol-jel yöntemle elde edilen küresel silika nano parçacıklar ve karbon nanotüpler ilk iki tipe örnek nanokompozitlerdir. Bu araştırmanın da ilgisini oluşturan tabakalı nanokompozitler ise tabakalar arası değişimin niteliğine göre üç alt grupta incelenir. Bunlar *faz farklı* (phase separated), *tabakalar arası açılmış* (intercalated) ve *tabakaları dağılmış* (exfoliated) nanokompozitlerdir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3: Farklı tür kompozitlerin oluşumu [Alexandre ve Dubois, 2000'den yararlanılarak düzenlenmiştir].

Bunlardan ilkinde tabakalı bir yapıda olan örneğin bentonit gibi bir yapı tabakalar arası uzaklıkta değişim olmaksızın polimer matriksi içerisinde dağılmış bir şekilde bulunur. Bentonit yapısal bir değişime uğramadığından ve kil parçacıkları mikro boyutta ifade

edildiğinden bu tip kompozitler *faz farklı* veya *mikro kompozitler* olarak da adlandırılırlar. Bir polimer içerisinde tutuklanmış zeolit parçacıkları da zeolit tabakalı bir yapı göstermemesine rağmen bu grup kompozitlerden sayılabilir (burada polimerin zeolit kanallarına yayılması söz konusudur). Tabakalı kompozitlerde polimerin tabakalar arasına girmesi nedeniyle tabakalar arası açılmadaki değişim nanometre düzeyindedir ve bu açılmanın büyüklüğü XRD analizleri ile saptanır. Tabakaları dağılmış kompozitlerde ise yine tabakalar arasına giren polimer nedeniyle tabakalar tümüyle açılarak dağılır. Bu değişim de XRD spektrumlarında görülen tabaka ile ilgili kristal örgü piklerinin yok olmasıyla tanımlanır [Alexandre ve Dubois, 2000, Ray ve Okamoto, 2003].

Bu yöntemlerle oluşturulan kompozit adsorbanların adsorpsiyon özellikleri yüzey modifikasyonu gibi ek işlemlerle daha da iyileştirilebilir.

Polimerler inorganik yapılarla karıştırılabildikleri gibi diğer polimerler ile de karıştırılarak yeni kompozitler oluşturulabilir.

Bu çalışmanın konusu olan kompozit materyalleri oluşturan bileşenlerinin genel özellikleri aşağıdaki bölümlerde açıklanmıştır. İlgili bölümlerde bu bileşenlerle hazırlanan başka kompozit materyallere örnekler verilmiş, bu materyallerin kaynakçalardaki kullanımlarına da kısaca değinilmiştir.

1.3. Kil Mineralleri ve Bentonit

Genel tanımıyla kil, belirli bir kristal yapısına sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su katıldığı zaman plâstikliği artan bir malzemedir ve mineralojik olarak hidroalüminosilikatlardır. Killer tek veya birkaç kil mineralinden oluşabilirler. Alkali mineraller veya alkali metaller kil minerallerinin esas bileşenleridirler, bazı kil minerallerinde ise alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg alır.

Killer, yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek kimyasal ve mekanik kararlılık, Brønsted ve Lewis asitliği özellikleri gibi çeşitli yüzeysel ve yapısal özellikleri nedeniyle, teknoloji ve bilimin, sıvı atıkların uzaklaştırılması, gaz saflaştırılması gibi pek çok dalında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kilin adsorpsiyon kapasitesini, kimyasal doğası ve gözenek yapısı belirler. Gaz adsorpsiyonu için por (gözenek) yapısı, yani gözeneklerin doğası ve hacmi, birincil faktördür. Yüzey gruplarının kimyasal özellikleri ise sıvı adsorpsiyonunda tutunma miktarını belirleyici etkindir [Lin ve Juang 2002, Bhattacharyya ve Gupta, 2007].

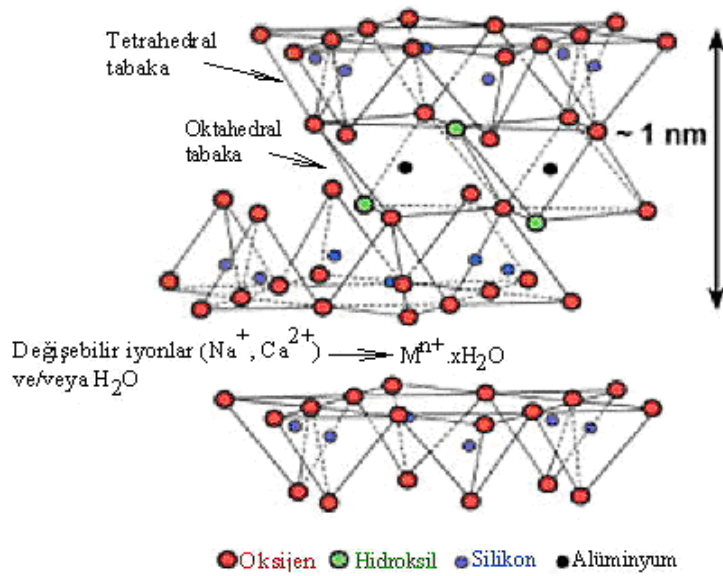
Killer, ağır metal iyonlarını, iyon değişimi üzerinden ve metal ile kil mineral yüzeyine bakan $\equiv\text{Si-O}^-$ ve $\equiv\text{Al-O}^-$ gruplarının kompleks oluşturma mekanizmaları ile

adsorplarlar. Killerin metal adsorpsiyonu amaçlı kullanımları, düşük adsorpsiyon kapasitesi, metal ile yüzey aktif uçları arasında oluşan komplekslerin oluşum sabitlerinin küçük olması ve yetersiz seçicilik nedeniyle sınırlıdır [Celis ve Ark., 2000]. Kil yüzeyinin metal şelatlayıcıların kullanıldığı yüzey modifikasyonları, bu sınırlayıcı etkiler için çözüm oluşturabilir.

Killer üç tip hidrasyon içerirler; tabakalar arası (interlamellar) hidrasyon, sürekli (osmotik) hidrasyon ve mikro gözeneklerdeki serbest suyun kılcal yoğunlaşması (kapiler-kondenzasyonu) [Madejova ve Ark., 2002]. Kil-su arasındaki bu etkileşimler, infrared (IR) spektroskopisi ve termal gravimetrik analiz (TGA) teknikleriyle incelenir.

Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine, jeokimyasal oluşum ortamlarına göre farklı şekillerde sınıflandırılırlar. Bu çalışma kapsamında kullanılan kil, simektit sınıfına dahil olan montmorillonit minerallerinden oluşan bentonittir.

2:1 tabakalı silikat olan Na^+ tipi montmorillonit (simektit), suyla temas ettiğinde şişer. İç katman iki SiO_4 tetrahedral tabaka arasına yerleşmiş, $\text{M}_{2-3}(\text{OH})_6$ (M genellikle Al^{3+} , dır) genel yapısında bir oktahedral tabakadan oluşur (Şekil 1.4).



Şekil 1.4: Montmorillonitin üç boyutlu yapısı (<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/nanoclay-building/nanoclays-montmorillonites.html> web sayfasından faydalanılarak düzenlenmiştir).

Tetrahedral tabakada Si^{4+} yerine Al^{3+} 'nın oktahedral tabakada Al^{3+} yerine Mg^{2+} ya da Zn^{2+} 'nın geçişi kil yüzeyinde artık negatif yüke neden olur. Bu yük dengesizliği, tabaka yüzeylerinde, H^+ , Na^+ ya da Ca^{2+} gibi katyonların tutunmasıyla dengelenir. Sulu

çözeltilerde su, montmorillonitin tabakaları arasına girerek mineral boyutunun büyümesine neden olur. Killer negatif yüzey yüklü olmalarına rağmen, Co^{2+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} gibi ağır metal iyonlarına az ilgi duyarlar. Bu nedenle adsorpsiyon kapasitesini artırmak için asit ya da iyon değiştirici (anyonik ya da katyonik) yüzey aktif maddeler kullanılır [Lin ve Juang 2002, Ulusoy ve Ark., 2003].

Bentonitler döküm kumunda, demir cevheri pelletlerinde, seramikte, sondaj çamuru, su ve nükleer atıklar için bariyer olarak, çöp depolama alanlarında zeminde geçirimsiz tabakaların oluşturulmasında, boya, gıda (şarap, meyve suyu, bira gibi içeceklerin berraklaştırılmasında, yağ sektöründe ağartıcı olarak), kauçuk, parfüm, gübre, ilaç, kağıt ve plastik sanayisinde yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Bentonitler ve onların baskın mineral simektitleri, yaprak (pillared) killer, organokiller, kristalizörler, iyon değiştiriciler, dekorasyon malzemelerinin üretiminde ve yüzey ve iyon değişim özellikleri nedeniyle adsorban olarak kullanılırlar [Önal ve Sarıkaya, 2007]. Yüksek su tutma kapasitesine sahiptirler. Diğer kil tiplerine çok daha iyi adsorpsiyon özellikleri göstermelerinin nedeni dış ve tabakalar arasındaki yüzeylerde yer alan yoğun miktardaki aktif merkezlerin varlığıdır. Bir metalin montmorillonit üzerine adsorpsiyonu aktif merkezler üzerinden iyon değişimi ve yüzey hidroksil gruplarıyla kompleks oluşumu mekanizmalarını içerir [Eren 2008].

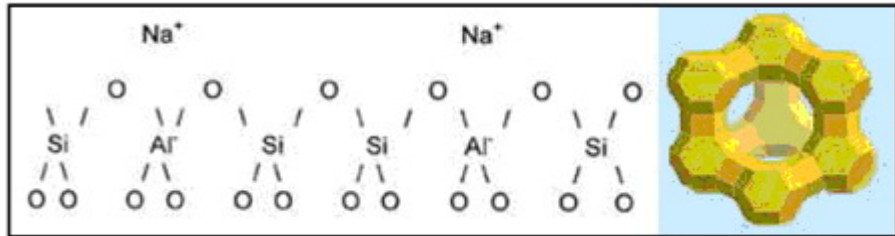
Düzenli yapıları nedeniyle seçici adsorban özelliği göstermelerine rağmen, sıcaklık ve elektrolitin değiştiği koşullarda bentonit parçacıklarının topaklanması (agregasyonu) adsorban olarak kullanımında zorluklar çıkarır. Yapıyı kararlı hale getirmek ve bu pratik kullanım zorluklarını gidermek amacıyla;

1. Asit aktivasyonu (HF , NaF , KF , NH_4F , NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ [Majid ve Ark., 2007, Bhattacharyya ve Gupta, 2007, Eren ve Afşin, 2008],
2. İnorganik modifiye bentonitlerin kullanımı (örneğin mangan oksit modifiye bentonit, demir oksit kaplanmış kil, kalsinasyon sonrası gümüşle modifiye montmorillonit) [Nachtegaal ve Sparks, 2004, Eren, 2008, Magana ve Ark., 2008],
3. Organik madde ve metalik anyonların adsorpsiyonunda, katyonik yüzey aktif maddelerin kullanımı (HDTMAB-hekadesiltrimetil amonyum bromür, oktadesiltrimetil amonyum bromür) [Huh ve Ark., 2000, Xi ve Ark., 2005], ağır metal adsorplanması için anyonik yüzey aktif maddelerin kullanımı (SDS-sodyum dodesil sülfat) [Sing ve Ark., 2000, Lin ve Juang, 2002],

4. Ağır metal adsorpsiyonunda, 8-hidroksi-kinolin gibi şelatlayıcı reaktiflerle immobilizasyon [Özcan ve Ark., 2009], 2-merkaptotetilamonyum (MEA) gibi organik fonksiyonelleştiricilerin kullanımıdır [Cellis ve Ark., 2000].
5. Polimer veya hidrojellerle oluşturulan kompozit yapılar, adsorpsiyon ve dayanıklı malzeme üretim alanlarındaki yeni uygulamalardır Bunların ilk örneklerinden olan kil/naylon kompozitlerinin üretimi Toyota araştırma grubuna aittir. Blanton ve Arkadaşları (2000), Laponit RDS olarak bilinen ticari sentetik kil kompozit bileşimini, bir polyester iyonomer veya bir biyopolimer olan jelatin ile kili birlikte kullanarak oluşturmuşlardır. Polimerlerin, özellikle de hidrojellerin kil minerallerinin tabakaları arasına girmesiyle, düzenli (uniform) ve kararlı bir yapıya sahip nanokompozitlerin oluşturulması ve bunların yüzey modifikasyonu, adsorpsiyon araştırmalarındaki diğer yeni uygulamalardır [Şimşek ve Ark., 2003, Ulusoy ve Ark., 2003, Tao ve Ark., 2006 ve Anihudhan ve Ark., 2008].

1.4. Zeolitler

Zeolitler; Na, K, Ca gibi alkali ve toprak alkali elementlerin genellikle $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].zH_2O$ bileşimindeki alüminosilikat mineralleridir. Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 tetraederleridir (Şekil 1.5). Si ve Al tetraederlerinin oluşturduğu birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapısal birimler ve küp, hekzagonal prizma, oktaeder ve kesik oktaeder gibi yapılara sahip yüksek simetrik birimler oluşur. Bu polieder ve ikincil yapısal birimlerin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikro gözenekler mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturur [Yang, 2003].



Şekil 1.5: SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlülerinin kimyasal formülleri ve zeolit yapısında temel yapı birimi [Özkırım ve Yörükoğulları, 2005’den yararlanılarak düzenlenmiştir.]

SiO_4 ve AlO_4 'den oluşan her tetraederin merkezinde Si^{4+} veya Al^{3+} iyonu ve köşelerinde de O^{2-} iyonları bulunur. Eğer merkezde Si^{4+} iyonu bulunuyor ise, dörtyüzlü nötraldir. Ancak merkezde Al^{3+} iyonu bulunuyorsa bir eksi yük oluşur ki kararlı bir kristalyapı oluşturmak için bu eksi yükün bir artı yük tarafından dengelenmesi gerekir. Bu artı yük değiştirilebilir katyonlarla sağlanır. Zeolit gözeneklerinde bulunan bu katyonlar ve başka iyonları içeren çözeltilerle temasa geldiğinde yer değiştirebilirler [Castaldi ve Ark., 2005, Cejka ve Ark., 2007].

Zeolitlerdeki Si/Al oranı, zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Si/Al oranının artmasıyla, zeolitlerin asite karşı dayanıklılığının arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni yapılarında bulunan katyonlardan oluşan yüksek elektrostatik alan gradyeninin, zeolitlerin su, asit gibi polar moleküllere karşı yüksek seçicilik göstermesini sağlamasıdır. Zeolitlerin Al miktarı arttıkça asite, suya ve sıcaklığa karşı dayanımları azalır [Auerbach ve Ark., 2003].

Si/Al oranı, zeolitinin maksimum adsorpsiyon kapasitesini de belirler. İyon değişimi kapasitesi birim hücredeki Al atomu sayısı ile belirlenir. Zeolitler killere gibi diğer inorganik iyon değiştiricilerden 3-4 kat fazla performansa sahiptirler. Zeolitlerin iyon değişiminde önemli rol oynayan iyon seçiciliği çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Bunlar zeolitinin sahip olduğu gözenek yapısı ve büyüklüğü, kristal yapısının yük yoğunluğu, değişime giren iyonun büyüklüğü, iyonik kuvveti ve çözeltinin derişimidir [Covarrubias, 2006].

Zeolitler, sulu çözelti içinde organik reçinelerde ve killerde olduğu gibi şişen bir yapıya sahip değildirlir. Değişmeyen kristal yapıları ve düzgün dağılmış, belli açıklıklardaki gözenekleriyle zeolitler, iyon değişiminde belli büyüklükteki katyonların gözeneklere girmesine izin vermektedir, böylece seçici davranabilmektedirler. Bu niteliklerinden dolayı “moleküler elek” olarak da bilinirler.

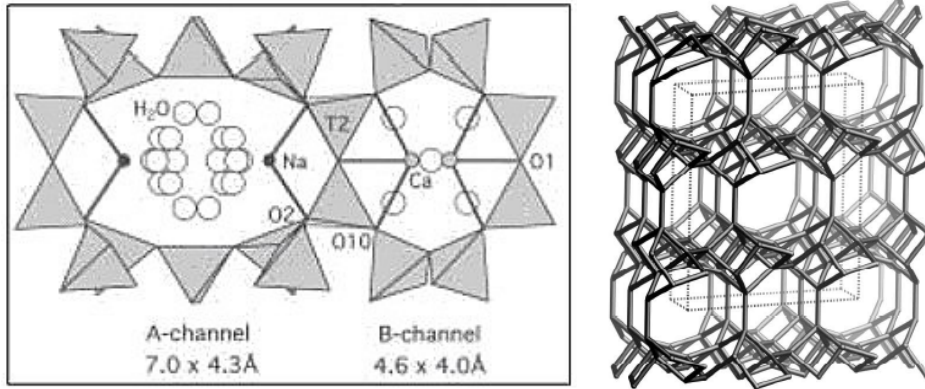
İyon değişiminde, iyonun büyüklüğü yanı sıra iyonun şekli de önemli rol oynamaktadır. Değişebilen iyonların organik katyonlar olması durumunda, karbon zincirinde dallanma ve metil gruplarının artması sterik etki nedeniyle iyon değişimini zorlaştırır. Zeolitlerin iyon değişiminde rol oynayan bir diğer faktör ise çözeltilerin elektrolit derişimidir. Zeolitlerin seçiciliği, değişen iyonların farklı değeriğe sahip olduğu durumda çözeltideki derişimi azaldıkça yüksek değeriqli iyonlar lehine artar. Organik reçine ve inorganik aluminosilika jellerden farklı olarak zeolitler, yanışmacı iyonlar varlığında da seçici davranabilmektedir.

Polihedral ve ikincil yapı ünitelerinin farklı olması veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekilde bağlanmaları değişik kristal yapısına zeolit türlerinin ortaya çıkmasına neden olur. Bu şekilde aynı kimyasal bileşime sahip olan zeolit minerallerinin fizikokimyasal özellikleri değişik olabilmektedir. Zeolitlerin en genel sınıflandırması, doğal ve yapay zeolitlerdir. İlk doğal zeolit 1756 yılında İsviçreli mineralog A.F. Cronstedt tarafından keşfedilmiştir, günümüzde yaklaşık 40 tür doğal zeolit minerali bilinmektedir [Auerbach ve Ark., 2003].

Bu çalışmada doğal zeolit olarak Türkiye’de geniş jeografik alana sahip olan Klinoptilolit, yapay zeolit olarak da FAU (faujasit) sınıfına dahil olan Na-Y-zeolit kullanılmıştır. Her ikisi de orta silika sınıfında olup, $2 < \text{Si}/\text{Al} \leq 5$ ’dir [Auerbach ve Ark., 2003].

1.4.1. Klinoptilolit

Volkanik kayalarda var olan ve sulu alüminosilikat olarak bilinen klinoptilolit; $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$ genel formülüne sahiptir ve genel yapısı şekil 1.6’da gösterildiği gibidir. [Tanaka ve Ark., 2003, Argun, 2008]. Tekto silikat mineraline sahip zeolitlerin heulandite (HEU) grubuna dahildir. Klinoptilolit kafesi 3’ü 8-üyel, biri 10-üyel ‘O’ halkalarından oluşan 4 kanal içerir [Doula ve Ioannou, 2003].



Şekil 1. 6: (a) Klinoptilolit kristal yapısının yatay [001], dikey [010] görüntüsü [Akar, 2005] (b) Doğal Heulandit türü zeolitlerin [001]deki görüntüsü [Baerlocher ve Ark., 2001’den faydalanılarak hazırlanmıştır]

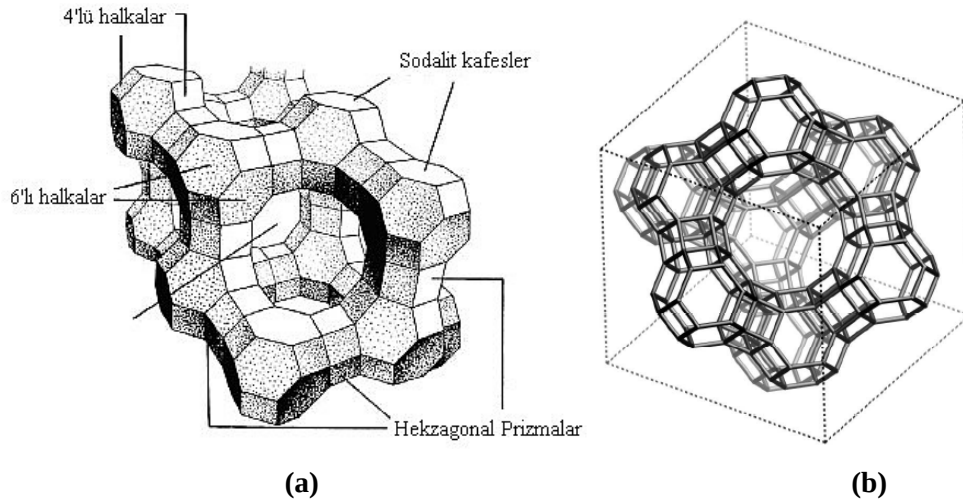
Klinoptilolitlerin yüksek katyon değişimi, ağır metal adsorpsiyonu, su tutma kapasitesi ve yüzey alanı, toksik olmaması ve biyolojik olarak inert olması gibi önemli özelliklerinden dolayı yüzlerce kullanım alanı vardır. Atık gideriminde (radyoaktif atıkların tutulmasında, baca gazlarının temizlenmesinde, oksijen ayırmada, içme sularının

filtrasyonunda, hava kirliliğinin giderilmesinde, pestisit ve herbisit gibi zararlıların gideriminde, yağ temizlemede), tarım ve hayvancılıkta (mineral gübre katkısı, toprak düzenleyici ve koku giderici olarak, yem pelet bağlayıcı ve kurutucu olarak, hayvan yemi katkısı olarak), tıpta (toksin bağlayıcı, enzimler, antibiyotikler, glikoz taşıyıcı), inşaat sektöründe (yapı malzemesi ve çimento katkısı olarak) yaygın şekilde kullanılırlar.

Sulu çözeltiden tek değerlikli Ag^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ ve iki değerlikli Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} ve Zn^{2+} katyonlarının [Mozgawa, 2000, Rodruguez-Izgana ve Ark., 2002, Panayotova ve Velikov, 2002, Doula ve Ioannou, 2003, Top ve Ülkü, 2004, Castaldi ve Ark., 2005, Argun, 2008,], tribütil fosfat (TBP), kokusuz kerosen (OK) ve bunların karışımından ^{137}Cs ve ^{90}Sr [Dyer ve Aggarwal, 1997], nükleer atıklardan Th ve Ce [Kazemian ve Ark., 2003] uzaklaştırılmasında klinoptilolit kullanılmıştır.

1.4.2. Y-Zeolit

Y-Zeolit 1964'de Breck tarafından sentezlenmiştir. Si/Al oranı 1.5-3.8 (genellikle ≈ 2.3) aralığında olan Y-zeolit, $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2)_{29}(\text{H}_2\text{O})_{240}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$ genel formülü ile verilen faujasit mineralidir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 : (a) Sentetik faujasitin kafes yapısı [Auerbach ve Ark., 2003], **(b)** FAU tipi zeolitlerin [111] düzlemindeki görüntüsü [Baerlocher ve Ark., 2001'den yararlanılarak düzenlenmiştir.]

%48 oranda boşluk içeren bu mineral 790°C 'de bozunur. Bentonit, uçucu kül gibi Al ve Si kaynaklarından jelleştirme yöntemiyle sentezlenir [Zhao ve Ark., 1997, Faghihian ve Godazandeha, 2008].

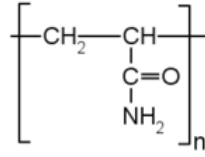
Y-Zeolitın klinoptilolite benzer uygulama alanları vardır, ancak asite daha az dayanıklıdır. Yüksek aktivite ve düşük maliyeti nedeniyle endüstri sektöründe uzun yıllar katalizör olarak kullanılmıştır. Alüminyum kaynağı olarak da kullanılmaktadır [Chiyoda ve Davis, 1999].

Y-Zeolit, Na değişebilir katyon olmak üzere Na-Y-Zeolit yapısında kullanılır. Kaynakçalarda, Y-zeolit ile sulu çözeltiden Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} [Ahmed ve Ark., 1998] Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} varlığında Cr^{3+} iyonunun [Barros ve Ark., 2003], Fe^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının [Kim ve Keane, 2002] U(VI)'nın [Azenha ve Ark., 2001] adsorpsiyonu gibi çok sayıda adsorpsiyon araştırmaları vardır. Y-zeolit, bu çalışmaların tümünde herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın doğrudan kullanılırken, örneğin, Gu ve Arkadaşları (2000) ısıtma işlemleri uygulayarak elde ettikleri amorf ve kristalin Na-Y-Zeolit yapılarını Cs adsorpsiyonu için araştırmışlardır. Sodyumu diğer metal iyonları ile değiştirilmiş Y zeolit, organik bileşiklerin [Wang ve Ark., 2008 ve Zhang ve Ark., 2008] ve boyaların (Cu exchanged Y zeolit [Fathima ve Ark., 2008] adsorpsiyonunda, nadir toprak metalleriyle değiştirilmiş Y zeolit ise petrol rafinasyonu sürecinde [Thomas ve Sgunan, 2007] kullanılmıştır.

Polimer-zeolit kompozitlerinin sentezi ve uygulamaları ile ilgili araştırmalar bu yapıların adsorpsiyon süreçlerinde etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. PAA/klinoptilolite UO_2^{2+} , Tl^{+} , Pb^{2+} , Ra^{2+} , Bi^{3+} ve Ac^{3+} [Şimşek ve Ulusoy, 2004, Ulusoy ve Şimşek, 2005 ve Senol, 2008], PAN (poliakrilonitril)/X-zeolit ve PAN/klinoptilolit kompozitlerine UO_2^{2+} [Akyıl ve Eral, 2005], PAN/klinoptilolit kompozitine Th^{4+} [Kaygun ve Akyıl, 2007] adsorpsiyonu araştırmaları, ülkemiz araştırmacıları tarafından gerçekleştirilen örneklerdir. PMMA (polimetil metakrilat)/Na-Y zeolit, Na-X zeolit, mordenit ve ZSM-5 zeolitlerinin kompozitlerinin [Moller ve Ark., 1998], PP(poli propilen)/doğal zeolit kompozit filmlerin [Özmıhçı ve Ark., 2001] araştırmaları ise sentez ve karakterizasyon konusundaki diğer örnek araştırmalardır.

1.5. Poliakrilamid

IUPAC adı poly(2-propenamide) ya da poly(1-carbamoylethylene) olan poliakrilamid (PAA) akrilamid monomerinin çapraz bağlanmasıyla elde edilen bir polimerdir.



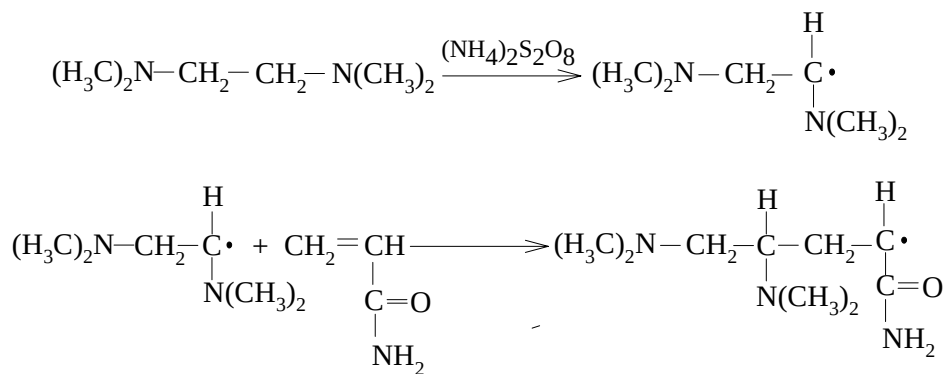
Poliakrilamit

Akrilamit monomeri nörotoksin bir madde olduğu halde poliakrilamit toksik değildir. PAA çapraz bağlı yapısında olduğunda yüksek oranda su tutan bir hidrojeldir.

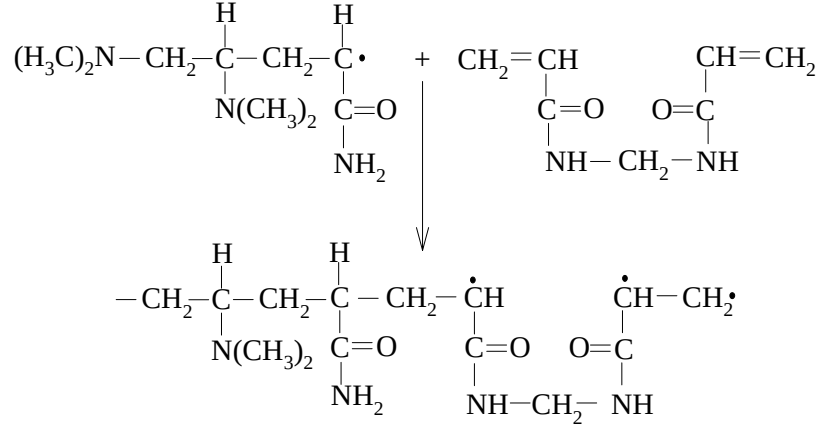
Hidrojeller üç boyutlu, hidrofilik, çapraz bağlı polimerlerdir. Hidroksil, karboksil, karboksil amin ve amit gibi gruplar içerdikleri için sahip oldukları hidrofilik karakterleri nedeniyle kendi kütlelerinin çok üzerinde suyu yapılarına alırlar. Yapılarındaki kimyasal ya da fiziksel çapraz bağlar nedeniyle suda çözünmezler. PAA hidrojelleri iyonik ya da pH duyarlı hidrojeller sınıfına dahildir ve serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile hazırlanırlar.

Çapraz bağlı PAA, hidrojel özelliğinden dolayı jel elektroforezi gibi uygulamalarda ve yumuşak kontak lenslerin yapımında, düz zincir formunda PAA ise kıvamlaştırıcı ve asıltı oluşturan madde (*suspending agent*) olarak kullanılır. Estetik yüz ameliyatlarında subdermal (derialtı) dolgu maddesi olarak kullanım, PAA'nın diğer kullanım alanlarındandır.

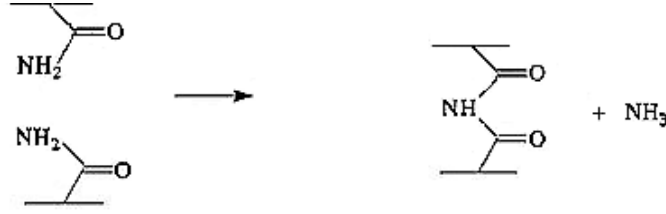
Akrilamitin N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcı ile olası tepkimenin başlama basamağı aşağıdaki gibi gösterilebilir [Çaldıran, 1997].



Oluşan akrilamit radikali, büyüme basamağında çok sayıda çarpışmalarla monomerlere katılır ve zincir aşağıdaki gibi büyür.



Bu zincirlerden, moleküller arası imitleşme tepkimesi sonucu aşağıdaki şekilde görülen çapraz bağlı ürün oluşur [Fortenberry ve Pojman 2000]



Şekil 1.8: PAA oluşumu ile ilgili polimerizasyon basamakları

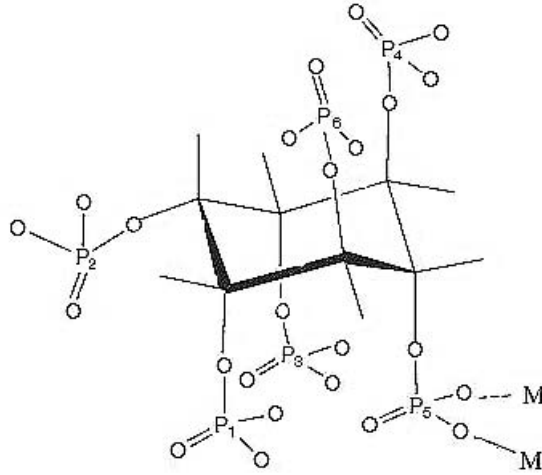
Mekanik davranışların iyileştirilmesi ve adsorban özelliklerin iyileştirilmesi için uygulanan başka bir teknik ise hidrojel ve doğal materyallerden oluşan kompozit yapılar oluşturmaktır. Bu konuda yapılan araştırmalardan, Pedram ve arkadaşlarının çalışmasında (2002), kitosan biyopolimerine poliakrilamit aşılama ile (grafting) kimyasal olarak modifiye edilmiş, az çözünen, hidrojel materyaller oluşturulmuştur. Bu çalışmada Aşılma tepkimesi, redoks başlatıcısı olarak potasyum peroksidisülfat, çapraz bağlayıcı olarak ise N-N-metilen-bis-akrilamit kullanılmış ve tepkime homojen sulu fazda sistematik olarak gerçekleştirilmiştir. Akkaya ve Ulusoy (2007) ve Ulusoy ve Akaya (2009), kitosan ve apatit mineralinin poliakrilamitte tuzaklanmasıyla oluşturdukları kompozitlere Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Th^{4+} adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Anirudhan ve Arkadaşları (2008), direkt moleküller arası (intercalation) polimerizasyonla hazırlanan PAA/B kompozitini aminle fonksiyonelleştirmiş ve bu materyali sulu çözeltiden hümkik asit uzaklaştırılmasında kullanmışlardır.

Moleküler ya da moleküler düzeye yakın, nanoyapılı inorganik madde/polimer kompozitleri bir polimer matrise farklı birleştiricilerin eklenmesiyle oluşur ve geleneksel

kompozitlerden çok farklıdır. Bu kompozitlerde oluşan, organik ve inorganik bileşenler arasındaki güçlü kimyasal bağlar ve moleküller arası etkileşimler, bu materyallerin, optik, kataliz, elektrik aygıtları, mekanik, fotoiletkenlikle ilgili önemli kullanım alanları bulmasını sağlar. CdS/PAA [Mu ve Ark., 2004], PbS/PAA [Nair ve Ark., 2005], Au/PAA [Bai ve Ark., 2007], Ag/PAA [Mukherji ve Mukherji, 2006] ve Bi₂O₃/PAA [Pan ve Ark., 2008] gibi nanokompozit sentezleri bu alandaki tipik araştırmalardandır.

1.6. Fitik asit

Miyoinositol hekza fosfat ya da fitik asit toprak, hayvansal gübre ve çevresel örneklerde önemli organik fosfor bileşiği olarak tanımlanmaktadır. Fitik asitin sodyum tuzunun elementer bileşimi ve kapalı molekül formülü C₆H₆O₂₄P₆Na₁₂.3H₂O olarak verilmektedir [Vohra ve Ark.,1965]. Fitik asite ait moleküler yapının, He'den (2006) alınan açık gösterimi Şekil 1.9'da sunulmuştur.



Şekil 1.9 : Fitik asitin molekül yapısı (İyonik 5 aksiyel, 1 ekvatoriyel konformasyon) [He ve Ark., 2006'dan faydalanılarak hazırlanmıştır]

Fitik asit özellikle yağlı tohumlarda bulunur. İki ve üç değerlikli katyonlarla çözünmeyen kompleksler oluşturur. Bu nedenle tohumlarda, Ca, Mg ve Fe gibi eser elementler ile oluşan tuzları şeklinde bulunur [Vohra ve Ark., 1965, Tsao ve Ark., 1997]. Sodyum phytate eser düzeyde ağır metal iyonlarının giderimi için kompleksleştirici ajan olarak kullanılır ve inositolün imalatında başlangıç materyalidir [Merc Index, 1989]

Fitik asit, bu çalışmada kompozit yapıların yüzey modifikasyonu amacıyla kullanılmış ve bunun adsorbanların Th⁴⁺ adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır.

1.7. Toryum

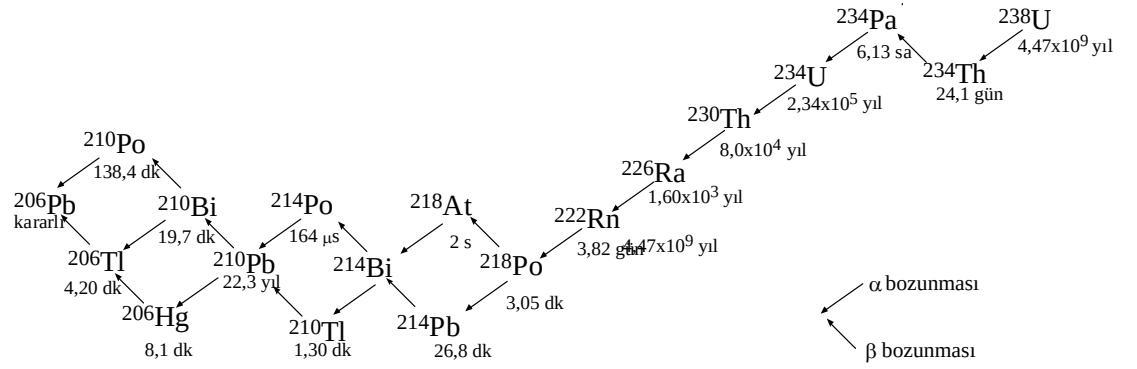
İlk kez 1828 yılında Norveç'in Breving yakınlarındaki Lövon adasında bulunan toryum, siyah minerallerden, İsveçli kimyager Jons Jakob Berzelius tarafından izole edilmiş ve bu elemente İskandinav savaş tanrısı Thor'un adı verilmiştir. Th, Yer kabuğunun %0.0007' (7 ppm) lik kısmını oluşturmaktadır.

Toryum, aktinit serisi olarak da adlandırılan iç geçiş serisi elementlerin 2. üyesidir. Yarıçapı 1.10 Å'dür. Doğada +4 yükseltgenme basamağında kararlı olarak bulunan nadir metallerden biridir ve daha düşük değerlikli iyonları sulu çözeltide kararlı değildir. Th (IV) iyonu renksizdir. Th'un birçok tuzunun sudaki çözünürlüğü uranyum tuzlarından daha az olmasına karşın, toryum nitrat suda hemen hemen tam olarak çözünür (20°C'ta 65,6 g/100 g su). Th⁴⁺'nın tepkimeleri Zr⁴⁺ ve Hf⁴⁺ ile benzer özelliktedir. Th(OH)₄ beyazdır ve pH≈3'de Th tuzu çözeltilerinden çökmeye başlar, pH=6'da nicel olarak çöker. Bu tuzun çözünürlük çarpımı 10⁻⁵⁰'dir. Th 450 °C'ın üzerinde Cl ve Br ile suda kolay çözünen halojenürlerini oluştururken, florürle olan bileşiminin çözünürlük çarpımı 10⁻²⁷'dir. Amonyum karbonat, Th ile (NH₄)₆(Th(CO₃)₅) beyaz çökeleğini oluşturur ve çöktürücünün aşırıyla çözünür. Th₃(PO₄)₄, pH=2.7'de çöker. Th⁴⁺ iyonu hidrolize karşı kararlıdır, pH'sının 3'ten düşük olması halinde hidroliz gözlenmez. En önemli hidroliz ürünleri Th(OH)³⁺ ve Th₂(OH)₂⁺⁶ dır. Toryum iyonu hemen her anyonla kompleks bileşik oluşturabilir [Busev ve ark., 1981].

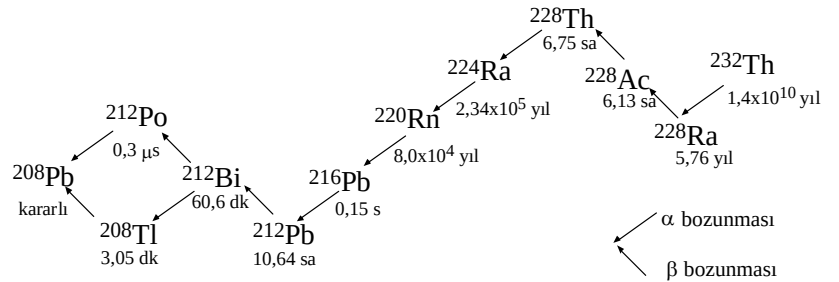
Th ve U'un radyoaktivite özellikleri Henry Becquerel tarafından keşfedilmiş, birçok özellikleri M. Curie ve G. Schmit tarafından araştırılmıştır. Toryumun elementinin birincil (radyoaktif) izotopu ²³²Th olup doğal bolluğu %100, yarılanma süresi ise 1.40x10¹⁰ yıl'dır.

Radyokimyanın ilk keşiflerini izleyen yıllarda izotop kütlelerinin duyarlı ölçülebilmesini sağlayan kütle spektrometrelerinin geliştirilmesi ve nükleer spektroskopi çalışmaları doğada üç radyoaktif serinin varlığını göstermiştir. Bunlar; ²³⁸U izotopu ile başlayıp ardışık α ve β⁻ bozunmalarıyla kararlı ²⁰⁶Pb izotopunda sonlanan *uranyum serisi* (4n+2 serisi) (Şekil 1.1); ²³²Th izotopuyla başlayıp, ardışık α ve β⁻ bozunmalarıyla kararlı ²⁰⁸Pb izotopunda sonlanan *toryum serisi* (4n) (Şekil 1.2) ve ²³⁵U izotopu ile başlayıp ardışık α ve β⁻ bozunmalarıyla doğal bolluğu %22.1 olan kararlı ²⁰⁷Pb izotopunda sonlanan *aktinyum serisinden* (4n+3) oluşmaktadır. Bu serilerde kararlı Pb izotoplarına dönüşüncüye kadarki süreçlerde oluşan izotopların tümü radyoaktiftir. Bu radyoizotoplar, bozunmaları süresince karakteristik enerjilere sahip α ya da β⁻ bozunması yaparlar ve genellikle bu bozunmaları da, enerjisi izotopa özgü, tek ya da çok sayıda γ-ışınması izler.

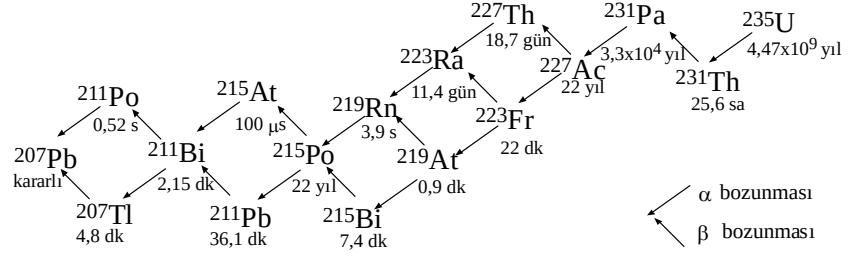
Bilinen radyoaktif bozunma ve denge kuralına göre, başlangıçta saf olarak ‘ana izotopu’ (^{238}U , ^{232}Th veya ^{235}U) ve yalnızca bunun aktivitesini içeren süreci, ana izotopun ardıl bozunmalarla birincil-ikincil-üçüncül vs. ‘yavru izotoplarını’ vermesi süreci izler ve bu süreç, oluşan izotopların yarılanma sürelerinin büyüklüğüne bağlı olarak dengeye ulaşır. Bu denge, yukarıda açıklanan doğal seriler için $(t_{1/2})_{\text{ana}} \gg (t_{1/2})_{\text{yavru}}$ koşulunu sağlıyor olmasından dolayı ‘sürekli denge’ olarak tanımlanır ve bir serideki tüm izotop üyeleri için geçerli ‘ $\lambda_{\text{ana}} N_{\text{ana}} = \lambda_{\text{yavru}} N_{\text{yavru}}$ ’ denkliği ile ifade edilir. Bu denklik ‘yavru izotop’ ürünlerin aktivitelerinin ölçülerek, ana çekirdeğin (^{238}U ve ^{232}Th gibi) aktifliğinin ve dolayısıyla miktarının hesaplanabileceğini ifade eder [Friedlander ve diğ., 1981].



Şekil 1.10: Uranyum (4n+2) serisi.

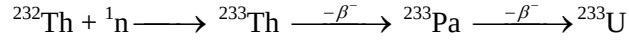


Şekil 1.11: Toryum (4n) serisi



Şekil 1.12: Aktinyum (4n+3) serisi [Friedlander ve diğ., 1981]

Nükleer enerji üretiminde uranyumdan başka kullanılabilecek ikincil yakıt toryumdur ve dünyadaki Th rezervlerinin U rezervlerinden daha zengin olduğu düşünüldüğünde, Th'un geleceğin nükleer yakıt hammaddesi olarak kullanılma olasılığı ve önemi artar. Th doğurgan (fertil) bir çekirdek olduğundan nükleer teknolojide önemlidir. Nötron yakalama ile bir seri dönüşüm sonucu bölünebilir (fissil) bir madde olan ^{233}U 'a dönüşür. Bu nedenle Th doğrudan yakıt maddesi olarak kullanılmaz ve bir tetikleyiciye gereksinim vardır, nötron ile tepkimeye girdiğinde bölünme yani fisyon yapma olasılığı termal nötronlar için sıfır, yüksek enerjili (>2 MeV) nötronlar için ise düşüktür. ^{232}Th 'den ^{233}U 'a geçiş aşağıdaki süreçle gerçekleşir.



Bir insanın doğal radyasyon kaynaklarından (hava, su, toprak vs) aldığı ortalama doz 2.4 mSv yıl^{-1} iken, bu doza diğer kaynakların (tıpta kullanım vb) katkısı 0.8 mSv yıl^{-1} 'dir. Bu yıllık dozun %75'inin doğal kaynaklardan alındığını gösterir [Junior ve Ark., 2005]. Çizelge 1.1 yer kabuğunda ve U ve Th minerali olmayıp endüstriyel öneme sahip bazı minerallerin içeriğinde eser düzeyde bulunan ^{232}Th ve ^{238}U kaynaklı radyoaktiviteleri göstermektedir.

Çizelge 1.2 : Yer kabuğu ve bazı mineraller kökenli doğal radyoaktiviteler [Righi ve Ark., 2000]

Köken	Aktivite /Bq kg ⁻¹	
	^{238}U	^{232}Th
Yer kabuğu	33	34
Ilmenit	1500	1200
Bauksit cevheri	250	200
Bakır cevheri	30-80	23-110
Kömür	20	22
Zirkon kum	>500	>500
Fosfat kayaç	40-3100	7-80

Çizelgeden de değerlendirilebileceği gibi, verilen minerallerle ilgili endüstriyel atıklar radyasyon kaynağı olan U, Th ve birlikte bulundurdıkları radyo-izotopları zenginleşmiş bir şekilde içeriyor olacaktır. Bu atıklardaki aktivite nedeni elementlerin giderim ve kazanımı, radyasyon güvenliği açısından oldukça önem taşımaktadır [Righi ve Ark., 2000].

Magmatik kayalardaki Th yığılımları minerallerin kimyasal bileşimiyle yakından ilgilidir. Magmanın kısmi erimesi ve ayrımsal kristalleşmesi sırasında Th sıvı fazda derişir ve daha çok silikaca zengin ürünlerin içine karışır. Bunun bir sonucu olarak granitik kayalar, bazaltik ya da ultramafik kayalara göre Th bakımından daha zengindir (Çizelge 1-3). Bunun nedeni, granitik kayaların diğer oluşumlara göre daha asidik olmasıdır; kayalar bazikleştikçe U ve Th tenörleri azalır [Faure, 1986].

Çizelge 1.3: Volkanik, tortul ve başkalaşım kayalarındaki ortalama Th derişimleri [Faure, 1986]

Kayaç tipi	Th/ppm
Kondritler	0.04
Akondritler	0.36
Demir meteoritleri	0.01
Ultramafik kayalar	0.05
Gabro	3.8
Bazalt	1.6
Andesit	~8
Nephelin siyenit	17.0
Granitik kayalar	21.5
Shale	11.7
Kum taşı	3.9
Karbonat kayaları	1.2
Granitik gnayslar	12.9
Granulit	7.2

Uranyumun kendisiyle ilgili doğal mineralleri olduğu halde, toryum, fizikokimyasal doğası gereği, bazıları Çizelge 1.4’de verilen yaklaşık 60 mineralin bileşiminde yer almaktadır [Benedict ve Ark., 1981]. Bunlardan, mineral bileşimlerinde nadir toprak elementleri de bulunduran monazit [(Ce, La, Nd, Th, Y)PO₄] ve torit [(Th, U) SiO₄] toryum üretiminde kullanılmaktadır.

Çizelge 1.4: Doğadaki bazı toryum mineralleri [www.uraniumminerals.com, Benedict ve Ark., 1981]

<u>Mineral</u>	<u>Bileşim</u>	<u>Th içeriği(%)</u>
Monazit	(La, Ce, Y, Th) PO ₄	16
Torianit	ThO ₂	30-82
Torit	ThSiO ₄	70
Uraninit	U ₃ O ₈	0-10
Pilbasit		25
Huttonite	ThSiO ₄	72
Brabantite	CaTh(PO ₄) ₂	50
Britholite-(Ce)	(Ce,Ca,Th,La,Nd) ₅ (SiO ₄ ,PO ₄) ₃ (OH,F)	18
Brockite	(Ca,Th,Ce)(PO ₄)H ₂ O	32
Calciorthorite	(Th,Ca ₂)SiO ₄ 3.5H ₂ O	36
Cerianite-(Ce)	(Ce ⁺⁴ ,Th)O ₂	30
Cheralite-(Ce)	(Ce,Ca,Th)(P,Si)O ₄	29
Grayite	(Th,Pb,Ca)PO ₄ H ₂ O	44

Dünya Th yataklarının önemli bir kısmı ülkemizde bulunmaktadır. Ülkemizde bulunan cevherleşmelerin en büyüğü Eskişehir-Sivrihisar ilçesinin 20 km Kuzey batısında Kızılcaören, Karkın ve Okçu köyleri arasında 15 km²'lik bir alanda yer alan, içerdiği mineral çeşitliliği ile 'Bastnazit-Barit-Florit Kompleks Cevher' olarak tanımlananıdır. Cevherin ortalama tenörü %0.2 ThO₂ olup, toplam rezerv yaklaşık 380000 ton civarındadır [Kayabalı, 1998]. Bu bölgelerle birlikte Malatya-Hekimhan-Kuluncak gibi diğer bölgelerle ilgili gerekli çalışmaların yapılması durumunda rezervin iki katına çıkması olasılığı vardır [Tümer ve ark., 2000. TAEK Raporu]. Toryum Araştırmaları Etüdü Projesi Sonuç Raporuna göre dünya Th rezervi 1200 ton'dur (Tümer ve Ark., DPT 93K120050, 1993-1995).

Daha çok radyoaktivite nedenli olarak toksik özellik gösteren Th, aşağıdaki kullanım alanlarıyla endüstriyel öneme sahip bir elementtir.

- o Yüksek sıcaklıklarda magnezyumun direncini artırmak amacıyla alaşım bileşeni olarak kullanım,
- o Elektronik cihazlarda ve aydınlatmada tungsten filamanların kaplanmasında,
- o Yüksek ısıya dayanıklı potaların yapımında,
- o Yüksek kalitede kamera merceklerinin üretiminde,
- o Nükleer yakıt olarak kullanım,
- o Sülfürik asit ve nitrik asit üretiminde ve petrol ürünlerinin parçalanmasındaki (cracking) katalizör olarak kullanım.

Bu nedenle, endüstriyel veya madencilik kökenli atıklardan Th arıtımı hem çevresel hem de ekonomik etkileri açısından önem taşımaktadır. Nitekim Th arıtımı için, kil ve zeolitler gibi doğal adsorbanlar ve sentetik reçinelerin kullanıldığı çok sayıda yayın kaynakçalarda yer almaktadır. Bunlar, ilgili bölümlerde ve yeri geldikçe tartışılmıştır.

Hem çevreye olan olumsuz etkisi dolayısıyla atıklardan uzaklaştırılması hem de kazanımı önemli olan Th'un miktarının saptanması için farklı yöntemler mevcuttur. Bu çalışmada da kullanılan γ -ışınımının farklı tür dedektörlerle ölçümüne dayalı spektrometrik yöntem, hızlı, çoklu-element tayini yapabilen dolayısıyla kimyasal ayırma gerektirmeyen ve tahribatsız bir yöntem olması nedeniyle yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ancak bu teknik, çok zayıf gama yayınlayıcılar olan ^{238}U ve ^{232}Th 'nin doğrudan saptanmasına izin vermez. Yukarıda da anlatıldığı gibi, doğal radyoaktif serilerdeki yavru çekirdeklerin gama-ışınım şiddetleri ölçülerek ve bilinen sürekli denge bağıntıları kullanılarak, U ve Th miktarına geçilebilir.

Toryum nitrat birçok organik sıvılarla sulu çözeltilerden özütleme (ekstraksiyon) yöntemi ile ayrılabilir. Sulu çözeltilerde yüksek derecede iyonize olan toryum nitrat, organik bir sıvı faz içinde nötral moleküller halinde olan TBP (tribütil fosfat) ile $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ oluşturur. Eğer nitrat derişimi yüksekse ekstraksiyon daha iyi tamamlanır. Ancak Th sulu çözeltilerden U kadar iyi ekstrakte edilemez, bu durumda çözücü içine yüksek derişimde tuz çözeltisi ekleme yöntemi uygulanır [Busev ve diğ., 1981]. ICP-MS, diğer çoğu elementlerin ölçümlerinde de olduğu gibi, Th saptanmasında da duyarlı bir ölçüm cihazıdır.

Toryum iyonunun EDTA ile 1:1 molar oranındaki tepkimesi, Th'un titrimetrik olarak saptanmasında kullanılır. Fotometrik Th tayininde yaygın olarak kullanılan ayraçlar; Torin [o-(2-hidroksi-3,6-disülfo-1-naftilazo)-benzenarsonik asit], Arsenazo-III, Arsenazo-I, 1-(2-Pridilazo) resorsinol ve alizarin, kuartsetin (quercetin), ksilenol turuncusudur [Busev ve diğ., 1981].

Bu çalışmada ayrıntıları deneysel kısımda verilen, Arsenazo-III ayracının kullanıldığı UV-GB spektrofotometrik ve γ -spektrometrik yöntemler tercih edilmiştir. Doğal örneklerden elde edilen özütlerde Arsenazo-III ile Th ölçümü, Th'nin ön saflaştırma işlemini gerektirdiğinden, bu işlem için anyon değıştirici reçine kullanılmıştır.

2. DENEYSEL TEKNİK

2.1. Deneylerin Yapıldığı Yer ve Tarih

Bu araştırmayla ilgili deneysel çalışmalar Cumhuriyet Üniversitesi (Sivas) Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma laboratuvarlarında, Aralık 2005-Aralık 2008 tarihleri arasında yapılmıştır. Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan kompozit adsorbanların karakterizasyonu amacıyla kullanılan XRD, SEM ve BET-Porozite analizleri için TÜBİTAK-MAM, TGA analizleri için ise C.Ü. Müh. Fak. KİMAL olanaklarından yararlanılmıştır.

2.2. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada Na-Bentonit (Sigma, U.S.A. %98 saf Na-montmorillonit, kation değişim kapasitesi (CEC) = 0.8 mol kg^{-1} [Ulusoy ve Şimşek, 2005]), Na-Y Zeolit (Sigma, Germany) ve Zeolit (SiO_2 : %71.89, Al_2O_3 : %15.16, CaO : %6.51, Fe_2O_3 : %1.80, MgO : %1.06 bileşiminde olup TRET007 GmbH tarafından sertifikalanmıştır, Rota Madencilik/Türkiye) kompozit bileşeni olarak, herhangi bir kimyasal işlem yapılmaksızın doğrudan kullanılmıştır. Ticari Na-Y-zeolit için kaynakçalardan bulunan CEC değerleri $2.6\text{-}3.9 \text{ meq g}^{-1}$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları ise $3.0\text{-}5.2$ aralığındadır [Zhao ve Ark., 1997; Barros ve Ark., 2003; Malek, 2007]. Zeolit minerali ise %90 zeolit bileşiminde olup, klinoptilolit $(\text{Na,K})_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ve mordenit $(\text{Na}_3\text{KCa}_2[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]\cdot 28\text{H}_2\text{O})$, %5 kuartz, %5 feldspar ve eser miktarda simektit içerir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oran 4.7 'dir ve bu oran International Mineralogical Association'un sınıflandırmasına göre zeolit klinoptilolit olduğunu göstermektedir [Godelitsas ve Armruster, 2003]. Zeolit tek değerlikli CEC değeri 1.64 mol kg^{-1} 'dir [Atay, 2002]. Z'nin toplam tek değerlikli yük değişim kapasitesi ve $(\text{Na}+\text{K})/\text{Ca}$ oranı sırasıyla, 3.68 mol kg^{-1} ve 0.4 olarak hesaplanmıştır [Ulusoy ve Şimşek, 2005]. PAA-B, PAA-Z ve PAA-YZ kompozit yapılarının kullanılmasında akrilamit monomeri (Merck, Germany), polimer başlatıcısı olarak amonyum peroksidisülfat, $\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (Merck, Germany), çapraz bağlayıcısı olarak N, N'-metilenbisakrilamit (Sigma, U.S.A.) ve hızlandırıcısı olarak TEMED (Sigma, U.S.A.) kullanılmıştır.

Kompozitlerin modifikasyonu için Na-Phytate (İnositol hexaphosphoric acid, dodecasodium tuzu olarak, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_{24}\text{P}_6\text{Na}_{12}$), kompozitlerin fitik asit (FA) adsorpsiyonu saptamak için ise kompleksleştirici 4-(2-piridylazo) resorcinol (PAR) (Sigma, USA) ve $\text{YCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, Amersham) kullanılmıştır.

Adsorbanların yapısal karakterizasyon işlemlerinde FTIR peleti hazırlamak için KBr (Merck, Germany), Sıfır Yük Noktası (SYN veya PZC) belirlenmesinde KNO_3 (Merck, Germany) kullanılmıştır. Th^{4+} iyonlarının adsorpsiyon araştırmalarında $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany) ve bu iyonun spektrofotometrik ölçümlerinde kompleksleştirici madde olarak Arsenazo-III ((2,7-bis(2-arsenophenylazo)1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid disodyum tuzu) (Fluka-Sigma, USA), adsorpsiyona iyonik şiddet etkisi çalışmalarında CaCl_2 (Merck, Germany), iyon seçiciliği çalışmalarında $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Zn tozu, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Tb_2O_3 ve $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany) tuzları tercih edilmiştir.

Katyon değiştirici reçine [(KDR) (AG 50W-X8, 100-200 mesh hidrojen formunda)] ve anyon değiştirici reçine[(ADR), (AG 1X-8, 100-200 mesh klorür formunda)] Bio-Rad'dan sağlanarak kullanılmıştır.

Araştırmada kullanılan tüm madde, asit ve bazların analitik saflıkta olmasına özen gösterilmiştir.

2.3. PAA-B, PAA-Z ve PAA-YZ Kompozitlerinin Hazırlanması

Bir magnetik karıştırıcı üzerindeki behere 10 mL suyla 2 g kompozit bileşeni (Bentonit, Zeolit veya Y-Zeolit) ve üzerine sırasıyla 20 mL suda çözünmüş 4 g akrilamit monomeri, 0.4 g çapraz bağlayıcı (N, N'-metilenbisakrilamit) içeren 10 mL su eklenmiş yüksek hızda karıştırılarak homojen bir süspansiyon elde edildikten sonra 1 mL amonyum peroksidisülfat (100 mg mL^{-1}) ve 100 μL hızlandırıcı (TEMED) eklenerek polimerleşme sağlanmıştır. Oluşan kompozit ortamındaki olası safsızlıklar, yıkama suyu iletkenliğinin damıtık su iletkenliğine ulaştığı yıkamaya kadar sürdürülen ardıl yıkamalarla uzaklaştırılmıştır. Saflaştırılan kompozitler kurutulup öğütüldükten sonra tanecik boyutu $-100 \mu\text{m}$ olacak şekilde elenerek kapalı kaplarda saklanmıştır.

2.4. PAA-B, PAA-Z ve PAA-YZ Fitik Asit Modifiye Yapılarının Hazırlanması

0.1 g'lık saf materyal (B, Z, YZ)in üzerine 10'ar mL $1.04 \times 10^{-3} \text{ M}$ (1000 ppm) FA çözeltisi eklenmiş ve 25°C 'de aralıklarla karıştırılarak 24 saat bekletilmiştir. Denge çözeltileri 2000 devir dk^{-1} 'da santrifüjlenerek ayrılmış ve denge çözeltilerindeki FA derişimleri PAR'ın kompleksleştirici olarak kullanıldığı spektrofotometrik yöntemle saptanmıştır. Yöntemde 0.7 mol L^{-1} derişim sağlayan Tris miktarı suda çözündürülmüş ve uygun miktar HCl eklenerek $\text{pH}=8-9$ aralığında Tris tamponu oluşturulmuştur. Bu

çözeltinin uygun miktarında PAR ve YCl_3 çözündürülüp sonuç PAR ve Y^{3+} derişimleri $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ve $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ olan bir çözelti elde edilmiştir [Lausmann ve ark., 1996 ve Ulusoy ve Şimşek, 2005]. Bu çözeltinin 3 mL'si üzerine 50 μL FA denge çözeltisi eklenmiş ve oluşan kompleksin 510 nm'deki absorbands değerleri okunmuştur.

2.5. Yapısal Analizler

2.5.1. FT-IR Analizleri

B, Z, YZ, PAA, FA, PAA-B, PAA-Z, PAA-YZ ve kompozitlerin FA modifiye yapılarının peletleri, saf B, Z, YZ, PAA ve FA için 2 mg, diğerleri için ise 5 mg örneğin KBr ile 100 mg'a tamamlanarak öğütölüp mekanik bir presleyici ile vakum altında 10 ton cm^{-2} basınç uygulanarak preslenmesi ile hazırlanmıştır. Örneklerin FT-IR spektrumları saf KBr içeren pelet spektrumunun zemin değer (background) olarak seçildiği 400-4000 cm^{-1} aralığında FT-IR spektrofotometrede (UNİCAM-Matson 1000, UK) alınmıştır.

2.5.2. XRD, SEM, BET-Porozite ve TGA Analizleri

Toz haldeki örneklerinin XRD, SEM ve BET-Porozite analizlerinde TÜBİTAK-MAM olanaklarından yararlanılmıştır. XRD spektrumları bir Cu $K\alpha$ radyasyon kaynağı ve bir orantılı sayıcı içeren XRD cihazında (Shimadzu XRD-6000) 20 dk^{-1} tarama hızında, SEM görüntüleri ise JEOL/JSM-6335-F model SEM kullanılarak alınmıştır. BET-Porozite analizleri Quantachrome (Quantachrome Instruments) model cihazla gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin TGA analizleri C.Ü. Müh. Fak. KİMAL laboratuvarında yaptırılmış, analizlerde Termogravimetri (TGA) cihazı (Shimadzu DT-50) kullanılmıştır. Örnekler 20-600 $^{\circ}\text{C}$ aralığında, 10 $^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızında statik hava atmosferi altında analiz edilmiştir.

2.5.3. Sıfır Yük Noktasının (SYN) Saptanması

SYN saptanmasında başlangıç ve denge pH değerlerinin değişiminin değerlendirilmesi tekniği kullanılmıştır [Mullet ve Ark., 1999, Smiçiklas ve Ark., 2000, Smiçiklas ve Ark., 2008] 200 mg PAA-B, PAA-Z ve PAA-YZ'ye ve 200 mg kompozitin mineral içeriği olan yaklaşık 65 mg saf Z ve YZ'ye başlangıç pH'ları 4-10 arasında değişen 0.1 M KNO_3 çözeltilerinden 20'şer mL eklenip oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak bekletildikten sonra denge pH'ları ile ölçülmüştür.

Fitik asit doğası gereği çok sayıda fosfat grubu ve bunlara bağlı hidrojenler içerdiğinden çok sayıda asitlik sabitine sahiptir. Hem FA'nın bu karmaşık yapısı hem de kompozitlerin çok küçük miktarda FA içermesi nedeniyle FA modifiye kompozitlerin SYN değerlendirmesi yapılmamıştır. B'nin sudaki koagülasyon/agregasyon özellik göstermesi SYN araştırması için engel oluşturmıştır.

2.6. Sulu Çözeltilerden Th^{4+} Adsorpsiyonu

YZ, Z, PAA-YZ, PAA-Z, PAA-B, PAA-YZ-FA, PAA-Z-PA ve PAA-B-FA adsorbanlarına Th^{4+} adsorpsiyonu incelenmiş, adsorpsiyon parametreleri türetilmiştir. Saf bentonitin sulu çözeltilerdeki koagülasyon/agregasyon özellik göstermesi nedeniyle çalışılamamıştır.

Bu bölüm kapsamında yapılan adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi dışındaki tüm araştırmalar 298 K sabit sıcaklıkta yürütülmüş ve daima ikili (duplicate) örneklerle çalışılmıştır.

Akkaya ve Ulusoy'un çalışmalarında (2007) adsorban kütlesi ile Q değerinin doğru orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir. Bu nedenle, adsorbanlar arasında karşılaştırma kolaylığı sağlayabilmek için, ilgili bölümler kapsamında verilen kompozit adsorbanlara adsorplanan miktarlar (Q/mol kg^{-1}), aksi belirtilmediği sürece içerdiği mineral (B, Z veya YZ) miktarına göre hesaplanmıştır.

2.6.1. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi

Her bir adsorbanın 0.1'er gramı, HCl ve NaOH kullanılarak başlangıç pH'sı 1, 2, 3, 3.5 ve 4'e ayarlanmış 10 mL $4.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (1000 ppm) Th^{4+} çözeltileri ile 24 saat etkileştirilmiş, denge çözeltilerinin pH değerleri ölçülmüş ve Th^{4+} içerikleri aşağıda açıklanan yöntemle saptanmıştır.

Th^{4+} iyon derişimleri bu iyonun Arsenazo-III (Az) ile oluşturduğu kompleksin spektrofotometrik yöntemle ölçülmesi ile saptanmıştır. 3 mL %0.04 Az içeren 2 mol L^{-1} HClO_4 çözeltisine içeren 50 μL denge çözeltisi eklenmiş ve Th-Az kompleksinin Az referansına karşı 660 nm'deki absorbans değerleri kaydedilmiştir [Khan ve Ark., 2001]. Okunan absorbans değerlerinden Th^{4+} derişimlerine geçişte derişim-absorbans değişiminin doğrusallık gösterdiği derişim aralığı için [4.4×10^{-5} - $4.4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (10-250 ppm)] oluşturulan ayar eğrisi (Ek 1) kullanılmıştır.

Elde edilen verilerden yararlanarak pH-adsorplanan miktar derişimleri incelenmiştir.

2.6.2. Adsorpsiyonun Derişimle Değişimi

Tüm adsorpsiyon çalışmalarında 0.1 g adsorban 1.1×10^{-4} - 8.6×10^{-3} mol L⁻¹ (25-2000 ppm) Th⁴⁺ iyon derişimini içeren 10’ar mL çözelti ile etkileştirilmiş ve 24 saat sonunda denge çözeltilerindeki iyon derişimi ölülmüştür. Adsorpsiyonun pH ile değişimi araştırması Th⁴⁺ özeltisinin kendi pH’sinde (≈ 3.5) alışma gerekliliğini kanıtlamıştır. Bu nedenle araştırmada adsorpsiyon pH’sı metal iyonunun kendi pH’sı olarak seçilmiştir.

Th⁴⁺ iyonlarının derişimi 2.6.1’de verilen yöntemle ölülmüş, adsorpsiyonun derişimle değişimini gösteren deneysel izotermeler oluşturulmuş ve bunların adsorpsiyon modellerine uyumundan yararlanarak ilgili parametreler bulunmuştur.

Th⁴⁺ adsorpsiyonunun özlenebilirliği, adsorbanların adsorpsiyon sonrası ve öncesi FT-IR spektrumlarının karşılaştırılmasıyla da incelenmiştir.

2.6.3. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi

0.4 g kütleli adsorban örnekleri üzerine 50 mL 4.3×10^{-3} mol L⁻¹ (1000 ppm) Th⁴⁺ çözeltileri eklenmiş ve denge çözeltilerindeki iyon derişimlerinin zamanla değişimi eklemeyi izleyen 5 saat süre boyunca zaman aralıkları ile yapılan 50 µL’lik örneklemelele izlenmiştir. örneklemelele için başlangıçta kısa (1, 3, 5 dk), izleyen süreçte ise geniş zaman aralıkları ile (30, 60, 120, 180, 240 ve 300 dk) yapılmıştır. 5 saat süreyi izleyen süreçteki adsorpsiyon değişiminin anlamlı olmaması nedeniyle daha uzun süreli ölümlere gerek duyulmamıştır.

Th⁴⁺ iyonlarının derişimi 2.6.1’de verilen yöntemle ölülmüş ve adsorpsiyonun zamanla değişiminden yararlanarak kinetik parametreler türetilmiştir.

2.6.4. Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimi

Adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi araştırması diğer araştırmalarda kullanılan sabit derişim olan 4.6×10^{-3} mol L⁻¹ (1000 ppm) yerine adsorpsiyonun zamanla değişimi araştırmasının sonuçlarının gerektirdiği doğrultuda 8.6×10^{-3} mol L⁻¹ (2000 ppm) Th⁴⁺ derişiminde gerçekleştirilmiştir. 0.1 g adsorban üzerine 10 mL’lik Th⁴⁺ çözeltileri eklenmiş ve adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi 278, 288, 298, 313 ve 323 K için araştırılmıştır.

Th⁴⁺ iyonlarının derişimi 2.6.1’de verilen yöntemle ölülmüş ve adsorpsiyonun sıcaklıkla değişiminden adsorpsiyon termodinamiği ile ilgili parametreler türetilmiştir.

2.6.5. Tekrar Kullanılabilirlik (Rejenerasyon) Araştırması

0.1 gram kütleli her bir adsorban üzerine 10 mL 4.3×10^{-3} mol L⁻¹ (1000 ppm) Th⁴⁺ çözeltisi eklenmiş ve denge çözeltileri adsorpsiyonun tamamlanması için yeterli süre beklendikten sonra, 10 mL kapasiteli 0.5 cm çaplı kolonlardan geçirilerek ayrılmıştır. Kolondaki adsorbanlara adsorplanmış Th'un geri kazanımında; PAA-B ve PAA-Z için 1 mol L⁻¹ HCl, asidik çözeltilerde PAA-YZ'nin bozunuyor olması nedeniyle PAA-YZ için 2 mol L⁻¹ NaNO₃ çözeltisi ve pH≈3 olan su tercih edilmiştir [Ulusoy ve Ark., 2003, 2005; Kim ve Keane 2002]. Geri kazanımda, tutunmuş iyonun tamamen alınabilmesi için yeterliliği ön denemelerle belirlenmiş olan PAA-B ve PAA-Z için 30 mL HCl, PAA-YZ için ise 50 mL NaNO₃ kullanılmış ve kolon akış hızı 0.5 mL dk⁻¹ olarak seçilmiştir. Adsorbanlara nötr pH değerine ulaşıncaya kadar ardıl damıtık su yıkamaları uygulanmış ve tekrar kullanıma hazır hale getirilmiştir. Adsorpsiyon-geri kazanım işlemleri her bir adsorban için 5 kez yinelenmiştir.

Her bir kullarımdaki denge ve geri kazanım çözeltilerindeki Th⁴⁺ iyonlarının derişimi 2.6.1'de verilen yöntemle ölçülmüş ve adsorbanların her kullanım için % Th⁴⁺ adsorpsiyonu hesaplanmıştır. Adsorbanların 5. kullanım sonrasında halen korunuyor olan yapısal kararlılıkları alınan FT-IR spektrumları kullanım öncesi spektrumlarıyla karşılaştırılarak doğrulanmıştır.

Z, YZ ve B'nin agregasyon/koagölasyon özellikler göstermesi ve bunun sonucu kolon uygulamasında yaşanan güçlükler nedeniyle tekrar kullanılabilirlikleri incelenememiştir.

2.6.6. Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisi

0.1 g adsorbana 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20 ve 0.25 mol L⁻¹ CaCl₂ içeren 10 mL 4.3×10^{-3} mol L⁻¹ (1000 ppm) Th⁴⁺ çözeltisi eklenmiş, 24 saat bekletilmiş, denge çözeltilerindeki Th⁴⁺ iyonlarının derişimi 2.6.1'de verilen yöntemle ölçülerek ortam iyon şiddetinin adsorpsiyona olan etkisi incelenmiştir.

2.6.7. Adsorbanların Th⁴⁺ Seçiciliği

Adsorbanların Th⁴⁺ yanında bir yarışmacı iyon varlığında Th⁴⁺ adsorplama özellikleri hazırlanan sentetik çözeltilerle araştırılmıştır. Araştırma için Al³⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Tb³⁺ ve UO₂²⁺ iyonları yarışmacı iyonlar olarak seçilmiş ve derişimlerin Th⁴⁺ iyonları derişiminin 1.08×10^{-3} mol L⁻¹ (250 ppm) 40 katı olarak (4.3×10^{-2} mol L⁻¹) seçildiği ortamdan Th⁴⁺ adsorpsiyonu çalışılmıştır. 40 katlık

farklı derişim seçilmesi daha önce Th^{4+} için Az yönteminin geliştirildiğı bir çalışmada [Khan ve Ark., 2001] seçilen iyonların varlığında Th^{4+} iyonlarının ölçülebildiğinin gösterilmesidir.

Denge çözeltilerindeki Th^{4+} 2.6.1’de verilen Az yöntemiyle ölçülmüştür. Adsorbanlar için bulunan adsorpsiyon değerleri, ticari (Bio-Rad) katyon değıştirici reçine (KDR) ile yapılan aynı araştırmanın sonuçları ile kıyaslanarak tartışılmıştır. Çalışılan yarışmacı iyonların adsorplanabilirliği ise Lausmann ve Ark.(1996) tarafından FA ölçümü için önerilen ve Ulusoy ve Şimşek (2005) tarafından metal iyonları ölçümü için geliştirilen PAR yöntemiyle ölçülmüştür. Yöntemde 0.7 mol L^{-1} derişim sağlayan Tris miktarı suda çözündürülmüş ve uygun miktar HCl eklenerek $\text{pH}=8-9$ aralığında Tris tamponu oluşturulmuştur. Uygun miktar PAR bu tampon çözeltide çözündürülerek sonuç PAR derişimi $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ olan bir çözelti elde edilmiştir. Bu çözeltinin 3 mL’si üzerine 50 μL metal iyonu içeren denge çözeltisi eklenmiş ve oluşan kompleksin 550 nm’deki absorbands değerleri okunmuştur.

Araştırma sonuçları Az ile Th^{4+} ölçümünün, Th’un 40 kat derişik seçilen Pb^{2+} , Tb^{3+} ve UO_2^{2+} iyonları varlığında mümkün olamadığını göstermiştir. Çalışma, bu iyonların Th^{4+} ile eş molar ($1.08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) olduğu koşullarda tekrarlanmış ve bu koşullarda Th^{4+} Az ile ölçülebilmştir. Yarışmacı iyonların adsorpsiyonları ile ilgili ölçümlerde ayrıntısı yukarıda açıklanan PAR ile spektrofotometrik ölçüm yöntemi kullanılmış ve ölçümler Pb^{2+} ve Tb^{3+} iyonları için gama spektrometrik yöntemle de teyit edilmiştir. Teyit çalışmaları Pb^{2+} ve Tb^{3+} için saf Th^{4+} çözeltisinden ADR yöntemiyle alınan ^{212}Pb ($t_{1/2} \approx 10$ saat) ve ÇNAEM Nükleer Reaktöründe nötron aktivasyonu ile elde edilen ^{160}Tb ($t_{1/2} \approx 72$ gün) radyoaktif izleyicilerin kullanıldığı izotop seyreltme yönteminin uygulandığı adsorpsiyon araştırmaları ile gerçekleştirilmiştir.

^{212}Pb izotopunun eldesinde aşağıda ayrıntısı verilen ADR’den Th^{4+} saflaştırma yönteminden yararlanılmıştır. $8 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ içindeki saf $4.32 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (2000 ppm) Th^{4+} çözeltisi ADR’den geçirilmiş, Th^{4+} ADR’de kaldığından ve kolondan geçen çözelti ^{232}Th ile sürekli dengede bulunan ^{212}Pb ’yi de kapsayan eser derişimlerdeki izotopları içerdiğinden, bu çözelti kuruluğa kadar buharlaştırılmış ve kalıntı suda çözülerek radyoaktif izleyici çözeltisi elde edilmiştir. Çözeltinin uygun miktar ^{212}Pb izleyici olarak eklenmiş, Pb^{2+} adsorpsiyonu bu izotopun 238.6 keV’deki aktivitesinin gama spektrometrik ölçümü ile saptanmıştır. ^{160}Tb ile ilgili ölçümlerde ise bu izotopun 46, 86.8, 197 ve 298.6 keV’deki pikleri değerlendirilmiştir. Gama sepektrometrik ölçümler için $7.5 \times 7.5 \text{ cm}$ kristal boyutlu ve 662 keV enerjide %çözümlemesi 7 olan bir NaI(Tl)

detektör ile bununla kombine çok kanallı analizör ve ilgili bilgisayar programını içeren (ORTEC Maestro-32, MCA Emulator) sayım sistemi kullanılmıştır.

2.7 Kayaç ve Kömür Örneklerinin Th içeriklerinin Gama Spektrometrik Ölçülmesi ve Bunlardan Asitle Özütleme

Bu bölüm doğal örnekler olarak seçilen Kuluncak'ın (Malatya) kuzeybatısında bulunan florit alanından alınan kayaç, “Kangal Termik Santrali ve Demir Export Kömür İşletmesi'nden (Kangal, Sivas)” alınan biri kömür diğeri (K-1) ve buna ait uçucu kül (UK-1) ile Divriği-Durmuşlar (K-2) ve Divriği-Selimoğlu, (K-3) yataklarına ait kömür örneklerinin gama spektrometrik ölçülmesi ve bunlardan asitle özütleme işlemlerini içermektedir. Kömür ve uçucu kül örneklerinin aktivite ölçümleri bu örneklerin küllendirme işlemlerinden sonra yapılmıştır.

Özütleme işlemleri farklı asit ve derişimleri denenmiş, elde edilen çözeltilere uygulanan buharlaştırma, tekrar çözündürme, pH ayarlama ve reçine ile Th ayırma gibi işlemlerin örneğin doğasına göre değışen sonuçları gözlemlenmiştir. Bunların sonucunda, optimum verimin kayaç için derişik HNO_3 , kömür ve kül örnekler için ise $8 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ ile sağlandığı sonucuna varılmıştır.

2.7.1. Kayaç ve Kömür Örneklerinin Th ve U içeriklerinin γ -Spektrometrik Ölçülmesi

Kayaç ve kömür örneklerinin Th içerikleri gama spektrometrik yöntemle saptanmıştır. Ölçümlerde HPGe (Kristal boyutu $50 \times 50 \text{ mm}$ ve 662 keV enerjideki %çözümlemesi %0.3) ve NaI(Tl) ($7.5 \times 7.5 \text{ cm}$ kristal boyutlu ve 662 keV enerjide %çözümlemesi %7) detektörler ve bunlarla kombine çok kanallı analizör ve ilgili bilgisayar programını içeren (ORTEC Maestro-32, MCA Emulator) sayım sistemi kullanılmıştır. Kayaç ve kömür örneklerinin Th ve U içerikleri, örneklerdeki Th ve U ile sürekli dengedeki izotoplardan seçilen bazı izotoplara ait karakteristik gama aktivite ölçümlerinin aynı izotopların Th ve U içerikleri bilinen Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu (UAEK, IAEA) standartlarına (Kayaç için 16800 ppm Th ve 445 ppm U içerikli S-16 ve kömür örnekler için 91.4 ppm Th ve 16.5 ppm U içerikli IAEA-312) ait aktiviteler ile kıyaslanmasından bulunmuştur.

2.7.2. Kayaçtan Asitle Özütleme

Kırılıp öğütüldükten sonra -50 mesh boyuta elenen kayaç örneğinin uygun miktarı üzerine sıvı/katı oranı 20/1 olacak şekilde derişik nitrik asit eklenmiş ve özütleme işlemi, kontrollü bir şekilde ısıtılan karışımın %50'si buharlaşınca kadar sürdürülmüştür. Karışım süzölmüş, süzöntü suyla seyreltilmiş ve üzerine NaOH çözeltisi eklenerek pH=3.6 olan kayaç çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltinin katı içeriğı kayacın işlem öncesi ve sonrası kütlelerinden yararlanılarak 1.32 mg mL^{-1} olarak bulunmuştur.

2.7.3. Kömür Örneklerinden Asitle Özütleme

Tüm kömür ve uçucu kül örnekler, öncelikle -100 mesh boyuta eleklenmiş ve organik bileşenlerinin uzaklaştırılması amacıyla porselen krezeler içinde önce 500 sonra da 700°C 'de yakılarak kül hale getirilmiştir. Kül örneklere 10:1 sıvı:katı oranı sağlayacak şekilde 8 mol L^{-1} HCl eklenmiş ve özütleme işlemi, kontrollü bir şekilde ısıtılan karışımın %50'si buharlaşınca kadar sürdürülmüştür. Karışım süzölmüş, süzöntü kuruluğa yakın buharlaştırılmış ve su eklenerek seyreltilmiştir. Oldukça asidik olan bu çözelti pH>2 değerlerine getirildiğinde çökme özelliğı gösterdiğinden, çözelti pH'leri NaOH eklenerek pH=2'ye ayarlanmıştır. Çözeltinin katı içeriğı kül örneklerin işlemler öncesi ve sonrası kütlelerinden yararlanılarak K1 için 40.4, UK1 için 43.7, K2 için 33.7 ve K3 için 56.2 mg mL^{-1} olarak bulunmuştur.

2.8. Doğal Örneklerden Th Adsorpsiyonu

Bu bölüm doğal örneklerden (kayaç, kömür ve uçucu kül) elde edilen özütlerden Th^{4+} adsorpsiyonu araştırmalarını içermektedir.

Konu, öncelikle Th^{4+} ölçme yöntemini doğrulama şeklinde çalışıldıktan sonra gerçek örneklerden adsorpsiyonla Th^{4+} kazanılması olarak araştırılmıştır. Bu kapsamda, ticari (Bio-Rad) anyon değıştirici reçinenin (ADR) kullanıldığı Th^{4+} ayırma yönteminden [Saito, 1981; Aytaş ve Ark., 1999] %100 verim sağlandığı, Az ile spektrofotometrik ve sürekli radyoaktif dengenin temel alındığı gama spektrometrik ölçme yöntemleri uygulanarak saptanmıştır. Doğal örneklerden adsorbanlara adsorpsiyon araştırmaları bu referans yöntemine göre değerlendirilmiştir.

Adsorbanlara kayaç çözeltisinden adsorplanan miktarların, farklı derişimlerde HNO_3 ve NaNO_3 ile geri kazanılabilirliğı de bu konu kapsamında araştırılmıştır.

Tüm adsorpsiyon çalışmaları, kullanılan adsorbanlar beraberinde ticari bir katyon değiştirici reçine (KDR, Bio-Rad) için de yapılmış ve bulunan sonuçlar karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır.

2.8.1. ADR Kullanarak Th Saflaştırma

1. Klorür formundaki ADR'nin her bir deneme için 1 g olacak şekilde gerekli miktarı, 10:1 sıvı:kati oranı sağlayacak şekilde 8 mol L⁻¹ HNO₃ içerisinde 24 saat karıştırılarak bekletilmiş ve ADR nitrat formuna dönüştürülmüştür. Bir kolona alınan 1 g ADR üzerinden 10 mL 8.6x10⁻³ mol L⁻¹ (2000 ppm) Th⁴⁺ çözeltisi 0.1 mL dk⁻¹ akış hızıyla geçirilmiştir. Kolon, 15 mL 8 mol L⁻¹ HNO₃ ile aynı akış hızında yıkanmış ve Th'a eşlik eden olası diğer iyonlar uzaklaştırılmıştır. Kolonda tutunan Th⁴⁺, yine aynı akış hızında geçirilen 15 mL 6 mol L⁻¹ HCl ile geri kazanılmıştır. Bu ve yükleme çözeltisindeki Th⁴⁺ derişimi bölüm 2.6.1'de verilen Az ile spektrofotometrik yöntemle ölçülmüş ve %100 (%97±2, p<0.05) ayırma veriminin sağlandığı teyit edilmiştir.

2. Yöntemin florit kayaçtan alınan özüte uygulanabilirliği ve verimi, yukarıda açıklanan ADR uygulaması ile araştırılmıştır. Bölüm 2.7.2 açıklanan kayaç çözeltisinin 2 mL'si kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra 10 mL 8 mol L⁻¹ HNO₃ ile içerisinde 1 g ADR bulunan kolona aktarılmış, kolon 5 kez 5 mL'lik hacimlerde (toplam 25 mL) 8 mol L⁻¹ HNO₃ yıkanmış ve Th 5 mL'lik hacimlerdeki 25 mL 6 mol L⁻¹ HCl ile kazanılmıştır. İşlemlerin tümünde 0.1 mL dk⁻¹ akış hızı uygulanmıştır. Yıkama ve sıyırma işlemlerinde 5'er mL'lik hacimlerin kullanılması optimum verim aralığını saptamak amacıyla yapılmış ve sonuçta yıkama/sıyırma çözeltilerinin toplam 15'er mL olması gerektiği bulunmuştur.

Yüksek miktarda Th içeriğine sahip olan kayaç çözeltisine ait ADR işlemleri sonucunda elde edilen yükleme, yıkama ve sıyırma çözeltilerinin aktiviteleri gama sayım sisteminde ölçülerek değerlendirilmiştir. Çözeltilere ait aktivite değişimleri sabit kalıncaya kadar birer hafta aralıklı olarak yaklaşık 60 gün boyunca izlenmiş, yükleme ve yıkama çözeltilerindeki Th'dan ayrılan Th ile sürekli dengedeki izotoplara ait aktivite azalması ile sıyırma çözeltisi ile alınan saf Th'nin bozunma izotopları ile yeniden sürekli dengeye ulaşması sürecindeki aktivite artışı karşılaştırılmıştır.

Yıkama çözeltisindeki Th⁴⁺ derişimi bölüm 2.6.1'de verilen Az ile spektrofotometrik yöntemle ölçülmüş, alınan sonuçların karşılaştırılmasından, uygulanan ayırma yönteminde %100 verim alındığı saptanmıştır.

3. ADR uygulaması, kömür örneklerden alınan özütler için hem bunların doğal hem de 1 mL 500 ppm Th ile etiketlenmiş çözeltilerine uygulanarak denenmiştir. Bölüm 2.7.3’de açıklanan kül özütlerinin her birine ait 2x10 mL’lik hacimlerinden, biri doğal halinde diğeri ise 1 mL 500 ppm Th⁴⁺ çözeltisi eklendikten sonra kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Kalıntı 10 mL 8 mol L⁻¹ HNO₃ ile içerisinde 2 g ADR bulunan kolonlara aktarılmış, kolonlar 15 mL 8 mol L⁻¹ HNO₃ ile yıkanmış ve kolonda tutunan Th, 15 mL 6 mol L⁻¹ HCl ile sıyrılmıştır. Sıyırma çözeltileri kuruluğa kadar buharlaştırılmış, kalıntı 200 µL 2 mol L⁻¹ HClO₄ ve 3 mL Az çözeltisi ile alınmış ve Th⁴⁺ içeriği spektrofotometrik yöntemle ölçülmüştür.

2.8.2. Kayaç ve Kömür Özütlerinden Th Adsorpsiyonu

Adsorbanlar, bunların FA modifiye yapıları ve KDR’nin 0.1 g’lik kütleleri üzerine bölüm 2.7.2 ve 2.7.3’de açıklanan kayaç ve kül özütleri eklenmiş, 24 saat karıştırmalı olarak bekletildikten sonra denge çözeltileri ayrılmıştır. Denge çözeltileri kuruluğa kadar buharlaştırılmış ve kalıntılardan Th saflaştırma işlemi bölüm 2.8.1/2 ve 3. paragraflarında verilen ADR yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve örneklerin Th içerikleri 2.6.1’de verilen Az ile spektrofotometrik yöntemin uygulanması ile ölçülmüştür. Kayaç ile ilgili ölçümler gama spektrometrik yöntemle de değerlendirilmiştir. Araştırmada kullanılan kimyasallar ve kişisel hata kaynaklı olası bulaşmaların katkısı tüm işlemlerin üzerlerinde uygulandığı kör (blank) çözeltilerin analizi ile denetlenmiştir.

2.8.3. Adsorbanlardan Kayaç Kökenli Th’nin Geri Kazanımı

Yukarıdaki adsorpsiyon araştırması kayaç kökenli çözelti için de (bölüm 2.7.2) tekrarlanmış ve adsorplanan miktarların PAA-Z, PAA-Z-FA, PAA-B, PAA-B-FA üzerinden 0.15 mL dk⁻¹ akış hızında geçirilen 10’ar mL 0.1-4.0 mol L⁻¹ aralığındaki derişimlerde HNO₃ ile geri kazanılabilirliği için yinelenmiştir [Strelow ve ark., 1965]. Geri kazanılabilirlik, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA’nın asidik ortamda bozunması nedeni ile 2 mol L⁻¹ NaNO₃ çözeltisi ve pH≈3 olan su kullanılarak araştırılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Verilerin Değerlendirilmesi

3.1.1. Adsorbanların Yapısal Karakterizasyonlarında XRD Değerlendirilmesi

Adsorbanların yapısal karakterizasyonu için alınan X-ışını kırınım (XRD) analizi de kullanılmıştır. XRD spektrumlarının analizlerinde B ve PAA-B için tabakalar arası açıklık Bragg, Z, YZ, PAA-Z ve PAA-YZ için kristal boyutları ise Debye-Scherer denklemleri ile hesaplanmıştır. Bu denklemler sırasıyla;

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{(FWHM)_{hkl} \cos\theta}$$

olup, d; hkl Miller indisleri ile tanımlı tabakalar arası açıklık (Bragg denklemi) veya D ilgili yüzey için kristal boyutu (Debye-Scherer denklemi), λ ; kullanılan X-ışını demetinin dalga boyu (nm), θ yansıma açısı ($^{\circ}$) ve FWHM (full width at half maximum); yansıma pikine ait pik yarı yüksekliğinin ‘Radian (Rad)’ olarak genişliği şeklinde tanımlanmaktadır. Debye-Scherer denkleminde görüleceği gibi, aynı bir θ açılı yansıma için kristal boyutu FWHM ile ters orantılı olup iri kristalli yapılar için ilgilenilen pik şiddetleri büyük yani FWHM küçük, küçük kristalli yapılar için ise tersi olacaktır.

3.1.2. Adsorpsiyon İzotermlerinin Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon çalışmalarında ölçülen denge derişimleri kullanılarak, adsorplanan Q miktarları (mol kg^{-1}).

$$Q = \left[\frac{C_i - C_d}{m} \right] V$$

eşitliği ile hesaplanmıştır. Burada C_i ; adsorplanan türün başlangıç derişimini (mol L^{-1}), C_d ; denge derişimini (mol L^{-1}), m; adsorplayıcının kütlesini (kg), V ise çözelti hacmini (L) tanımlamaktadır.

Deneyssel yolla elde edilen izoterm, seyreltik sulu çözeltilerden adsorpsiyonla ilgili parametrelerin türetilmesinde sıklıkla kullanılan Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

Bunlardan Langmuir modeli ile değerlendirmede, adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif merkezlerin adsorban yüzeyinde homojen dağılımda olduğu varsayılır ve elde edilen deneyssel verilerin bir hiperbolik denklem olan

$$Q = \frac{K_L C_d X_L}{1 + K_L C_d}$$

Langmuir denkliğine uyumu denetlenir. Q (mol kg^{-1}) her bir denge derişimine (C_d ; mol L^{-1}) karşı gelen adsorplanmış miktarı, K_L (L mol^{-1}) dağılım katsayısı olarak da bilinen bir denge ifadesini tanımlanırken, X_L ; aktif merkezlerin dolması anlamına gelen adsorbana özgü, şiddet özellikte bir büyüklük olan adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir.

Freundlich modelinde adsorplanan miktar; denge derişimi C_d (mol L^{-1}), adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan X_F ve adsorban yüzey heterojenliği olarak tanımlanan ve değeri $0 < \beta < 1$ olan β ile ilgili olup aralarında üstel bir ilişki gösterir.

$$Q = X_F C_d^\beta$$

Dubinin-Radushkevich (DR) modeli ise adsorpsiyon yüzey gözenekliliği ve gözenek hacmi ile ilgili bir modeldir. Adsorpsiyonu daha çok enerjetik açıdan inceleyen ve

$$Q = X_{DR} e^{-(K_{DR} \varepsilon^2)}$$

ile verilen DR denkleminde, adsorplanan Q miktarı (mol kg^{-1}), adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan X_{DR} , aktivite katsayısı K_{DR} ($\text{mol}^2 \text{ K J}^{-2}$) ve Polanyi potansiyeli (ε) ile ilgilidir.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_d} \right)$$

ile verilen Polanyi denkliğinde, R ; ideal gaz sabitini ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T (K) ise mutlak sıcaklığı tanımlamaktadır. K_{DR} ile 1 mol iyonun sonsuz uzaklıktan katı yüzeyine getirilebilmesi için gerekli olan enerji olarak tanımlanan ortalama adsorpsiyon enerjisi E (J mol^{-1}) arasında ise;

$$E = (-2K_{DR})^{-0.5}$$

eşitliği ile verilen bir ilişki vardır. Kimyasal olarak nitelenen iyon değişim mekanizmasına dayalı adsorpsiyonlar için E enerji aralığı $8\text{-}16 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak sınırlandırılmaktadır [Riemam ve Walton, 1970].

Oluşturulan $Q\text{-}C_d$ (Langmuir ve Freundlich modelleri için) ve $Q\text{-}\varepsilon^2$ (DR modeli için) deneysel izotermelerinin ilgili adsorpsiyon modellerine uyumu SigmaPlot grafik ve istatistik programı kullanılarak değerlendirilmiş ve ilgili adsorpsiyon parametreleri türetilmiştir. İlgilenilen modellere uyum, bulunan ‘regresyon katsayılarına (R)’ aşağıdaki

t-regresyon testinin $p < 0.05$ güvenilirlik eşiğinde uygulanmasıyla denetlenmiştir. [Miller ve Miller 1988].

$$t = \frac{|r| \sqrt{(n-2)}}{\sqrt{(1-r^2)}}$$

Adsorbanın adsorpsiyon için verimliliği, izotermelerin Langmuir modeline uyumundan bulunan K_L ($L \text{ mol}^{-1}$) dağılım katsayısını da içeren boyutsuz ayırma faktörü veya denge parametresi (R_L) olarak da adlandırılan bir sabitin değerlendirilmesi ile açıklanmıştır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o}$$

Değeri daima $0 \leq R_L \leq 1.0$ olan R_L sabiti, ilgilenilen iyonun belirli başlangıç derişimleri (C_o) için hesaplanmış ve adsorbanlar bulunan değerlere göre; $R_L > 1.0$ ise verimsiz (kullanışsız), $R_L = 1.0$ ise doğrusal verimli ve $0 < R_L < 1.0$ ise verimli (kullanışlı) sınıflandırmasına göre değerlendirilmiştir [Doğan ve Alkan, 2003, Tan ve Ark., 2007].

Araştırması yapılan adsorbanların kullanılabilirliği, ilgilenilen iyonu C_o (mol L^{-1}) başlangıç derişiminde içeren, V (L) hacimli bir çözeltiyi, C_d (mol L^{-1}) derişime arıtmak için gerekli olan adsorban kütlesi (W ; kg) hesaplanarak değerlendirilmiş, ilgili hesaplamalar için Langmuir denkleğini de içeren aşağıdaki denklem kullanılmıştır [Doğan ve Alkan, 2003].

$$\frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{\left(\frac{K_L X_L C_d}{1 + X_L C_d} \right)}$$

3.1.3. Adsorpsiyonun Zamanla Değişiminin (Kinetik) Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili değerlendirmelerde, aralarında Fractional Power ve Elovich modelinin de bulunduğu çok sayıda model kullanılmaktadır [Aharoni ve Ark., 1991; Ho ve McKay, 1999; El-kamash ve Ark., 2005; Basha ve Murthy, 2007; Bhattacharyya ve Gupta, 2007, Anirudhan ve Ark., 2008; Smiciklas ve Ark., 2008; Khambhaty ve Ark., 2009]. Bu çalışmada bunlardan en yaygın olarak kullanılan, sözde (pseudo) birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modeller tercih edilmiştir.

Lagergren denkliği olarak da bilinen sözde birinci derece hız ifadesi;

$$Q_t = Q_k \left(1 - e^{-k_1 t} \right)$$

şeklindedir. Burada Q_t ve Q_k (mol kg^{-1}) adsorbana tutunan iyon miktarlarını göstermektedir: Q_t , adsorpsiyon başlangıcından herhangi bir 't' süre sonraki deneysel miktarı, Q_k ise deneysel Q_t -t verilerinin bu hız modeline uyumundan bulunacak olan miktarı tanımlar. ' k_1 ' (dk^{-1}); birinci derece adsorpsiyon hız sabitidir.

Sözde ikinci derece adsorpsiyon denklemi olarak da adlandırılan ikinci derece hız ifadesi

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_k^2} + \frac{t}{Q_k}$$

ile verilir. Burada Q_t ve Q_k (mol kg^{-1}) yukarıda verilen Q 'lar ile eş tanımlıdır. ' k_2 ' (mol kg dk^{-1}); ikinci dereceden hız sabitini gösterir. Her iki dereceden hız modelinde bulunacak Q_k değeri adsorpsiyonun denge durumundaki adsorplanan teorik miktarı tanımlamaktadır. Deneysel olarak ulaşılan denge durumundaki Q_d değerleri ile Q_k değerlerinin birbirlerine yakınlığı adsorpsiyonun izlenme süresinin yeterli olup olmadığını gösteren bir ölçüttür. Adsorpsiyonun sözde bir ve ikinci derece modeli için başlangıç hızı (H ; $\text{mol kg}^{-1} \text{dk}^{-1}$) ve yarılanma süreleri ($t_{1/2}$) hesaplanmasında ise

$$\begin{aligned} H_1 &= k_1 Q_k & H_2 &= k_2 Q_k^2 \\ (t_{1/2})_1 &= \frac{\ln 2}{k_1} & (t_{1/2})_2 &= \frac{1}{k_2 Q_k} = \frac{Q_k}{H_2} \end{aligned}$$

denklemleri kullanılır [Basha ve Murthy, 2007].

Adsorban içerisine difüzyonla taşınım (intraparticle diffusion), adsorpsiyon sürecinin bir parçasıdır ve Weber-Morris denkliği olarak bilinen, ' k_i ' difüzyon hız sabitini göstermek üzere

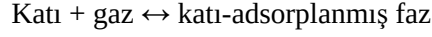
$$Q_t = k_i t^{0.5}$$

model denklemiyle ifade edilir.

Sonuç olarak kinetik çalışma ile ilgili deneysel verilerin ilgili modellere uygun olarak $Q=f(t)$ grafikleri oluşturulmuş ve araştırılan modellere uyumu SigmaPlot grafik ve istatistik programı kullanılarak değerlendirilmiş, uyumluluk(regresyon) katsayıları ' r ' ile denetlenmiştir. Bulunan ' r ' değerlerine Bölüm 3.1.1'de açıklanan t-regresyon testi uygulanmış ve anlamlılık için $p<0.05$ eşiği seçilmiştir.

3.1.4. Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin (Termodinamik) Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon sırasında entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi



şeklinde yazılabilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın kimyasal potansiyeli ' μ ', gazın $\mu = \mu^0 + RT \ln(p/p^0)$ kimyasal potansiyeline eşit olacağından

$$\ln(p/p^0) = (\mu - \mu^0) / RT = \Delta G / RT$$

$$\Delta G = RT \ln(p/p^0) = -RT \ln K$$

eşitliği yazılabilir. Buna göre adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında, $K = 1/(p/p^0)$ ilişkisi vardır. Burada ΔG adsorpsiyon serbest entalpisini göstermektedir. Yukarıdaki bağıntılar kullanılarak ve seyreltik çözeltiler için basınç yerine derişim (C) alınarak Gibbs-Helmholtz denklemi ile van't Hoff eşitliği bulunur.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_n = - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_n = - \left(\frac{\partial \ln C}{\partial T} \right) = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{q_i}{RT^2}$$

Buradaki ΔH adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısısı (q_i) adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. Adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG), adsorpsiyon entalpisi (ΔH) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS) arasındaki

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ilişkisinin van't Hoff eşitliği ile birleştirilerek düzenlenmesinden ise,

$$\ln K = - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}$$

denkliği elde edilir. Bu araştırmada, ilgilenilen adsorbanlara sabit bir derişimden 5 farklı sıcaklıkta Th^{4+} iyonunun adsorpsiyonları çalışılmış, adsorplanan miktarlar (mol kg^{-1}) ile denge derişimleri (mol L^{-1}) arasındaki orandan K değerleri (dağılım katsayısı, L kg^{-1}) türetilmiş ve bunların $\ln K - 1/T$ doğrusal ilişkisinden yararlanılarak; doğrunun eğim ve kesiminden ΔH ve ΔS hesaplanmıştır. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ilişkisinden de $T = 298 \text{ K}$ için ΔG hesaplanmıştır.

3.2. Adsorbanların Yapısal Karakterizasyonu

Bu bölüm, tez kapsamında kullanılan kompozitler ve bunların FA modifiye yapılarının FT-IR, XRD, SEM, BET-Porozite, TGA ve SYN analizleri ile ilgili sonuçları ve karşılaştırmalı tartışmaları içermektedir.

3.2.1. FT-IR Analizleri

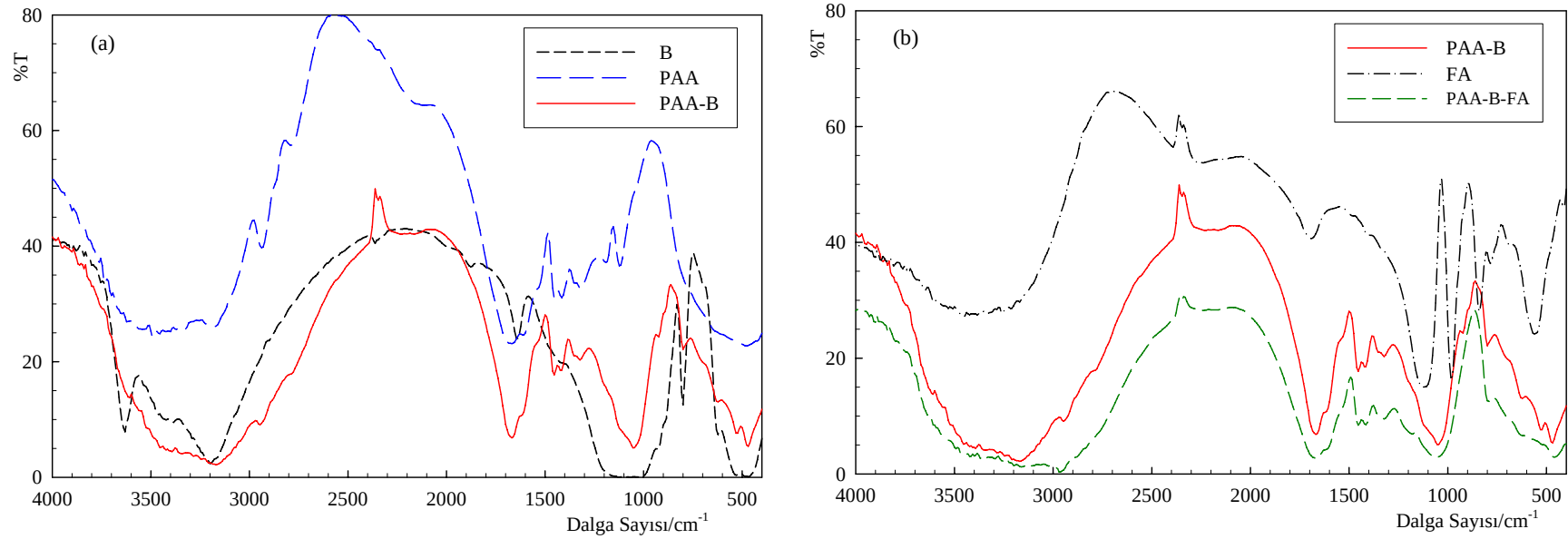
PAA-Z ve PAA-YZ kompozitleri ve bunların FA modifiye yapıları (PAA-Z-FA ve PAA-YZ-FA) ve bileşenlerinin FT-IR spektrumları Şekil 3.1-3'de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Şekillerde verilen spektrumların değerlendirilmesi daha önceki araştırmalardan derlenen veriler kanıt gösterilerek ilgili şekil altlarında yapılmıştır. Bu amaçla derlenen veriler, Bentonit [Madejova ve Ark., 1998, 1999 ve 2002, Calarge ve Ark., 2003, Tao ve Ark., 2006, Bhattacharyya ve Gupta, 2007, Anirudhan ve Ark., 2008, Eren ve Afşin 2008 ve Zhao ve Ark., 2008], Zeolit (Klinoptilolit) [Mozgawa, 2000, Treacy ve Higgins, 2001, Doula ve Ioannou, 2003, Perraki ve Orfanoudaki, 2004, Castaldi ve Ark., 2005, Korkuna ve Ark., 2006, Doula, 2007, Argun, 2008, Rodriguez-Fuentes ve Ark., 2008, Huang ve Ark., 2008, Royae ve Ark., 2008], Y-Zeolit [Karge ve Weitkamp, 2004, Covarrubias, ve Ark., 2006, Figueiredo ve Ark., 2006, Gautam ve Ark., 2008 ve Faghihian ve Godazandeha, 2008], PAA [Kayaman ve Ark., 1999; Fortenberry ve Pojman 2000, Xiao ve Ark., 2000; Pedram ve Ark., 2002; Moharram ve Ark., 2002; Mu ve Ark., 2004; Mishra ve Ark., 2006; Mukherjee ve Mukherjee, 2006; Bhattacharyya ve Gupta, 2007, Bai ve Ark., 2007; Anirudhan ve Ark., 2008] ve Fitik Asit [Morss ve Ark., 1995; Prethsch ve Ark., Springer, 2000; Ishiguro ve Ark., 2003; He ve Ark., 2006; Cui ve Ark., 2008 (a) ve (b)] için Çizelge 3.1'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1'deki FA modifikasyonu ile ilgili FT-IR spektrumları ve yorumlanmalarından da görüleceği gibi, kompozitlere FA adsorpsiyonu/bağlanması ile ilgili tek bir titreşim piki dışında delil sunulamamaktadır. Bunun nedeni FA modifiye yapıların eser miktarda FA içermesidir. Kompozitlere FA adsorpsiyonunun düşük miktarda gerçekleşmesi; hem FA'nın sulu ortamdaki iyonik özelliğinin hem de bu araştırmanın ilgisi olan minerallerin yüzey yüklerinin anyonik nitelikli olması, yani elektrostatik itmeler sonucu adsorpsiyon/bağlanma ilgisizliği nedenidir. Çok az miktardaki FA adsorpsiyonu mineral yüzeyindeki kristallenme hataları ve/veya anyonik merkezlerin hidrolizi sonucu oluşan katyonik merkezlerle ilgilidir.

Çizelge 3.1: Bentonit, Zeolit, Y-Zeolit, PAA ve Fitik Asit için önceki yayınlardan derlenen karakteristik FT-IR bandları

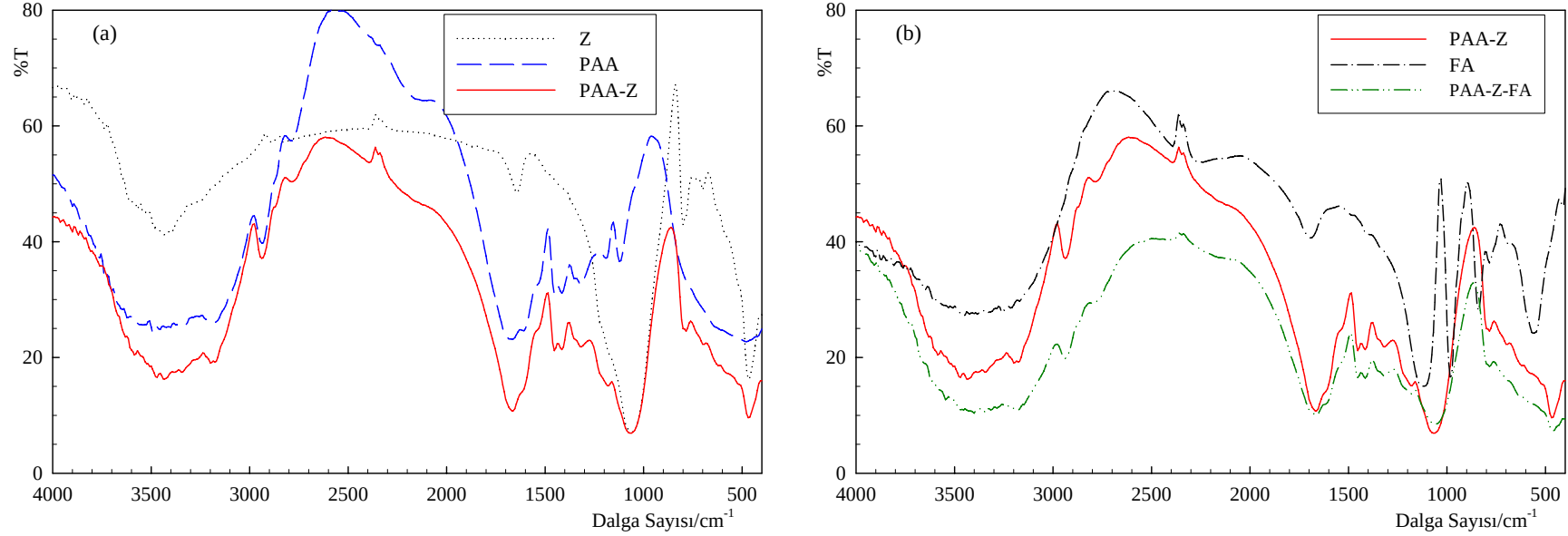
DS/cm ⁻¹	Değerlendirme	DS/cm ⁻¹	Değerlendirme	DS/cm ⁻¹	Değerlendirme
<u>Bentonit</u>		<u>Zeolit (klinoptilolit)</u>		<u>Y-Zeolit</u>	
3631	Oktahedral katyona bağlı, yapısal OH gruplarının gerilme titreşimi (silanol O-H gerilmesi)	3569-3600	≡Al-OH-Si'deki köprüleyici OH grupları (moleküler arası H bağına neden olan OH grupları)	3569-3600	≡Al-OH-Si'deki köprüleyici OH grupları (moleküler arası H bağına neden olan OH grupları)
3200-3462	Silikat yüzeyinde adsorplanan su moleküllerinin HO-H gerilme bandı	3425	Monomerik H bağları	970-1154	Eksternal tetrahedral asimetric gerilmeler (←TO→←O)
1638	HO-H bükülme titreşimleri	3230	Polimerik H bağları	715	Eksternal tetrahedral simetrik gerilmeler (O←T→O)
1065-1123	Tetrahedral kafesteki Si-O gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanan kompleks ve en şiddetli band	2400 ve 2285	Kalsit ve dolamitten kaynaklanan titreşim	575	Çift halkaları gösteren band
915	AlAlOH bükülme titreşimi	1646	Yüzeye tutunmuş su moleküllerinin H-O-H bükülmesi		
885	AlFeOH bükülme titreşimi	1215 ve 1062	Eksternal tetrahedral asimetric gerilmeler (←TO→←O)		
800	Örneğe karışan kuartzlı doğrulayan keskin pik	800	Si-O-Si köprüsünün titreşimi		
623	Tabakalar arası Al-O ve Si-O (R-O-Si, R=Al, Mg, Li) bağ titreşimleri	700	Al-O-Si gerilimi (kalsit için karakteristik)		
531	Al-O-Si bükülme titreşimi	623,590 ve 523	Serbest tetrahedral grup TO ₄ simetrik gerilimi, O-T-O bükülmesi ve gözenek açan titreşim		
469	Si-O-Si bükülme titreşimi	469	Kafesteki T-O bükülme titreşimleri		
<u>PAA</u>		<u>Fitik Asit</u>			
3492-3185	-CONH ₂ grubundaki asimetric ve simetrik N-H gerilme titreşimi	3200-3520	Hidrate suya ait O-H bağı, metal hidroksit safsızlıkları veya bağlı olmayan P-O-H		
2938	CH ₂ gruplarındaki C-H gerilmeleri	2392	PO-H gerilme titreşimi		
1669	-CONH ₂ grubundaki C=O gerilmesi	1692	Hidrate suya ait O-H bükülmesi		
1608	-CONH ₂ grubundaki NH ₂ bükülmesi	1338-1492	P=O gerilmesi		
1454 ve 1455	CH ₂ bükülme titreşimi	1123	-COPO ₃ ²⁻ grubundaki P=O gerilmesi		
1323	Zincirdeki C-C gerilme bandı	985	P-OH bükülmesi ya da pirofosfattaki (P ₂ O ₇ ⁴⁻) P-O-P gerilimi		
500-1300	CH bükülme titreşimleri	839 ve 785	P-O gerilme titreşimi		



Şekil 3.1: (a) B, PAA ve PAA-B; ve (b) FA, PAA-B ve PAA-B-FA yapılarının FT-IR spektrumları

a) Bentonitteki 470 cm^{-1} Si-O-Si ve 530 cm^{-1} Si-O-Al bükülme titreşimlerini, 620 cm^{-1} ise oktahedral katyonların R-O-Si (R=Al, Mg ve Li) düşey titreşimleri göstermektedir. Bu bandlar kompozitte de görülmektedir. PAA için karakteristik olan CONH_2 ($1670\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$) ve CH_2 ($1470\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$) gerilim frekansları PAA-B kompozitinde de görülmektedir. Kompozit için gözlenen $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ bandı daha çok PAA'nın spektrumuna benzemektedir. Sonuç olarak PAA-B oluşumunda PAA ile B arasında bir kimyasal bağlanma varlığını gösteren bir kanıt bulunamamıştır; yapının bir hibrit yapı olmadığı, ancak B ve PAA'nın özelliklerini koruduğu bir kompozit yapı olduğu sonucuna varılmıştır.

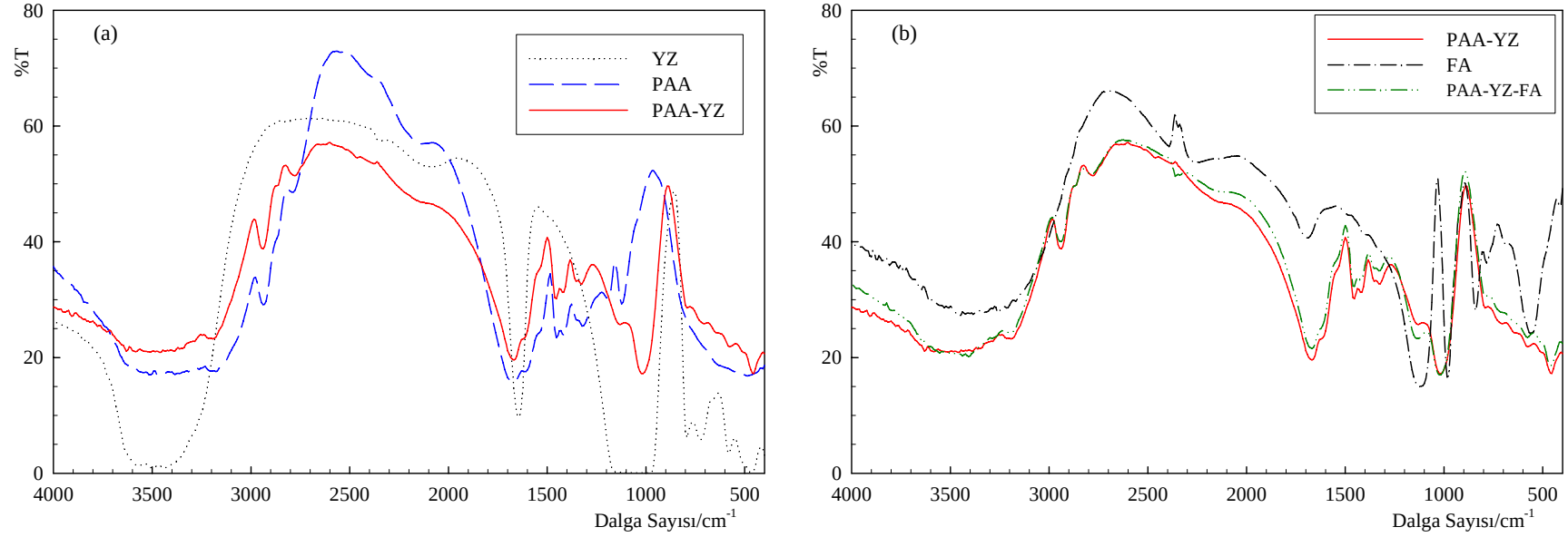
b) PAA-B ve FA'da görünen $\approx 2390\text{ cm}^{-1}$ 'deki bölgelerin PAA-B-FA'da kaybolması; FA için karakteristik olan bu titreşim için FA'nın PAA-Z'ye P-O-H yapısındaki O üzerinden bağlandığını göstermektedir.



Şekil 3.2: (a) Z, PAA ve PAA-Z ve (b) FA, PAA-Z ve PAA-Z-FA yapılarının FT-IR spektrumları

a) Zeolite ait $500-400\text{ cm}^{-1}$ T-O bükülme, $750-870\text{ cm}^{-1}$ Si-O-Si eksternal tetrahedra simetrik gerilme ve $1250-920\text{ cm}^{-1}$ internal tetrahedra asimetrik gerilmeler kompozitte de korunmuştur. Yine, PAA için karakteristik olan CONH_2 ($1610-1670\text{ cm}^{-1}$), CH_2 ($1470-1400\text{ cm}^{-1}$), C-C (1315 cm^{-1}), C-N (1192 cm^{-1}) ve CH_2 ($1470-1400\text{ cm}^{-1}$ çift band bükülme) titreşimleri kompozitte de görülmektedir. Sonuç olarak PAA-Z oluşumunda da PAA ile Z arasında bir kimyasal bağlanma varlığını gösteren bir kanıt bulunamamıştır; yapının bir hibrit yapı olmadığı, ancak Z ve PAA-Z'nin özelliklerini koruduğu bir kompozit yapı olduğu sonucuna varılmıştır.

b) PAA-Z ve PAA-Z-FA spektrumundaki tek fark PAA-Z ve FA'da görünen $\approx 2390\text{ cm}^{-1}$ ' deki bölgelerin PAA-Z-FA'da kaybolmasıdır. FA için karakteristik olan bu pikin kaybolması, FA'nın PAA-Z'ye P-O-H yapısındaki O üzerinden bağlandığını göstermektedir.



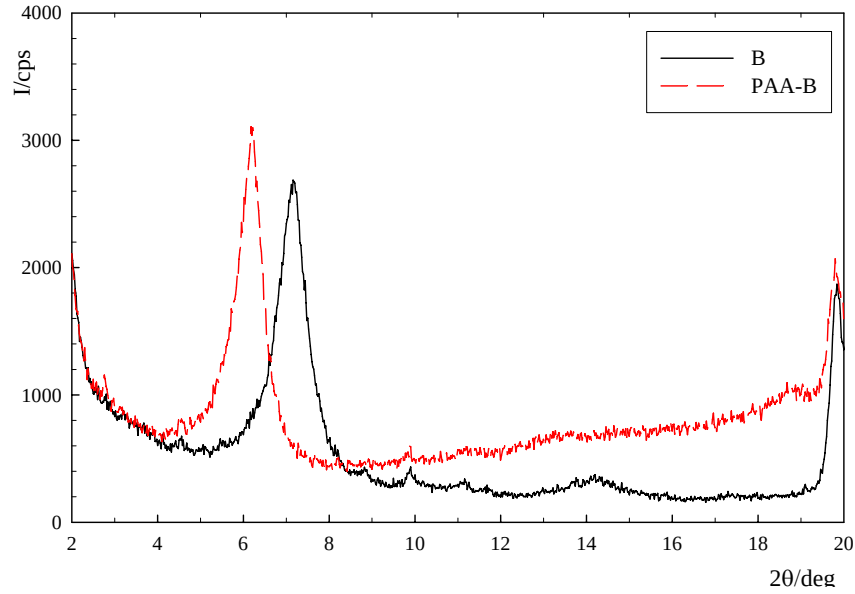
Şekil 3.3: (a) YZ, PAA ve PAA-YZ ve (b) FA, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA yapılarının FT-IR spektrumları

a) Şekilden de görüldüğü gibi PAA-YZ'nin spektrumu PAA'ya oldukça benzemektedir. YZ'de görülen 454 cm^{-1} (kafesteki T-O bükülme), 585 cm^{-1} (çift halkaları gösteren band), 708 cm^{-1} (simetrik gerilme), 792 cm^{-1} (Si-O-Si köprüsü titreşimi) ve 1015 cm^{-1} (asimetrik gerilme) bantlarının PAA-YZ'de de görülmesi PAA-YZ'deki YZ'nin varlığını gösteren kanıtlar olarak değerlendirilmiştir. PAA-B ve PAA-Z'de olduğu gibi, PAA-YZ oluşumunda da PAA ile YZ arasında bir kimyasal bağlanma varlığını gösteren bir kanıt bulunamamış ve yapının bir hibrit yapı olmadığı, ancak Z ve PAA-Z'nin özelliklerini koruduğu bir kompozit yapı olduğu sonucuna varılmıştır.

b) PAA-Z ve FA'da görünen $\approx 2390\text{ cm}^{-1}$ 'deki bölgelerin PAA-Z-FA'da kaybolması; FA için karakteristik olan bu titreşim için FA'nın PAA-Z'ye P-O-H yapısındaki O üzerinden bağlandığını göstermektedir.

3.2.2. XRD Analizleri

Kompozitlerden B ve PAA-B'ye ait $2\theta=2-20^\circ$ aralığında alınan XRD spektrumları Şekil 3.4'de, bu spektrumlarda yüksek bağıl şiddette gözlenen pikler ile ilgili veriler ise Çizelge 3.2'de sunulmuştur.



Şekil 3.4: B ve PAA-B'nin XRD spektrumları

Çizelge 3.2: B ve PAA-B'nin XRD spektrumlarında gözlenen karakteristik yansımalar (bağıl şiddeti %10 altıda olan pikler değerlendirilmemiştir)

B			PAA-B		
$2\theta/^\circ$	Bağıl Şid./%	FWHM/ $^\circ$	$2\theta/^\circ$	Bağıl Şid./%	FWHM/ $^\circ$
7.13 ₀₀₁	100	0.837	6.15 ₀₀₁	100	0.716
19.94 ₀₀₂	68	0.711	19.82 ₀₀₂	52	0.607

Çizelge 3.2'de verilen, B'ye ait $2\theta=7.13^\circ$ ve $2\theta=19.94^\circ$ 'deki pikler B'nin [Montmorilonit; $\text{Na}_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] sırasıyla d_{001} ve d_{002} yüzeyleri ile ilgili yansımaları tanımlamaktadır [Magana ve Ark., 2008]. Tabakalar arası uzaklık hesaplamalarında referans olarak seçilen d_{001} yansımada B ve PAA-B için Bragg denklemi ile hesaplanan değerler ile her iki yansıma için Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanan kristal boyutları Çizelge 3.3'de sunulmuştur. Çizelge, bulunan değerlerin farklarını da içermektedir.

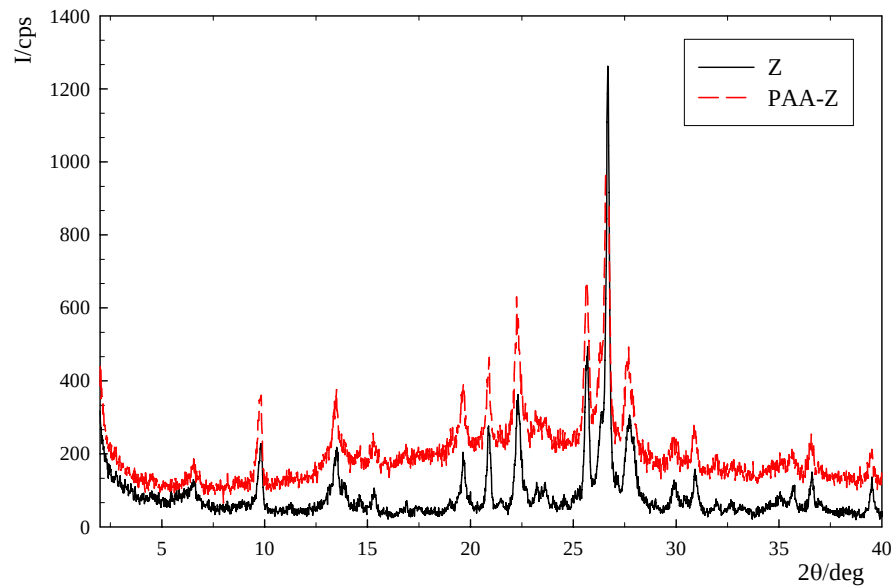
Çizelge 3.3: Bragg ve Debye-Scherer deneklikleri kullanılarak hesaplanan tabakalar arası uzaklık ve kristal boyutları

Bragg; d_{hkl}/nm			Debye-Scherer; d_{hkl}/nm		
B	PAA-B	(PAA-B)-B	B	PAA-B	(PAA-B)-B
12.4 ₀₀₁	14.4 ₀₀₁	2.0	95 ₀₀₁	111 ₀₀₁	16
			114 ₀₀₂	133 ₀₀₂	19
			*105±10	122±11	18±2

*Ort.±SH (N=2)

Çizelge 3.3'den de görüldüğü gibi B'ye ait d_{001} düzlemleri arasındaki uzaklık olan 12.4 nm (1.24 Å), yapıya PAA katılımıyla birlikte 14.4 nm (1.44 Å) değerine artmış yani tabakalar arası uzaklık 2 nm (0.2 Å) açılmıştır. Alexandre ve Dubois (2000) tarafından yapılan polimer-silikat kompozitleri ile ilgili sınıflandırmaya göre, PAA-B tabakaları arası açılmış bir kompozit olup, boyutları ile ilgili kanıt 1-10 nm aralığında olması nedeni ile de bir nano-kompozittir. B ve PAA-B yapılarının d_{001} ve d_{002} yansıma açılarından hesaplanan ortalama kristal boyutları sırasıyla 105±10 ve 122±11 nm bulunmuştur. Bunlardan, 18±2 nm olarak, bulunan kristal boyut farkları ortalamasına t-testi uygulanmış [Miller ve Miller, 1988] ve farkın anlamlı olduğu bulunmuştur ($p<0.05$). Bu anlamlılık, tabakalar arası uzaklıktaki artış ile uyumlu olarak PAA-B içindeki B'nin kristal boyutlarının büyüdüğünü kanıtlamaktadır.

Zeolit ve kompozitleri ile ilgili XRD spektrumlar ve bu spektrumlarda bağlı şiddetti %10'dan büyük olarak gözlenen pikler ile ilgili veriler, Z ve PAA-Z için Şekil 3.5 ve Çizelge 3.4'de, YZ ve PAA-YZ için ise Şekil 3.6 ve Çizelge 3.5'de sunulmuştur.

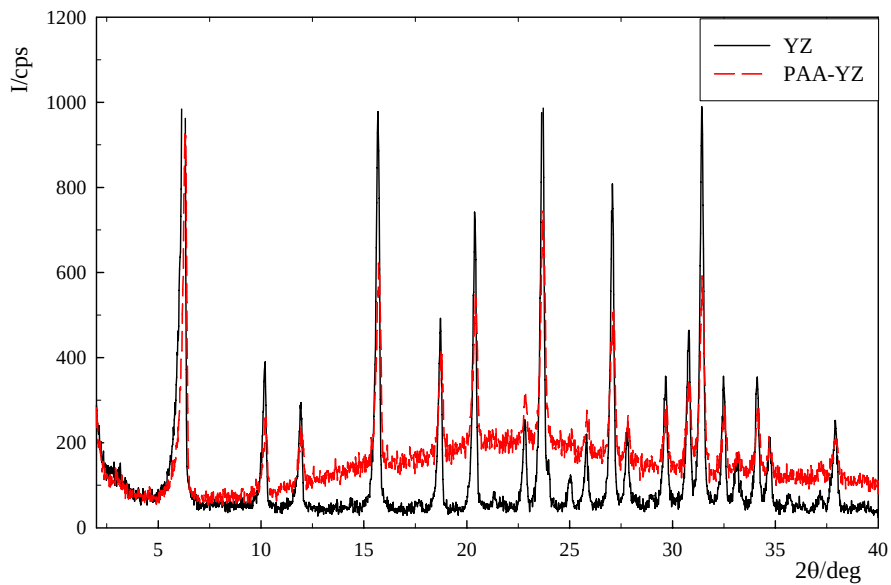


Şekil 3.5: Z ve PAA-Z'nin XRD spektrumları

Çizelge 3.4: Z ve PAA-Z'nin XRD spektrumlarında gözlenen karakteristik yansımalar (Z için bağıl şiddeti %10 altında olan pikler değerlendirilmemiştir)

Z			PAA-Z		
$2\theta_{hkl}/^\circ$	Bağıl Şid./%	FWHM/ $^\circ$	$2\theta_{hkl}/^\circ$	Bağıl Şid./%	FWHM/ $^\circ$
9.78 ₀₂₀	14	0.239	9.76 ₀₂₀	23	0.252
13.46	13	0.277	13.43	18	0.344
19.65	11	0.213	19.62	16	0.267
20.88	18	0.194	20.86	20	0.228
22.31 ₀₀₄	24	0.274	22.28 ₀₀₄	32	0.317
25.65	34	0.226	25.64	41	0.259
26.36	19	0.338	26.24	21	0.250
26.66	100	0.173	26.63	100	0.235
27.74	17	0.487	27.68	24	0.423
27.94	12	0.138	28.00	7	0.210

$\text{Na}_{1.84}\text{K}_{1.76}\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{1.24}(\text{H}_2\text{O})_{21.36}(\text{Si}_{29.84}\text{Al}_{6.16}\text{O}_{72})$ genel formülüne sahip zeolit mineralinin (klinoptilolit) karakteristik piklerine yansıma açılarından d_{020} ve d_{004} düzlemleri ile ilgili 2θ açıları, hem Z hem de PAA-Z için önceki araştırmalarda da [Mozgawa, 2000; Treacy ve Higgins, 2001; Korkuna ve Ark., 2006; Doula, 2007] yaklaşık aynı gözlenen, 9.8 ve 22.3° değerlerinde gözlenmiştir. Z ve PAA-Z spektrumlarında gözlenen pikler kıyaslandığında; B gibi tabaka yapısı göstermeyen Z için beklendiği gibi, 2θ değerlerinde bir kayma olmadığı görülmektedir. PAA-Z için gözlenen zemin değerdeki (background) artışa bağlı pik şiddetlerindeki artış, bu yapıdaki PAA'nın amorf katkısı ile açıklanmıştır.



Şekil 3.6: YZ ve PAA-YZ'nin XRD spektrumları

Çizelge 3.5: YZ ve PAA-YZ'nin XRD spektrumundaki karakteristik pikler (YZ için bağıl şiddeti %10 altıda olan pikler değerlendirilmemiştir)

YZ			PAA-YZ		
$2\theta/^\circ$	Bağıl Şid./%	FWHM/ $^\circ$	$2\theta/^\circ$	Bağıl Şid./%	FWHM/ $^\circ$
5.76	10	0.340	5.42	3	0.227
5.96	23	0.329	5.68	7	0.240
6.22	100	0.199	6.29	100	0.236
10.16	20	0.192	10.20	20	0.231
11.91	14	0.191	11.96	14	0.235
15.66	56	0.202	15.70	56	0.255
18.69	26	0.200	18.73	28	0.235
20.37	43	0.188	20.40	42	0.239
22.79	13	0.182	22.83	14	0.180
23.65	67	0.186	23.69	65	0.243
25.80	10	0.163	25.83	10	0.187
27.05	47	0.183	27.07	41	0.271
27.77	11	0.167	27.80	11	0.246
29.64	19	0.182	29.67	16	0.251
30.75	26	0.185	30.78	25	0.243
31.40	60	0.183	31.42	54	0.247
32.46	18	0.183	32.50	15	0.247
34.09	20	0.176	34.13	18	0.218
34.69	10	0.203	34.70	9	0.202
37.88	14	0.195	37.90	12	0.297

Faujisit (FAU) sınıfına ait Y-Zeolit'in XRD spektrumunda gözlenen piklerden $2\theta=6.31$, 10.31 ve 12.10° yansımaları kaynakçalarda verilen karakteristik olarak tanımlı değerler ile uyum içerisinde bulunmuştur [Treacy ve Higgins., 2001, Figueiredo ve Ark., 2006, Faghihian ve Godazandeha 2008, Fathima ve Ark., 2008 ve Zhang ve Ark., 2008]. Hem bu karakteristik pikler hem de ilgili kaynakçada sunulan YZ spektrumları ile benzer spektrumun elde edilmiş olması, bu çalışmada kullanılan YZ'nin mineral yapısını teyit etmektedir. Zeolitte olduğu gibi Y-zeolitin de kompozit piklerinde kayma görülmemiş, PAA-YZ için gözlemlenen zemin değerdeki (background) artışa bağlı pik şiddetlerindeki artış, bu yapıdaki PAA'nın amorf katkısı ile açıklanmıştır.

Z, PAA-Z ve YZ, PAA-YZ yapıları için Debye-Scherer denklemi kullanılarak hesaplanan kristal boyutları ile ilgili yapılar için bunlar arasındaki farklar Çizelge 3.6'da verilmiştir. Çizelge her bir değerlendirme için ortalamalar ve bunların standard hatalarını da içermektedir.

Çizelge 3.6: Debye-Scherer denklemi kullanılarak hesaplanan Z, PAA-Z, YZ ve PAA-YZ kristal boyutları (d_{hkl}/nm) ve farkları

Z	PAA-Z	$\Delta[(PAA-Z)-Z]$	YZ	PAA-YZ	$\Delta[(PAA-YZ)-YZ]$
334 ₀₂₀	316 ₀₂₀	-18	234	351	117
288	232	-56	242	331	89
379	302	-77	399	338	-61
417	354	-63	415	345	-70
295 ₀₀₄	255 ₀₀₄	-40	417	339	-78
360	315	-45	398	314	-84
242	326	84	402	343	-59
472	347	-125	430	338	-92
168	194	26	446	450	4
498	390	-108	435	334	-101
345±32^{*1}	303±19¹	-42±19³	500	436	-64
380±27²	314±18²	-67±13⁴	447	301	-146
			492	333	-159
			452	327	-125
			445	340	-105
			452	334	-118
			450	335	-115
			473	382	-91
			409	411	2
			431	283	-148
			419±15¹	348±9¹	-70±16⁴
			440±8²	339±8²	-101±8⁴

^{*}Ort.±SH, ¹Tüm sonuçların ortalaması (Z grubu için N=10, YZ grubu için N=20) ² $\Delta < 0$ sağlayan sonuçların ortalaması (Z grubu için N=8, YZ grubu için N=16), ³ $p > 0.05$, ⁴ $p < 0.05$

Çizelge 3.6 incelendiğinde, araştırması yapılan her iki kompozit yapı için de yansıma açılarının hemen hemen tümünde kompozit yapısı içindeki Z veya YZ kristal boyutlarının saf haldeki durumlarına göre küçüldüğü görülmektedir. Az sayıda sonuç ise kristal boyutunun değişmediği veya büyüdüğü ile ilgilidir. Farklılık gösteren değerlerin katkılarının anlamlılığı, t-testi uygulanarak denetlenmiş ve sonuç olarak Z ve PAA-Z çifti için tüm değerlerin ortalaması için kristal boyutunun değişmediği ($p > 0.05$), ancak sapma gösteren ($\Delta > 0$) değerlerin atıldığı ortalama kristal boyutundaki küçülmenin anlamlı olduğu ($p < 0.05$) bulunmuştur. YZ ve PAA-YZ için yapılan testler ise her iki durumda da kristal boyutundaki anlamlı küçülmeyi ($p < 0.05$) kanıtlamıştır. Ortalamaların her iki kompozit ve tüm değerlendirmeleri için $\Delta < 0$ sonucunu vermesi, gerek kompozitin hazırlanması sürecindeki kimyasal işlemler gerekse kompozitlerin öğütülmesi sonucu mineral kristallerinin küçüldüğünü göstermektedir. Bu durum, bu araştırma kapsamında adsorpsiyon özelliklerin araştırılması amacıyla önerilen kompozit yapıların içlerinde barındırdıkları zeolit minerallerin adsorban özelliklerinin saf haldeki minerallerine göre yüzey alan artışı nedeniyle olarak daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olacağını öngörmektedir.

Her iki zeolit mineraliyle de oluşturulan kompozitlerin kristal boyutlarının 300-350 nm olması ve kompozit oluşumunun mineral yapısında bir değişime neden olmayışı sonucu olarak, PAA-Z ve PAA-YZ yapıları, Alexandre ve Dubois (2000) sınıflandırmasına esas alınarak faz farklı mikro kompozit olarak değerlendirilmiştir.

3.2.3. BET Yüzey Alanları ve Gözeneklilik (Porozite)

Kompozitler ve mineral bileşimlerine ait BET yüzey alan ve gözeneklilik sonuçları Çizelge 3.7’de sunulmuştur.

Çizelge 3.7: Adsorbanlar ve mineral bileşimlerine ait BET yüzey alanları ve gözeneklilik değerleri

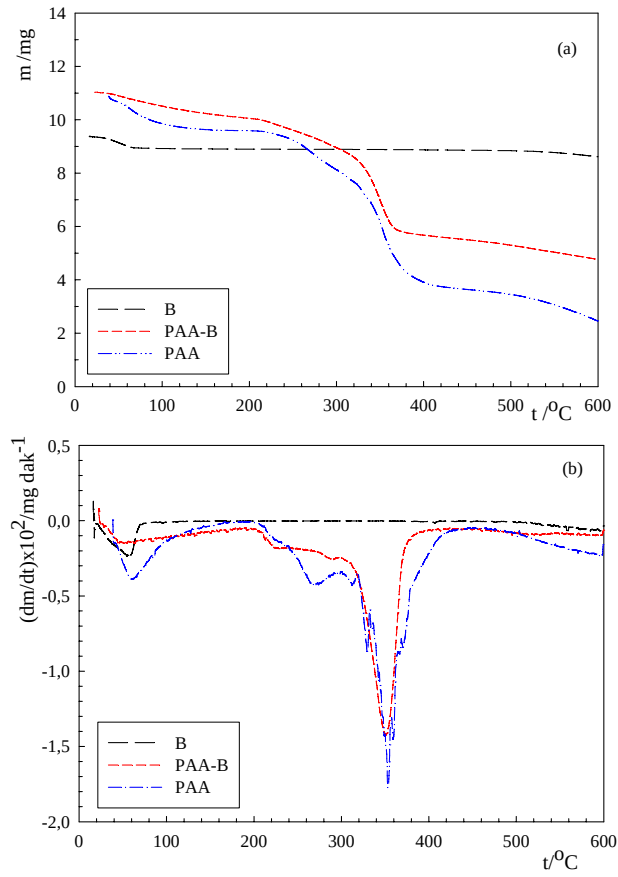
	<u>BET/m²g⁻¹</u>	<u>Gözenek hacmi/cm³g⁻¹</u>	<u>Gözenek yarıçapı/nm</u>
B	33.4	0.178	0.44
PAA-B	1.65	0.011	0.77
Z	10.4	0.071	0.44
PAA-Z	2.75	0.025	0.77
YZ	946	1.57	0.44
PAA-YZ	35.7	0.100	0.44

Çizelge 3.7’den de görüldüğü gibi YZ çok büyük bir yüzey alanına sahiptir. PAA-YZ için bulunan BET alanının diğer kompozitler için bulunan alandan çok büyük olması da bu durumu kanıtlar niteliktedir. PAA için ölçüm alınamayış nedeni ise B ve Z için bulunan BET değerlerinin kompozitler için bulunan değerlerden çok büyük olmasından da anlaşılabileceği gibi PAA’nın gözenekli olmaması dolayısıyladır. Sonuç olarak, gözenekliliği olmayan PAA yapısına minerallerin katılımıyla oluşan kompozit yapılar minerallere ait değerlerden daha küçük değerlerde de olsa gözeneklilik kazanmaktadırlar. Sonuçlar, kompozitler için bulunan BET alanlarının ve gözenek hacimlerinin mineral bileşenlerine ait değerlerden küçük olduğunu, bu durumun gözenek yarıçaplarının tersi olduğunu göstermektedir. Kompozitlerin bileşiminde yer alan ve adsorpsiyon açısından asal özellik gösteren PAA’nın mineral katılımıyla gözeneklilik kazanmasının, adsorpsiyon yüzeyindeki artış nedeniyle adsorpsiyonu artırıcı yönde etkiyeceği öngörülmüştür.

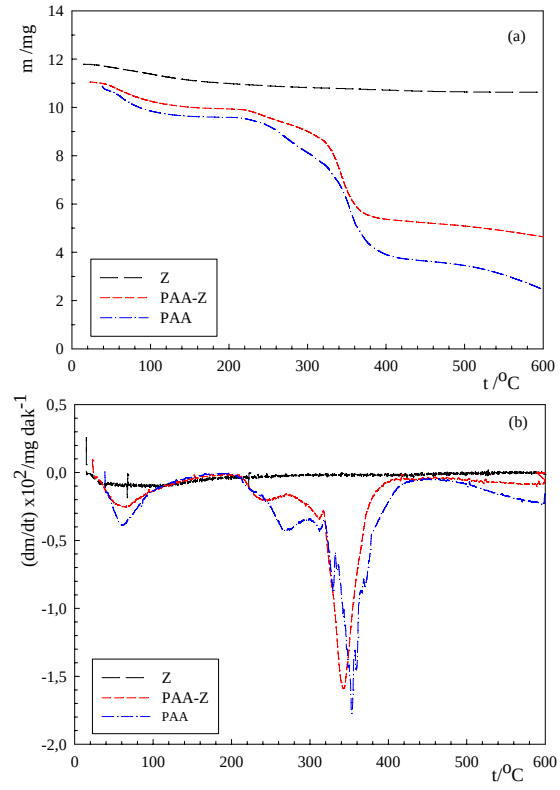
Gözenek yarıçapları göz önünde bulundurulduğunda adsorbanlar IUPAC sınıflandırmasına göre mikro- ($d < 2$ nm) gözenekli katılar olarak nitelendirilebilir.

3.2.4. TGA Analizleri

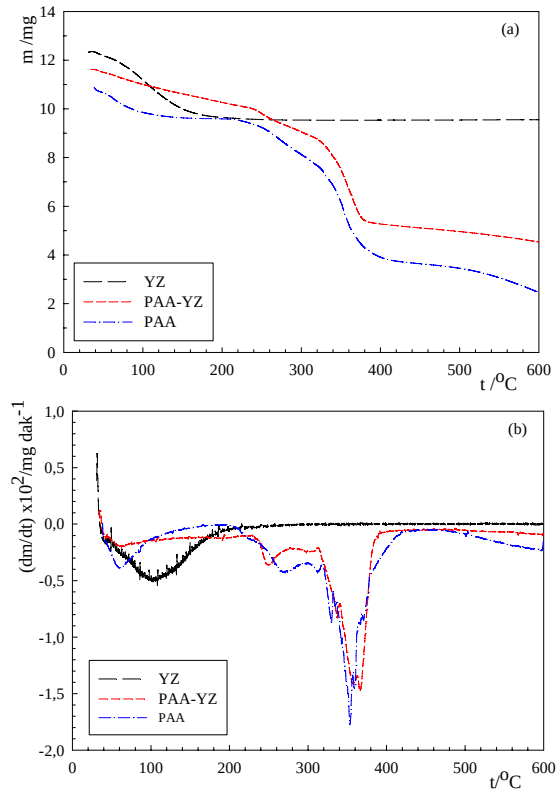
Araştırma kapsamında yer alan kompozitler ve bunların bileşenlerine ait termogram (TG) ve diferansiyel termogramlar (DTG) PAA-B, PAAZ ve PAYZ için Şekil 3.7-9'da, bunlardan türetilen sıcaklıkla % kütle kaybı değişimi ve maksimum kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklık değerleri (DTG'de gözlenen pik minimumları ve bağlı pik şiddetleri) ise Çizelge 3.7 ve 3.8'de sunulmuştur.



Şekil 3.7: B, PAA ve PAA-B için (a) TG ve (b) DTG grafikleri



Şekil 3.8: Z, PAA ve PAA-Z için (a) TG ve (b) DTG grafikleri



Şekil 3.9: YZ, PAA ve PAA-YZ için (a) TG ve (b) DTG grafikleri

Çizelge 3.8: Başlangıç kütleleri yaklaşık 10 mg olan kompozit ve bileşenlerinin belirli sıcaklık aralıklarındaki % kütle kayıpları ve 600 °C'deki kütleleri (m_s/mg)

Materyal	25-100 ⁰ C	100-200 ⁰ C	200-400 ⁰ C	400-600 ⁰ C	25-600 ⁰ C(m _s /mg)
PAA	9.2	2.6	59.2	37.6	74.6 (2.5)
B	-	1.0	3.6	0.2	4.7 (8.6)
Z	3.3	3.4	2.5	0.8	9.7 (10.6)
YZ	9.2	13.7	1.2	-	22.4 (9.6)
PAA-B	4.7	4.4	43.6	15.9	56.8 (4.8)
PAA-Z	7.2	3.1	46.0	13.4	57.9 (4.6)
PAA-YZ	5.2	6.7	48.6	53.3	78.8 (4.5)

Çizelge 3.9: Kompozit ve bileşenlerinin maksimum kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri

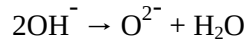
Materyal	DTG pik maksimumları (sıcaklık aralığı) /°C	Yarı ömür sıcaklığı/°C
PAA	353 (310-415)	358
B	58 (20-70)	-
Z	67 (20-200)	-
YZ	103 (35-200)	-
PAA-B	350 (300-385)	436
PAA-Z	342 (310-400)	377
PAA-YZ	337 (300-390)	371

PAA ile ilgili önceki araştırmalar, PAA'nın TG ve DTG eğrilerinin oldukça karmaşık olduğunu göstermiştir. Shi (2000), DTG'de görülen ilk pikin 110 °C yakınında olduğunu ve su kaybı nedeniyle oluştuğunu, 230-268 °C aralığındaki ikinci pikin poliakrilamid bozunmasıyla oluşan amonyağa bağlı olduğunu, 360-396 °C'deki üçüncü pikin ise kalan amid grupları ve halkasal amid yapılarının sıvılaşması (kondenzasyonu) sonucu oluşan kompleks bozunma sürecini gösterdiğini aktarmıştır. Nair ve Arkadaşları (2005) ısı bozunma sürecini intra- ve inter-moleküler tepkimelerin glutaramid halkalar ve çapraz bağların oluşumuyla açıklamışlar; bozunmanın, daha yüksek sıcaklıklarda glutaramid ve benzeri düşük mol kütleli bileşiklerin oluşumuna bağlı olarak devam ettiğini ileri sürmüşlerdir. Van Dyke ve Kasperski (1993), TGA/FTIR ve diğer analizler sonucu poliakrilamidin ısı bozunması için üç basamaklı bir mekanizma önermişlerdir. Birinci basamak (220-340 °C) boyunca, bozunmadan kalan polimer zincirleriyle asılı amid gruplarında meydana gelen çok sayıda tepkime sonucu, amonyak, su ve karbondioksit oluşumuyla ilgilidir. Nitril bileşikleri ve imidlerin oluşumu sonucu karbondioksit ve suyun açığa çıkmasıyla ifade edilen ikinci aşama (340-440 °C) boyunca ana zincir kırılması meydana gelir. Son basamak (440-600 °C) ise polimerin karbonizasyonudur. Xiao ve Arkadaşlarına göre (2002) ikinci basamaktaki (200 °C) kütle kaybı, PAA zincirlerinin parçalanması ve öncesindeki gelişen bozunma süreçleri ile ilgilidir. Bu araştırma kapsamında yapılamayan, ancak polimer karakterizasyonunda

önemli bir parametre olup DTA cihazı ile belirlenen camsı geçiş sıcaklığı ise PAA için 125-165 °C aralığında verilmektedir [Kayaman ve Ark., 1999].

Eren ve Afşin (2008) bentonit ve asit aktive edilmiş bentonitten elde ettikleri yapıların TG analizleri sonucunda, bentonitte 20-200 °C aralığında %5.8, 200-600 °C aralığında ise %5.5 kütle kaybı belirlemişler, bu kütle kayıplarından ilkinin nem ve tabakalar arası suyun, ikincisinin ise yapısal OH gruplarının uzaklaşmasından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir.

Zeolit/silikat mineralleri ilgili TG yorumlarında iki türde su kaybindan dolayı kütle kaybı belirtilmektedir; bunlardan ilki yapılarıdaki fiziksel bağlı moleküler su, ikincisi ise metal (Si^{4+} , Al^{3+} ve Be^{3+}) ve O^{2-} iyonlarıyla etkileşen -OH gruplarının bozunup su molekülü olarak uzaklaşmasıdır [Perraki ve Orfanoudaki, 2004., Doula, 2007; Korkuna ve Ark., 2007]. Fiziksel bağlı su genellikle $t < 100$ °C'de uzaklaşırken, hidroksillerden su oluşumuyla kayıp; 100-300 °C ya da daha yüksek sıcaklıklarda



tepkimesiyle gerçekleşir. Zeolite ait sıcaklığa bağlı kütle kayıpları 25-100 °C'de %2-4, 200-400 °C'de %3-4, 400-500 °C'de %0.95-2 gibi dağılımlara sahiptir [Perraki ve Orfanoudaki, 2004., Doula, 2007; Korkuna ve Ark., 2007].

Bir sentetik zeolit olan Y-Zeolit'in TG analizleri bu yapının doğal zeolitlere göre çok kararsız olduğunu göstermektedir; Örneğin Faghihian ve Godazandeha (2008), Y-Zeolit'in 57-97 °C aralığında %18.56'lık kütle kaybettiğini saptamıştır. Aynı çalışmada, farklı katyonlara bağlı su moleküllerinin farklı dehidrasyon sıcaklıklarında gerçekleştiği ileri sürülmektedir.

Bu araştırmanın sonuçları (Çizelge 3.7 ve 3.8) yukarıda özetlenen kaynakça bilgileri ile birlikte değerlendirilmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

1. Kompozitlerle ilgili polimer bileşeni PAA'nın TG ve DTG sonuçları kaynakçalarda verilen sonuçlarla uyumlu olarak; ilk bozunması 25-100 °C aralığında %9.5 kütle kaybıyla başlamakta ve maksimum kütle kayıpları 200-400 (%59.2) ve 400-600 (%37.6) °C aralıklarında gerçekleşmek üzere 25-600 °C aralığında toplam %74.6'lık bir kütle kaybını göstermiştir. Maksimum kütle kaybının gözlemlendiği DTG pik sıcaklıkları 60, 268, 312, 330, 353 (%100 bağlı şiddet), 370 ve 596 °C olarak saptanmıştır (Çizelge 3.8).
2. PAA-B nin B bileşeni ile ilgili TG sonuçlarından; B'nin 100-200 °C aralığında fiziksel bağlı su ile ilgili %1, 200-400 °C aralığında mineral yapısındaki OH

gruplarının bozunması sonucu oluşan su ile ilgili %3.6 olmak üzere, 25-600 °C aralığında toplam %4.7'lik bir kütle kaybını göstermiştir. Bunlarla ilgili DTG maksimumları 58 °C ve 594 °C olarak gözlenmiştir.

3. PAA-Z'nin Z bileşeni ile ilgili TG sonuçları; Z'nin büyük bir kısmı 100-200 ve 200-400 °C aralığında fiziksel ve mineral yapıdaki OH bozunması ile ilgili su uzaklaşmalarını gösteren %3.3 ve %3.4 kayıplar olmak üzere, 25-600 °C aralığında toplam kütle kaybının %9.7 olduğunu göstermiştir. Bunlarla ilgili DTG maksimumları 67 °C (%100 bağıl şiddette) ve 222 °C olarak gözlenmiştir

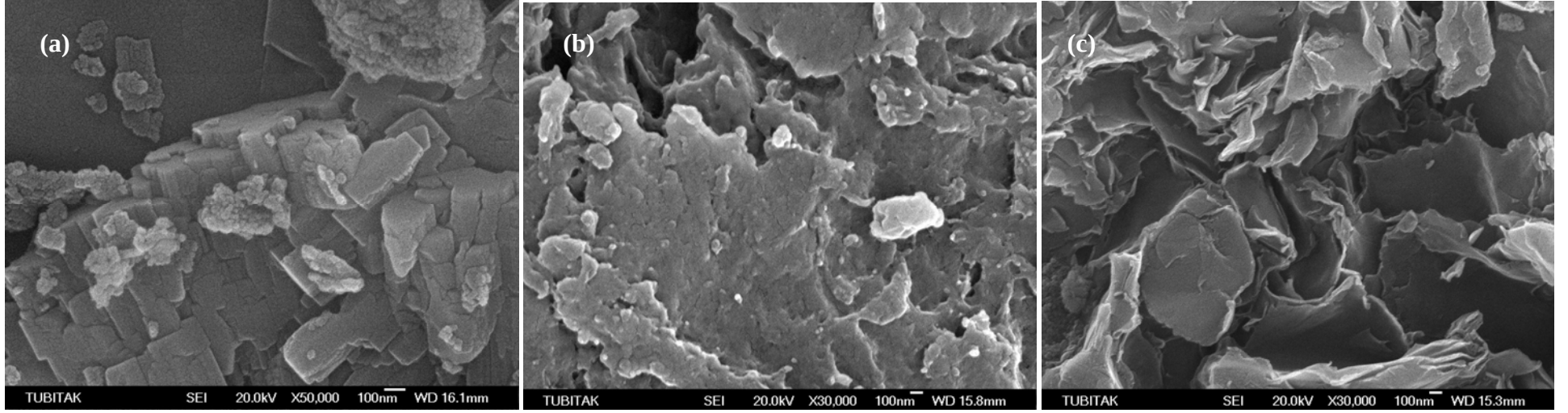
4. Bir sentetik zeolit olan Y-zeolitın aynı alümino-silikat grubundan olan doğal B ve Z minerallerinden çok daha kararsız yapıda olduğu gözlenmiş, bununla ilgili TG verileri yukarıda açıklanan su kayıpları nedenli olarak 100-200 °C ve 200-400 °C aralıklarında sırasıyla %9.2 ve %13.7 olmak üzere, 25-600 °C aralığında toplam kütle kaybının %22.4 olduğunu kanıtlamıştır. Bunlarla ilgili DTG maksimumları 42 °C ve 103 °C (%100 bağıl şiddette) olarak gözlenmiştir.

5. Bu araştırmanın konusunu oluşturan kompozitlerle ilgili TG verileri, her üç kompozitin de maksimum kütle kaybı ve ilgili sıcaklık aralıklarının PAA ile benzer özellikte olduğunu göstermiştir. Bu maksimumlar PAA-B için 200-400 °C ve 400-600 °C aralıklarında %43.6 ve %15.9 olmak üzere 25-600 °C aralığında toplam %56.8, PAA-Z için %46.0 ve %13.4 olmak üzere toplam %57.9 ve PAA-YZ için %48.6 ve %53.3 olmak üzere toplam %78.8 olarak hesaplanmıştır. Kompozitler için DTG maksimumları ise PAA-B için 44, 225, 286 ve 350 °C (%100 bağıl şiddette), PAA-Z için 61, 241, 311 ve 342 °C (%100 bağıl şiddette) ve PAA-YZ için 41, 60, 250, 337 °C (%100) ve 357 °C (%100 bağıl şiddette) olarak gözlenmiştir. Kompozitler için gözlenen TG ve DTG maksimum sonuçları ile PAA için gözlenen TG (%59.2 ve %37.6 olmak üzere 25-600 °C aralığında toplam %74.6) ve DTG (60, 268, 312, 330, 353 °C, 370 ve 596 °C) arasındaki benzerlik, sonuç olarak PAA içerisine B, Z veya YZ katılmasının bu yapıya bir ısıl kararlılık kazandırmadığını göstermiştir. PAA-B ve PAA-Z kompozitleri için bulunan toplam kütle kayıplarının PAA'dan için bulunandan küçük olması, bu yapıların %67 oranında PAA içeriyor olması ile, PAA-YZ'deki benzerlik ise %67 oranında PAA içermesine karşın YZ'nin kendi kararsızlığından kaynaklanan katkı ile açıklanmıştır.

3.2.5. Kompozit ve Bileşenlerinin SEM Görüntüleri

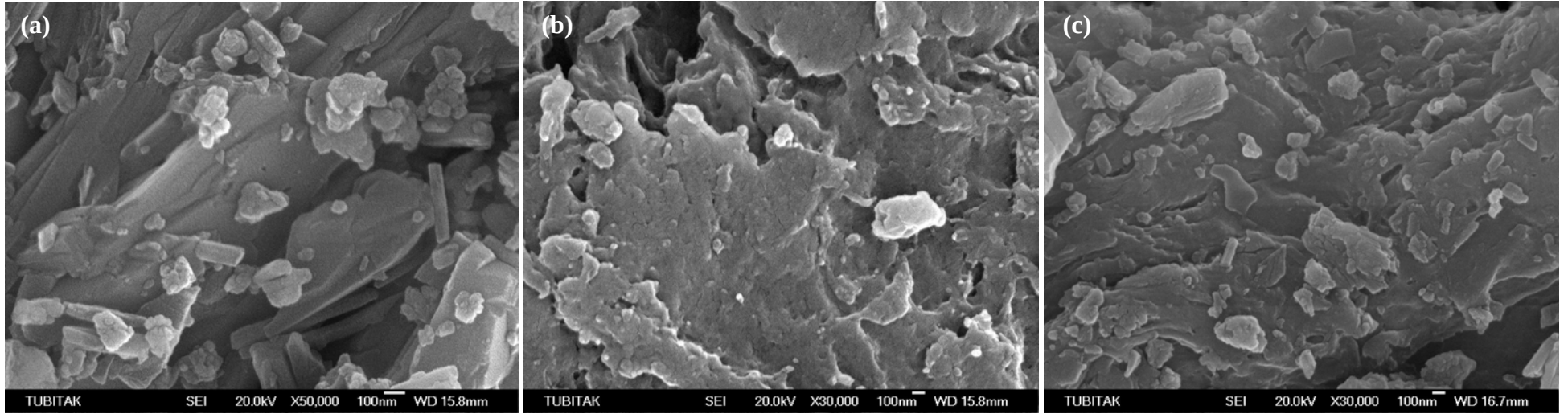
Bu tez kapsamında araştırması yapılan PAA-B, PAA-Z ve PAA-YZ kompozitleri ve bunların bileşenlerini oluşturan yapıların SEM görüntüleri Şekil 3.10-12’de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Şekiller incelendiğinde kompozitlerin tümünde karşılaşılan genel görünüm, kompozit bileşeni minerallerin amorf yapıdaki PAA’nın yapıya girmesi ile polimer kaplı minerallerin oluşumudur.



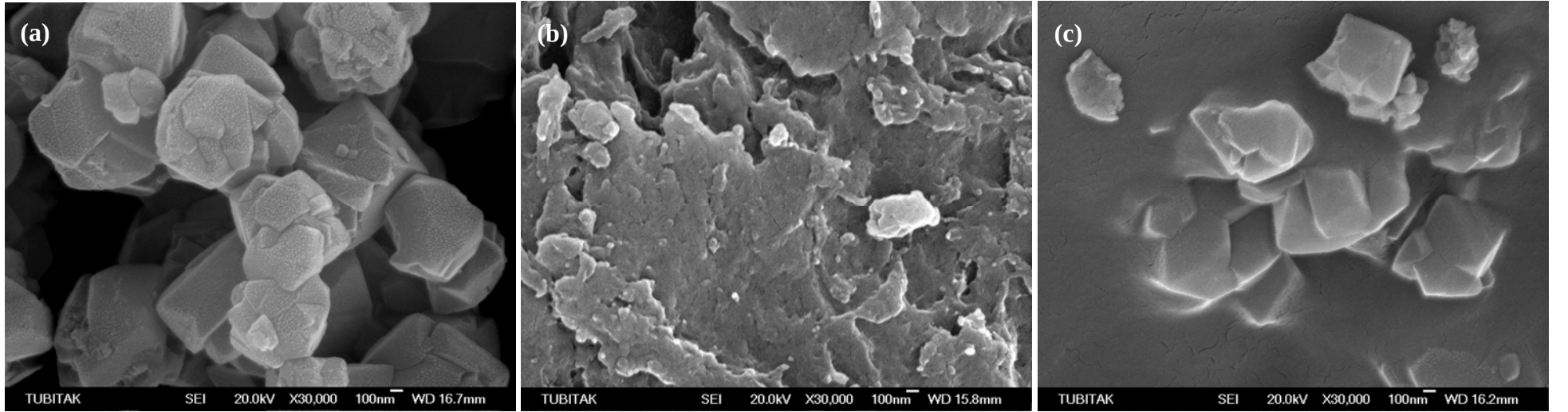
Şekil 3.10: B (a), PAA (b) ve PAA-B'nin SEM görüntüleri

Şekilde bloklar halinde görülen B'ye (a) ait görüntüler, B'nin amorf görünümlü PAA (b) ile kompozit oluşturması sonrasında, PAA-B (c) polimerle kaplanmış blok veya yaprak görüntülerle bileşenlerinden tamamen farklı bir yapıya dönüşmüştür.



Şekil 3.11: Z (a), PAA (b) ve PAA-Z'nin SEM görüntüleri

Şekilde bloklar ve kristal parçacıklar halinde görülen Z'ye (a) ait görüntüler, Z'nin amorf görünümlü PAA (b) ile kompozit oluşturması sonrasında, PAA-Z (c) polimerle kaplanmış blok ve kristal parçacıkları görüntüleriyle bileşenlerinden tamamen farklı bir yapıya dönüşmüştür.

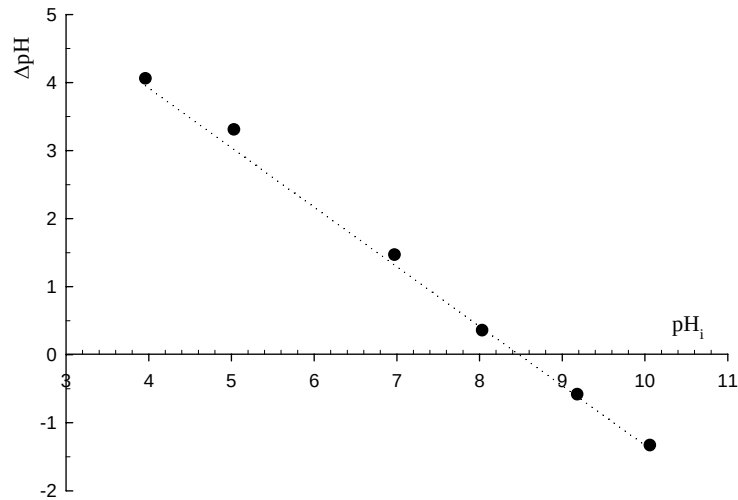


Şekil 3.12: YZ (a), PAA (b) ve PAA-YZ'nin SEM görüntüleri

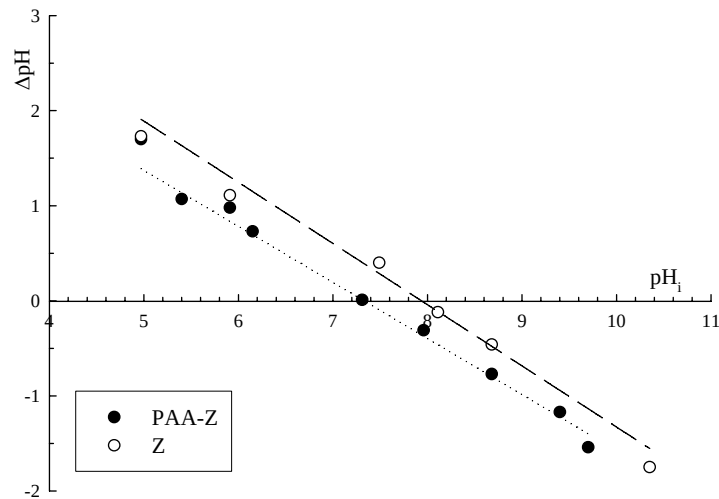
Şekilde düzenli kristaller halinde görülen YZ'ye (a) ait görüntüler, YZ'nin amorf görünümlü PAA (b) ile kompozit oluşturması sonrasında, PAA-YZ (c) polimerle kaplanmış blok ve kristal parçacıkları görüntüleriyle bileşenlerinden tamamen farklı bir yapıya dönüşmüştür.

3.2.6. Sıfır Yük Noktası

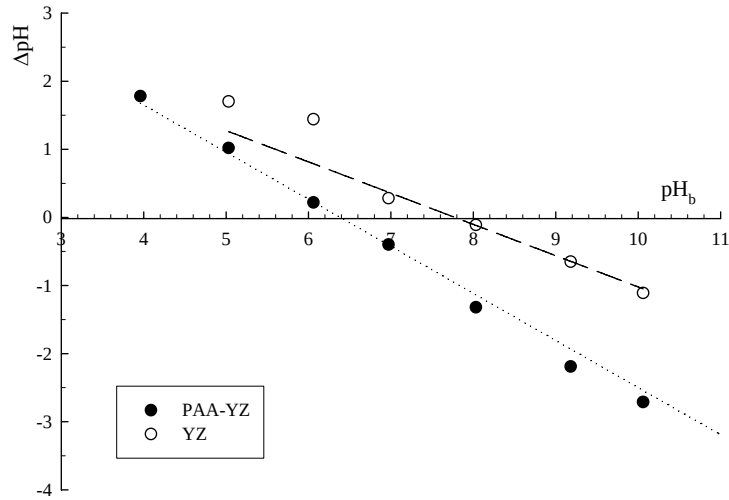
Adsorbanların yüzey yükünün sıfır olduğu çözelti pH değeri, Sıfır Yük Noktası (SYN) olarak tanımlanır. SYN belirlemek için sabit derişimde KNO_3 içeren farklı başlangıç pH_i değerine sahip çözeltilerde bekletilen adsorbanların denge pH_d değerleri ölçülmüş (Ek 2), ΔpH değerleri; $\Delta\text{pH}=\text{pH}_d-\text{pH}_i$ ile hesaplanarak $\Delta\text{pH}-\text{pH}_i$ grafikleri çizilmiştir. Elde edilen doğruların X eksenini kestiği nokta SYN noktası olarak belirlenmiştir [Simiciklas ve ark., 2000, Cerovich ve Ark., 2007]. Bu yöntemle çizilen grafikler; PAA-B Şekil 3.13, Z ve PAA-Z için Şekil 3.14 ve YZ ve PAA-YZ için Şekil 3.15’de, bu grafiklerden elde edilen SYN ve deneysel ölçümlerin doğrusallığa uyumu (R^2) değerleri ise Çizelge 3.10’da sunulmuştur.



Şekil.3.13: PAA-B'nin sıfır yük noktası



Şekil 3.14 : Z ve PAA-Z'nin sıfır yük noktası



Şekil 3.15: YZ ve PAA-YZ'nin sıfır yük noktası

Çizelge 3.10: Kompozit ve bileşenlerinin SYN değerleri ve $\Delta pH-pH_i$ deneysel değerlerinin doğrusallığa uyumu

PAA-B		Z		PAA-Z		YZ		PAA-YZ	
SYN	*R ²	SYN	*R ²	SYN	*R ²	SYN	*R ²	SYN	*R ²
8.5	0.993	7.9	0.974	7.3	0.986	7.8	0.931	6.4	0.983

* Doğrusallığa uyum katsayısı; istatistiksel olarak anlamlı, $p < 0.05$

Çizelgeden de görüldüğü gibi SYN değerlerinin tümü yaklaşık nötr pH değerlerinde olup 6.4-8.5 aralığında bulunmuştur. Kompozitler (PAA-Z ve PAA-YZ) ve kendi bileşeni mineraller için bulunan SYN değerleri kıyaslandığında kompozitler lehine çok az bir miktar asitliğe kayma gözlenmektedir. Sonuç olarak PAA asal davranmakta ve minerallerin SYN değerlerini etkilememektedir.

SYN'nin adsorpsiyon kapsamında önemi; adsorban yüzey yükünün SYN değerinden küçük pH değerine sahip çözeltilerde pozitif aksi durumda ise negatif olmasıdır. Bu durum bir metal iyonu adsorpsiyonu için değerlendirildiğinde; adsorpsiyon, SYN değerinden büyük pH ortamlarında çoğu metal iyonlarının çökme eğilimi göstermesi nedeniyle uygulanamayacaktır. SYN'den düşük pH ortamlarda ise adsorban yüzeyi pozitif yüklü (protonlanmış) olduğundan, bu araştırma kapsamında değerlendirildiği ve adsorpsiyonun pH ile değişimi konulu kısımda da açıklandığı gibi, gerçekleşen metal iyonu adsorpsiyonu ancak iyon değişimi mekanizmasıyla açıklanabilecektir. Bu nedenle, bu araştırma kapsamında gerçekleştirilen iyon seçiciliği araştırmalarında ticari bir katyon değiştirici reçine (KDR) olan Bio-Rad, AG 50W-X8 reçine referans adsorban olarak kullanılmış ve çalışma konusu adsorbanlar için bulunan adsorpsiyon değerleri bu ticari KDR için bulunan değerlerle kıyaslanmıştır.

3.3. Sulu Çözeltilerden Th^{4+} Adsorpsiyonu

Bu bölüm, araştırma konusu olan kompozit ve bileşenlerine Th^{4+} adsorpsiyonunun pH, derişim, zaman, sıcaklık ve ortam iyonik şiddeti ile değişimi ve bunların tekrar kullanılabilirlik ve başka metal iyonlarının varlığında seçicilik özellikleri ile ilgili bulgu ve tartışmaları içermektedir.

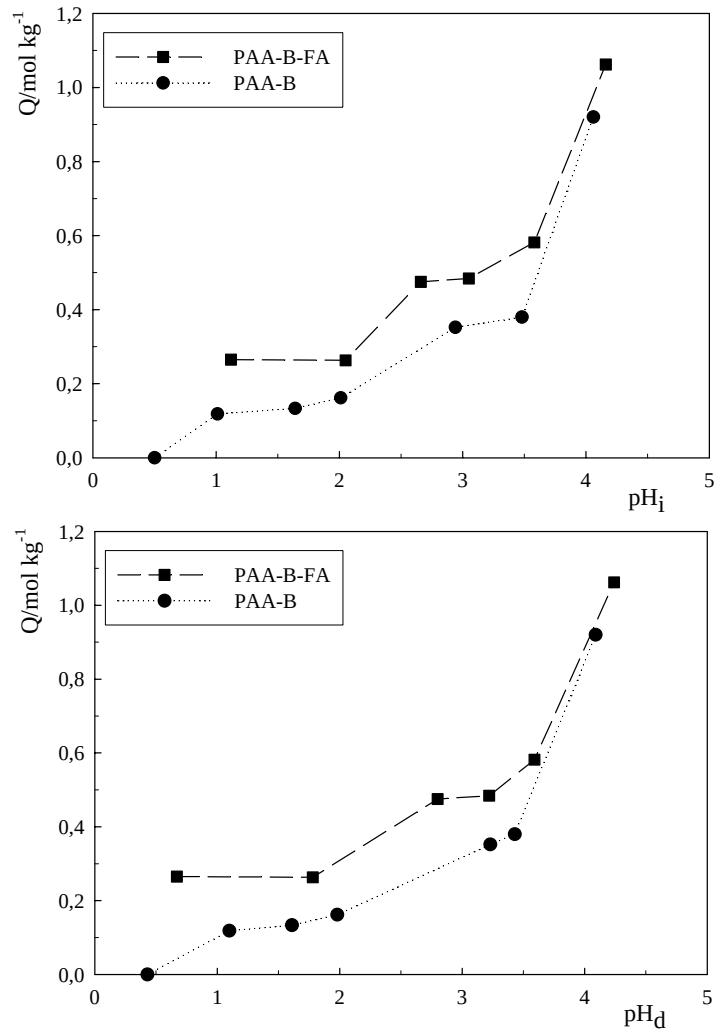
İlgili bölümler kapsamında verilen kompozit adsorbanlara adsorplanan miktarlar ($Q/\text{mol kg}^{-1}$), aksi belirtilmediği sürece içerdieği mineral (B, Z veya YZ) miktarına göre hesaplanmıştır [Akkaya ve Ulusoy, 2007].

3.3.1. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi

Farklı başlangıç pH'larına sahip, sabit derişimde Th^{4+} ($4.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) içeren çözeltilerden adsorplanan miktarın başlangıç (pH_i) ve denge pH (pH_d) değerleri ile değişimi, her bir adsorban için Çizelge 3.11-13'de, bunlarla ilgili 'pH-Q' grafikleri Şekil 3.15-17'de sunulmuştur. YZ'nin $\text{pH} < 2.5$ olan çözeltilerde bozunması nedeniyle, pH_i , YZ ve kompozitleri için 2.5-4 aralığında, diğerleri için ise 0.5-4 aralığında çalışılmıştır.

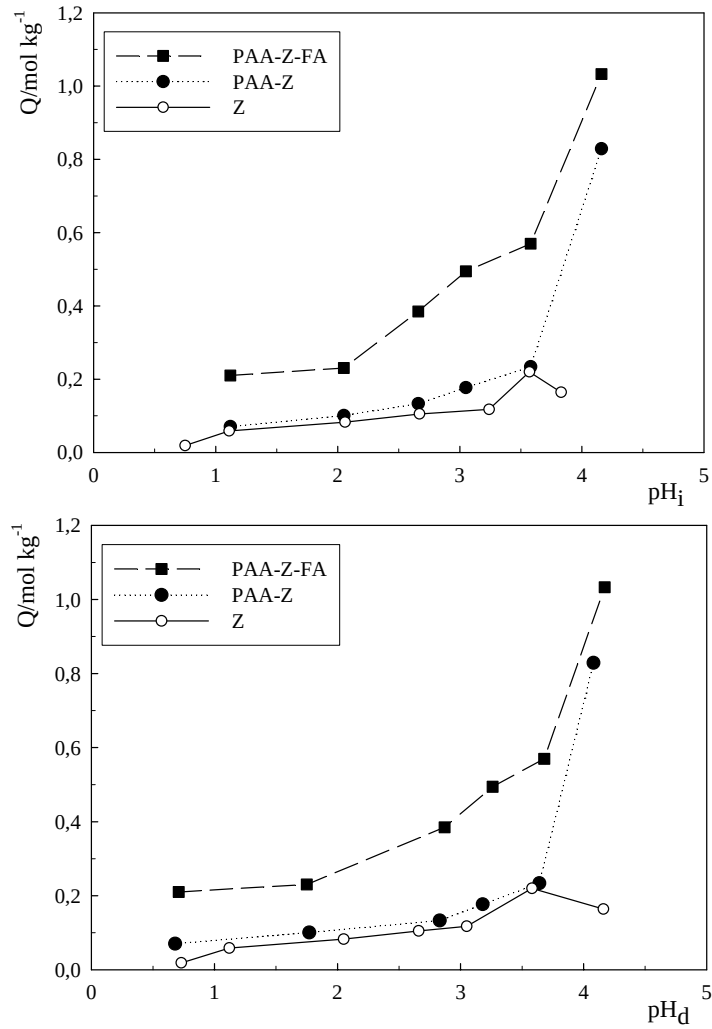
Çizelge 3.11: PAA-B ve PAA-B-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonun pH ile değişimi

PAA-B			PAA-B-FA		
pH_i	pH_d	$Q/\text{mol kg}^{-1}$	pH_i	pH_d	$Q/\text{mol kg}^{-1}$
0.50	0.40	0.00			
1.01	1.10	0.12	1.12	0.67	0.26
1.64	1.61	0.13	2.05	1.78	0.26
2.01	1.98	0.16	2.66	2.80	0.48
2.94	3.23	0.35	3.05	3.22	0.48
3.48	3.43	0.38	3.58	3.59	0.58
4.06	4.09	0.92	4.16	4.24	1.06

**Şekil 3.15 :** PAA-B ve PAA-B-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonun pH ile değişimi

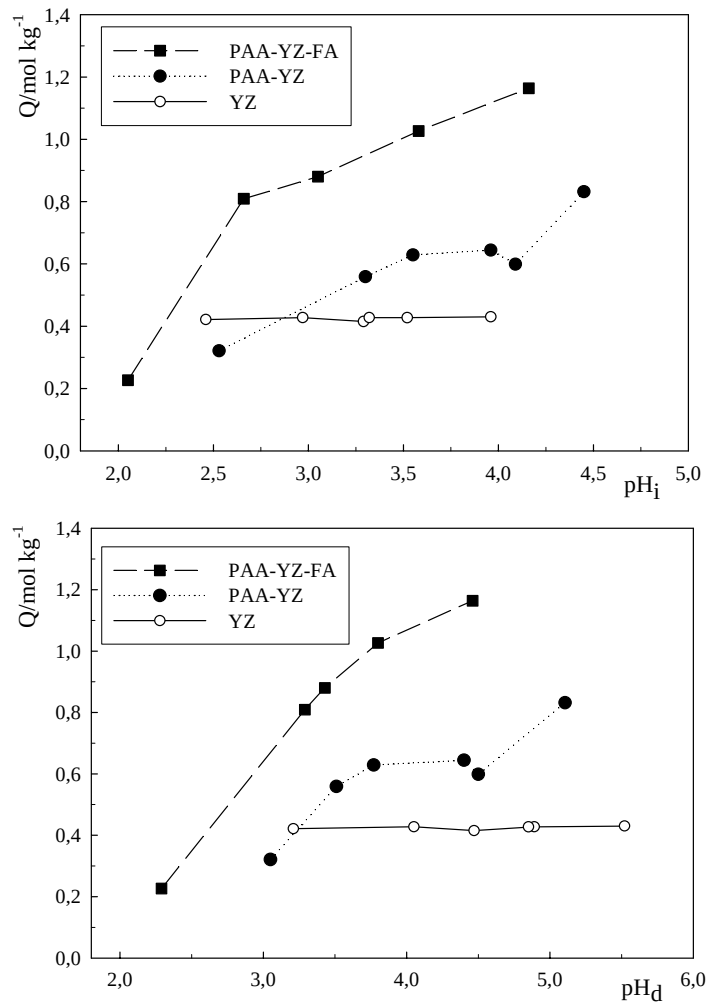
Çizelge 3.12. PAA-Z ve PAA-Z-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonun pH ile değişimi

Z			PAA-Z			PAA-Z-FA		
pH_i	pH_d	$Q/\text{mol kg}^{-1}$	pH_i	pH_d	$Q/\text{mol kg}^{-1}$	pH_i	pH_d	$Q/\text{mol kg}^{-1}$
0.75	0.73	0.02						
1.11	1.12	0.06	1.12	0.68	0.07	1.12	0.71	0.21
2.06	2.05	0.08	2.05	1.77	0.10	2.05	1.75	0.23
2.67	2.66	0.11	2.66	2.83	0.13	2.66	2.87	0.39
3.24	3.05	0.12	3.05	3.18	0.18	3.05	3.26	0.49
3.57	3.58	0.22	3.58	3.64	0.23	3.58	3.68	0.57
3.83	4.16	0.16	4.16	4.08	0.83	4.16	4.17	1.03

**Şekil 3.16 :** Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonun pH ile değişimi

Çizelge 3. 13: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ- FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonun pH ile değişimi

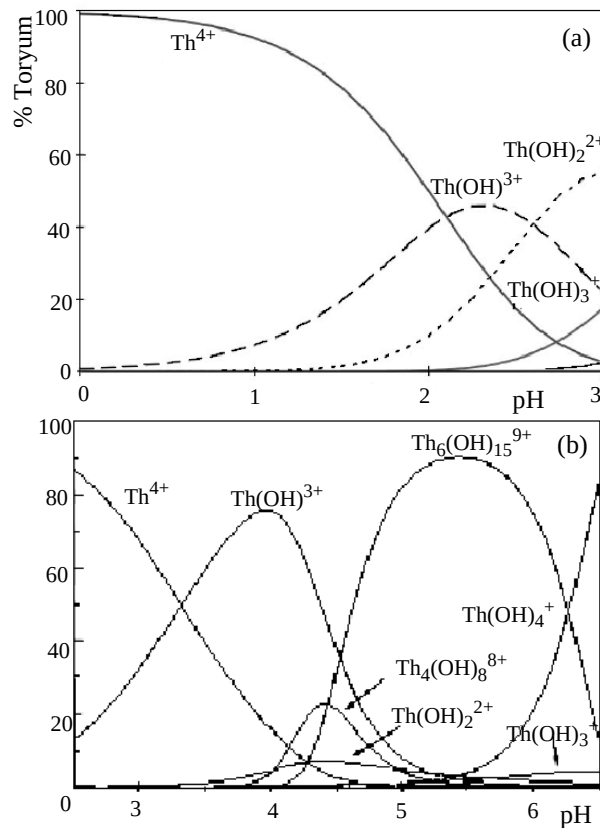
YZ			PAA-YZ			PAA-YZ-FA		
pH_i	pH_d	$Q/\text{mol kg}^{-1}$	pH_i	pH_d	$Q/\text{mol kg}^{-1}$	pH_i	pH_d	$Q/\text{mol kg}^{-1}$
2.46	3.21	0.42	2.53	3.05	0.32	2.05	2.29	0.23
2.97	4.05	0.43	3.30	3.51	0.56	2.66	3.29	0.81
3.29	4.47	0.42	3.55	3.77	0.63	3.05	3.43	0.88
3.32	4.89	0.43	3.96	4.40	0.64	3.58	3.80	1.03
3.52	4.85	0.43	4.09	4.50	0.60	4.16	4.46	1.16
3.96	5.52	0.43	4.45	5.11	0.83			

**Şekil. 3.17:** YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ- FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonun pH ile değişimi

Çizelgeler incelendiğinde; tüm adsorbanlar için adsorplanan miktarın artan pH ile arttığı ve genellikle $\text{pH}_d > \text{pH}_i$ olan bir pH değişimi gözlemlendiği görülür. $\text{pH}_i = 1-4$ aralığında artan pH ile adsorplanan miktar değişimi; PAA-B ve PAA-FA için 0.12-0.92 mol kg⁻¹ ve 0.26-1.06 mol kg⁻¹ aralığında, Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA için sırasıyla 0.02-0.16, 0.07-0.83 ve 0.21-1.03 mol kg⁻¹ aralığında bulunmuştur. Bu durum $\text{pH} > 2.5$ olarak çalışılabilen YZ ve kompozitleri için ise $\text{pH}_i = 2.5-4$ aralığında YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA için sırasıyla

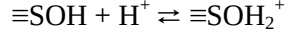
ise 0.42-0.43, 0.32-0.83 ve 0.23-1.16 mol kg⁻¹ aralığındadır. Bu sonuçlardan da açıkça görüldüğü gibi ilgilenilen minerallerin PAA ile kompozit olarak kullanımı, bunların ilgilenilen derişim için adsorpsiyon kapasitelerini anlamlı bir şekilde artırmıştır. Kompozit yapılarının FA ile modifikasyonu ise bu artışı daha da yükseltmektedir.

Artan pH'nin adsorpsiyon kapasitesindeki artış Th⁴⁺ iyonlarının sulu çözeltilerdeki kimyasal davranışı ile açıklanabilir. Toryum sulu çözeltilerde daima +4 değerliklidir ve 4 değerlikli katyonların en büyüğüdür. Bu nedenle de hidrolizi zordur. pH'si 3'ten küçük sulu çözeltilerde Th⁴⁺ iyonu baskın olup, pH>3 olduğu durumlarda genel formülü [Th_x(OH)_y]^{(4x-y)+} olan, [Th(OH)³⁺, [Th(OH)₃]⁺ ve [Th(OH)₂]²⁺ gibi tek çekirdekli (mononükleer) veya [Th₂(OH)₂]⁶⁺ gibi polinükleer-polimerik hidroliz ürünleri oluşur. Bu türlerin hidroliz miktarı toryum derişimine bağlıdır ve pH arttıkça hızla artar [Ekberg ve Ark., 2000]. Th⁴⁺ hidroliz ürünlerinin ortam pH ve Th⁴⁺ derişimine bağlı değişimini gösteren Şekil 3. 18.a ve b'de de görüldüğü gibi, pH=2.5-4.5 aralığında, ortamda bulunan en olası iyon [Th(OH)₃]⁺ dır.

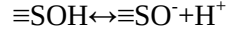


Şekil 3.18: Toplam Th⁴⁺ derişiminin (a) 1×10^{-3} ve (b) 1.2×10^{-4} mol L⁻¹ olduğu sulu çözeltilerde Th⁴⁺ türlerinin pH ile değişimi [Şekiller, Moulin ve Ark, 2001 ile Ekberg ve Ark., 2000'den alınarak düzenlenmiştir]

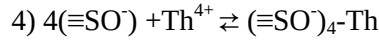
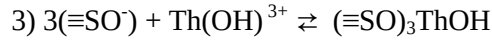
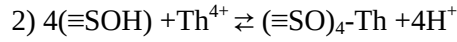
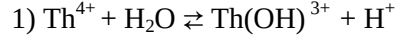
Zhao ve Arkadaşlarına göre (2008) ise zeolit gibi bir alüminosilikat olan montmorilonitin yüzey grupları iki farklı şekilde hidroliz olur. Birincisi, asidik ortamda



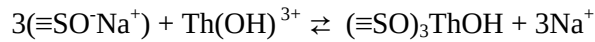
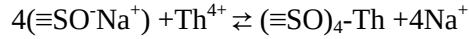
şeklinde protonlanma, ikincisi ise bazik ortamda yüzey hidroksil gruplarının



şeklinde ayrışması olarak gerçekleşir. Bununla birlikte yüzey türlerinin (yüksüz $\equiv\text{SOH}$, pozitif yüklü $\equiv\text{SOH}_2^+$ ve negatif yüklü $\equiv\text{SO}^-$) derişimi, ortam pH'sine bağlı olarak değişebilir. Sonuç olarak da Th adsorpsiyonu, çözelti ortamında var olan veya oluşan Th^{4+} ve $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ iyonlarının aşağıda açıklanan olası mekanizmalarla gerçekleşir.



Yukarıda verilen açıklamalar ile bu çalışmada bulunan sonuçların birlikte değerlendirilmesinden artan pH ile Th^{4+} hidrolizi ve adsorban yüzeyinde negatif yüklü $\equiv\text{SO}^-$ gruplarının arttığı; Th'nin adsorban yüzeyine düşük pH'de 2, artan pH ile birlikte 3 no'lu mekanizmalar baskın olmak üzere yukarıda açıklanan mekanizmalar ile kimyasal olarak adsorplandığı sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyonun güçlü bir şekilde pH'ye bağımlılığı ise yukarıda açıklanan kompleks oluşumunu doğrulayan bir kanıt olarak değerlendirilmiştir. pH'ye bağlı bu mekanizmaların yanı sıra, adsorpsiyon katyon değişimi ile de gerçekleşebilir. Bu araştırmada kullanılan minerallerin tümü yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptir ve olası diğer adsorpsiyon mekanizmalarının

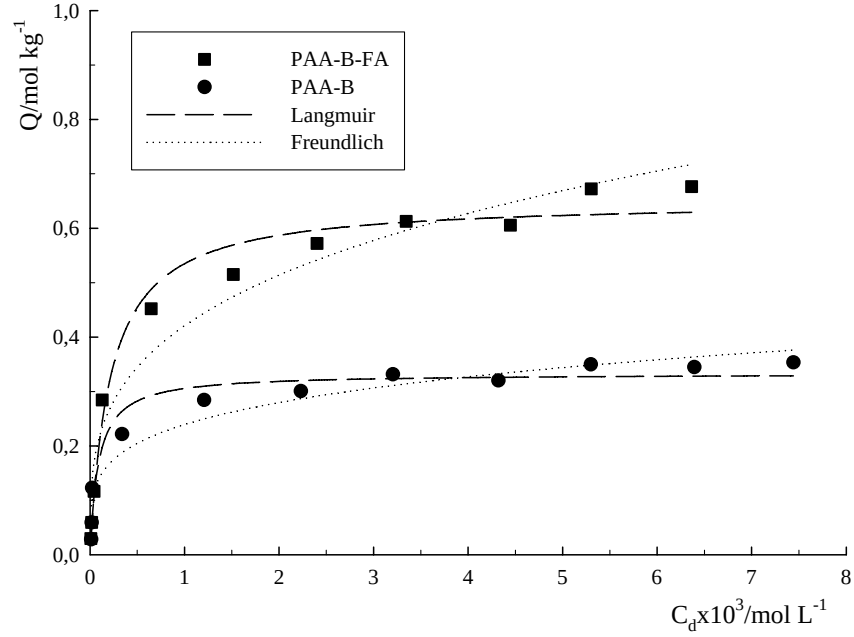


şeklinde olacağı düşünülmüştür. Saf YZ'de görülen, adsorpsiyon miktarının pH'den bağımsız olarak sabit kalması katyon değişimi ile açıklanmıştır.

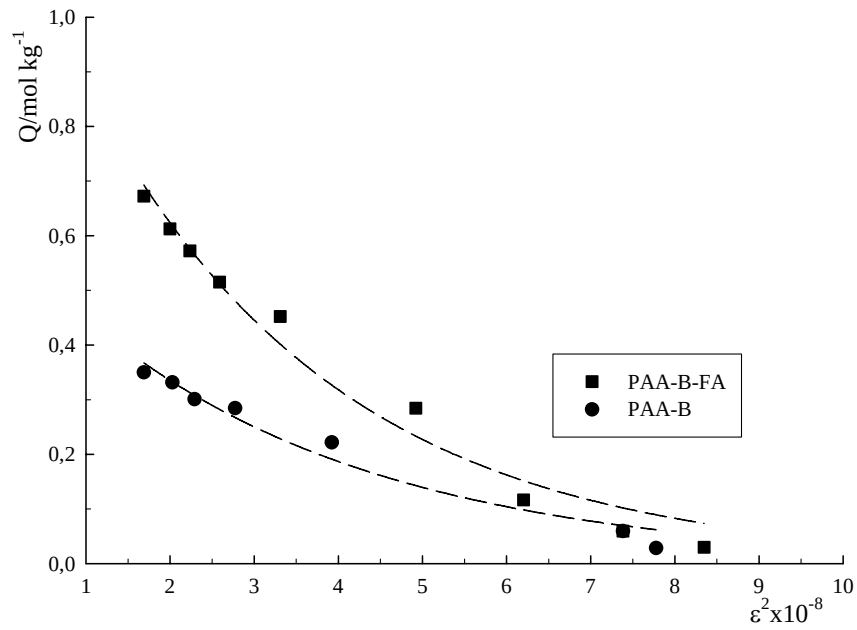
3.3.2. Adsorpsiyonun Derişimle Değişimi

PAA-B, PAA-B-FA, Z, PAA-Z, PAA-Z-FA, YZ, PAA-YZ, PAA-YZ-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonu ile ilgili deneysel izotermilerin oluşturulması için gerekli adsorpsiyon denge derişimleri, bunlar için hesaplanan adsorpsiyon miktarları (Q) ve DR modeli için Polanyi

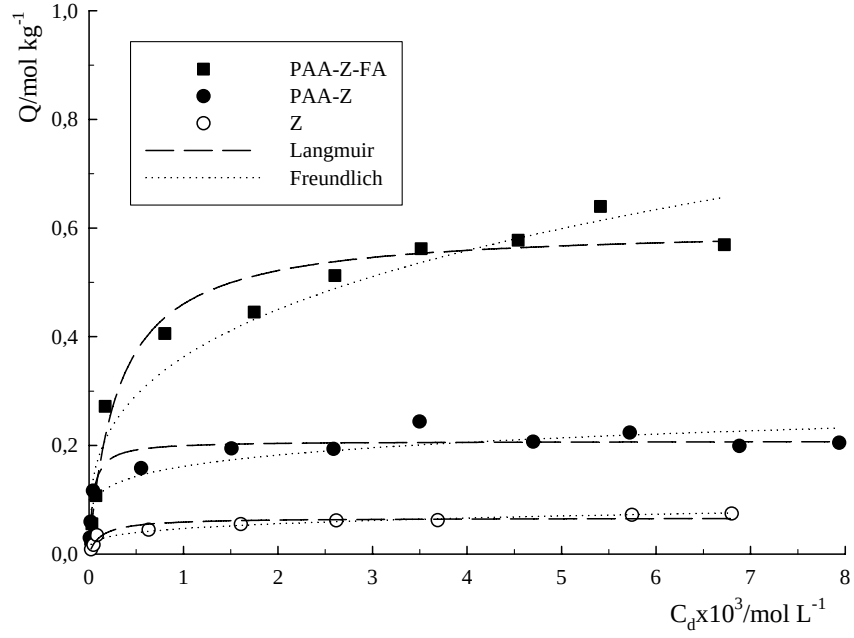
potansiyelleri (ϵ) EK 3-8'de verilmiştir. Elde edilen deneysel izotermelerin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumları Şekil 3.19, 21 ve 23'de, Dubinin-Radushkevich izoterm modeline uyumları Şekil 3.20, 22 ve 24'de, izotermelerin ilgilenilen modellere uyumundan türetilen parametreler ise Çizelge 3.14'de sunulmuştur.



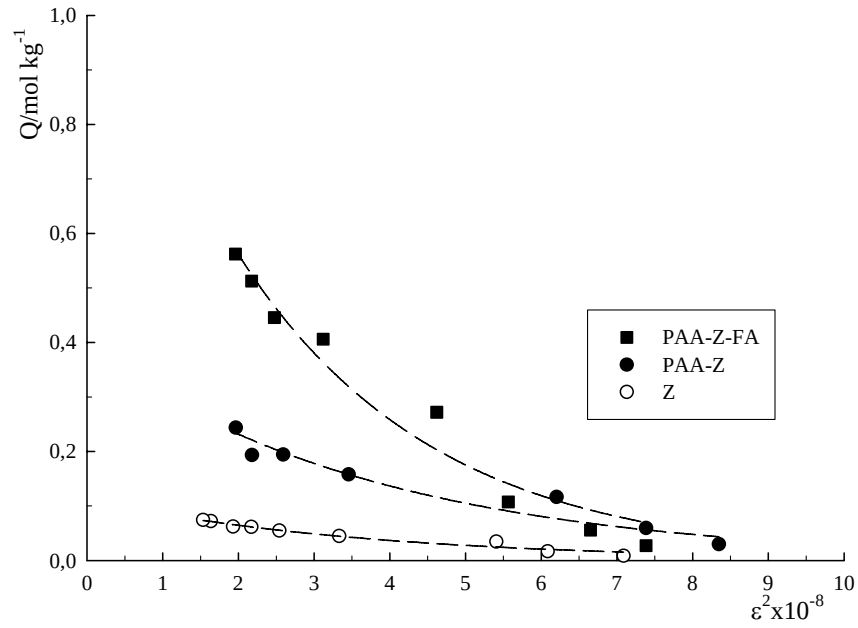
Şekil 3.19: PAA-B ve PAA-B-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun derişimle değışimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



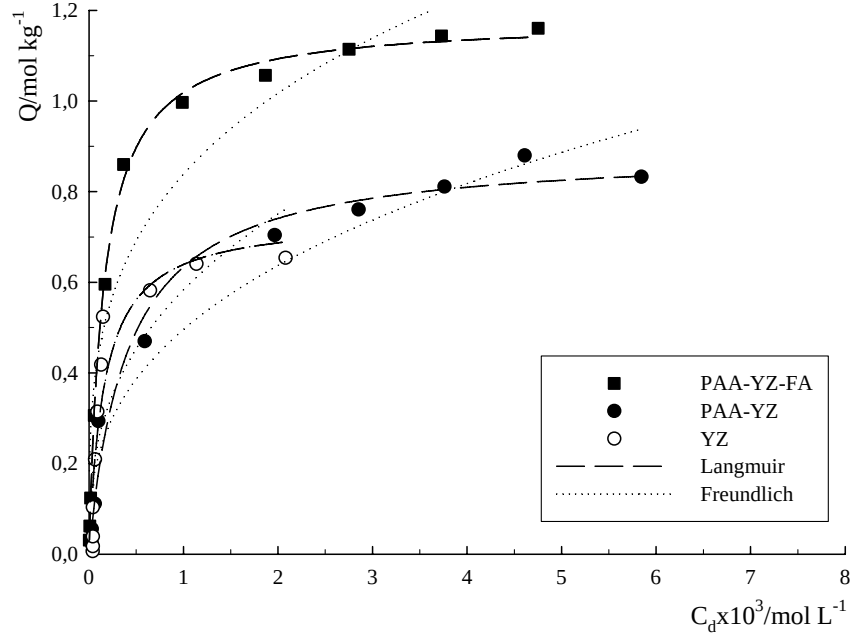
Şekil 3.20: PAA-B ve PAA-B-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun DR modeline uyumu



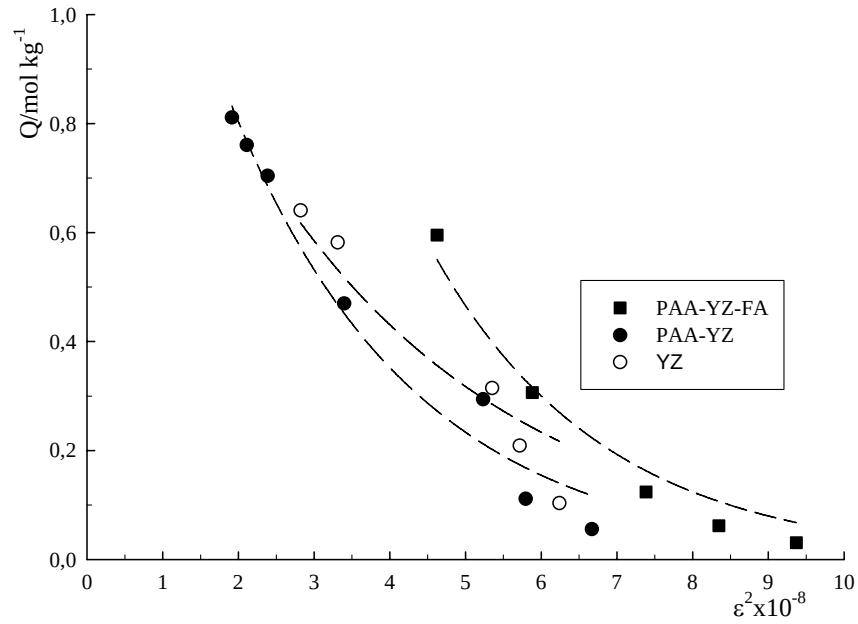
Şekil 3.21: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun derişimle değışimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



Şekil 3.22: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun DR modeline uyumu



Şekil 3.23: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



Şekil 3.24: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun DR modeline uyumu

Çizelge 3.14: PAA-B, PAA-B-FA, Z, PAA-Z, PAA-Z-FA, YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve DR modellerine uyumundan türetilen parametreler

Materyal	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	$X_L/\text{mol kg}^{-1}$	$K_L \times 10^{-3}/\text{L mol}^{-1}$	$R^{2*}(\text{N})$	X_F	β	R^{2*}	X_{DR}	$-K_{\text{DR}} \times 10^9$	R^{2*}
PAA-B	0.33	11.2	0.947(11)	1.14	0.23	0.935(11)	0.60	2.93	0.973(9)
PAA-B-FA	0.65	4.6	0.982(11)	3.08	0.29	0.953(11)	1.23	3.37	0.979(7)
Z	0.07	7.6	0.916(8)	0.26	0.25	0.949(8)	0.11	2.82	0.961(5)
PAA-Z	0.21	23.4	0.929(11)	0.54	0.18	0.863(11)	0.39	2.64	0.926(8)
PAA-Z-FA	0.60	3.2	0.972(11)	3.12	0.31	0.940(11)	1.22	3.89	0.964(7)
YZ	0.74	6.2	0.860(11)	7.25	0.37	0.723(11)	1.47	3.06	0.914(6)
PAA-YZ	0.89	2.5	0.977(10)	6.01	0.36	0.951(10)	1.83	4.12	0.975(7)
PAA-YZ-FA	1.18	6.3	0.998(11)	5.75	0.28	0.915(11)	4.25	4.42	0.968(7)

*İstatistiksel olarak anlamlı korelasyon ($p < 0.05$)

Q-C_d izotermelerinden de görüldüğü gibi, izotermelerin tümü Giles sınıflandırmasına göre L veya H tipe uymaktadır. Bu durum adsorbanların Th⁴⁺ için yüksek ilgisinin olduğunu göstermektedir. İzotermeler ilgilenilen adsorpsiyon modellerine uyumundan bulunan regresyon katsayılarına uygulanan t-testi, izotermelerin her üç modelle de uyumlu olduğunu göstermiştir (p<0.05). Z ve YZ ile ilgili bileşimler için bulunan Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasite değerlerinin kıyaslanması, bu minerallerin PAA ile kompozit olarak kullanıldıklarında adsorpsiyon kapasitelerinin anlamlı bir şekilde arttığını göstermiştir. Bu artışın, kompozitlerin FA ile modifiye şekilde kullanılmaları durumunda daha da fazla olduğunu kanıtlamıştır.

Adsorpsiyon istemliliğinin bir ölçüsü olan K_L değeri tüm adsorbanlar için oldukça yüksek değere sahip olup, PAA-Z ve Z için bulunan değerlerin kıyaslanmasından PAA-Z'ye ait artışın oldukça çarpıcı olduğu, PAA-B ve PAA-Z için bu yapılar FA katılmasıyla azalırken bu durumun PAA-YZ için tersine olduğu görülmüştür.

Freundlich ve DR modellerinden bulunan adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili parametrelerin (X_F ve X_{DR}) X_F'in YZ ve bileşenleri için bulunan değerleri dışında X_L ile oldukça uyumlu olduğunu göstermiştir. YZ ve bileşenleri ile ilgili sapma bu mineralin (saf veya kompozit halde) yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması ve izotermelerinin H-tipte olup daha çok Langmuir modeline uyması ile açıklanmıştır. Adsorban yüzey heterojenliğinin ölçüsü β değerleri beklenildiği gibi 0 < β < 1 aralığında bulunmuştur; daha küçük β değeri daha homojen adsorban yüzeyini tanımlamaktadır.

Adsorbanların Th⁴⁺ adsorpsiyonu için verimliliğinin bir ölçüsü olan boyutsuzluk analizi değerleri (R_L) farklı bazı derişimler için hesaplanmış ve Çizelge 3.15'de sunulmuştur.

Çizelge 3.15: Her bir adsorban için farklı derişimlere göre hesaplanan boyutsuzluk analiz (R_L) değerleri

Adsorban	Co/ppm					
	25	100	500	1000	1500	2000
PAA-B	0.45	0.17	0.04	0.02	0.01	0.01
PAA-B-FA	0.67	0.33	0.09	0.05	0.03	0.02
Z	0.55	0.23	0.06	0.03	0.02	0.02
PAA-Z	0.28	0.09	0.02	0.01	0.01	0.01
PAA-Z-FA	0.74	0.42	0.12	0.07	0.05	0.04
YZ	0.60	0.27	0.07	0.04	0.02	0.02
PAA-YZ	0.79	0.49	0.16	0.09	0.06	0.05
PAA-YZ-FA	0.59	0.27	0.07	0.04	0.02	0.02

Bulunan değerlerin tümü $0 < R_L < 1$ aralığında olup, tüm adsorbanların daha küçük R_L daha verimli adsorban olmak üzere Th^{4+} adsorpsiyonu için elverişli/verimli nitelikte olduğunu göstermiştir.

Başlangıçta 10 ve 100 ppm Th^{4+} içeren 1 L çözeltiden Th^{4+} 'yi %50, %90 ve %95 oranda geri kazanmak için gerekli adsorban kütleleri, adsorbanların Th^{4+} adsorpsiyonu için ekonomikliğini kıyaslamak amacıyla hesaplanmış ve Çizelge 3.16'da sunulmuştur.

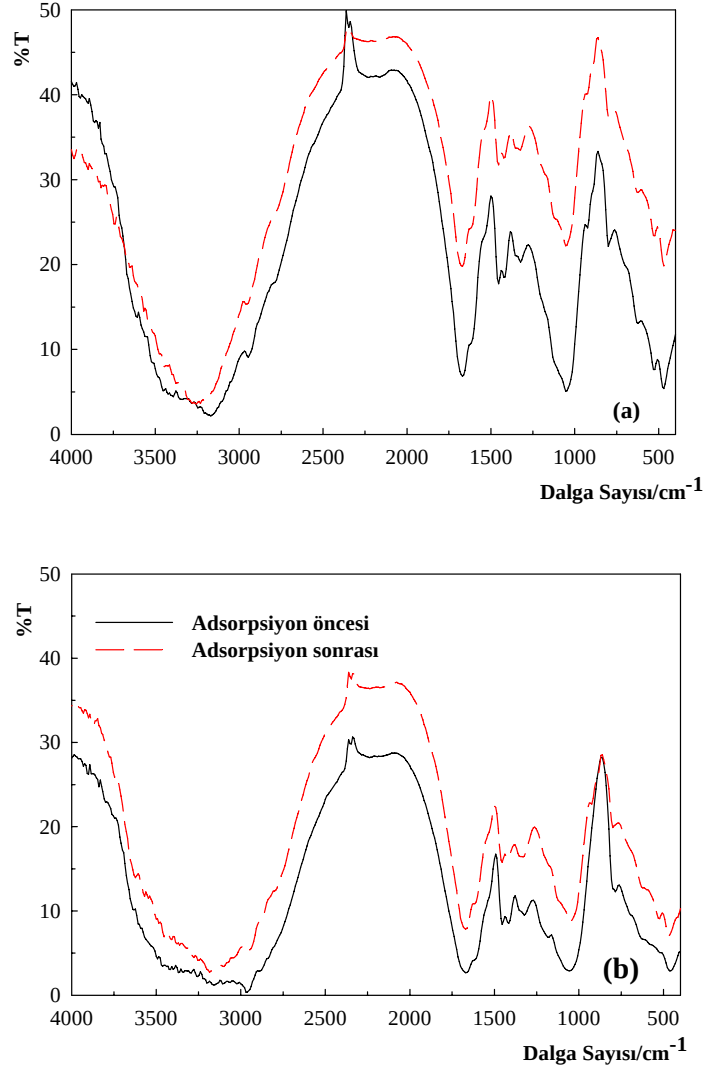
Çizelge 3.16: 10 ve 100 ppm Th^{4+} içeren çözeltilerden %50, %90 ve %95 Th kazanımı için gerekli adsorban miktarları

Adsorban	(W/V)/ g L ⁻¹					
	10 ppm			100 ppm		
	%50	%90	%95	%50	%90	%95
PAA-B*	1.0	7.6	15.7	2.8	10.8	19.1
PAA-B-FA*	1.1	9.2	19.2	2.0	10.8	20.8
Z	2.2	17.5	36.3	5.0	22.4	41.5
PAA-Z*	0.9	6.0	12.2	3.7	11.0	17.4
PAA-Z-FA*	1.6	14.1	29.5	2.6	15.8	31.3
YZ	0.2	2.0	4.2	0.5	2.5	4.7
PAA-YZ*	1.5	12.5	26.3	2.1	13.7	27.6
PAA-YZ-FA*	0.5	3.7	7.7	0.9	4.6	8.7

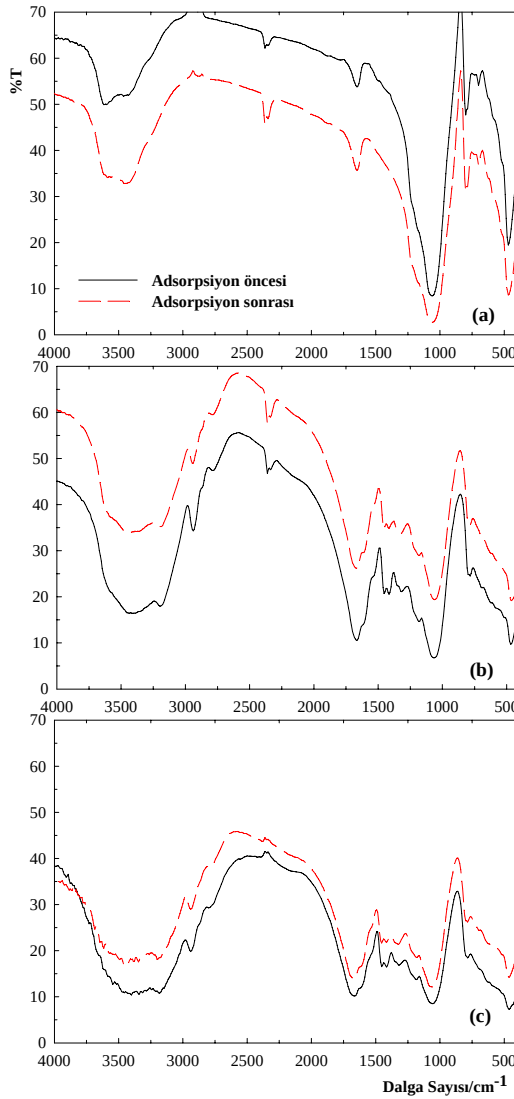
*Kompozitler 1/3 oranda saf B, Z veya YZ içermektedir.

Çizelge 3.16'dan da görüldüğü gibi geri kazanım için gerekli kompozit kütleleri özellikle Z için anlamlı bir şekilde avantaj sağlamaktadır. B, Z veya YZ'nin adsorban olarak kompozit bileşiminde kullanılma amacı önceki bölümlerde de değinildiği gibi, hem bu minerallerin etkin adsorpsiyon yüzeyini artırmak hem de adsorban olarak kullanım pratikliğini artırmaktır. Bu amaca ulaşıldığı ile ilgili kanıt çizelgede görülmektedir; saf minerallerle yaklaşık eş kütlelerdeki kompozit miktarlarının %50 geri kazanım için yeterli olduğu bulunmuştur. Bölüm 3.3.5'de de tartışıldığı gibi %50 geri kazanım için gerekli bu miktarlar, kompozitlerin tekrar kullanılabilirlik özelliği nedeniyle rejenere edilerek tekrar kullanılabilir.

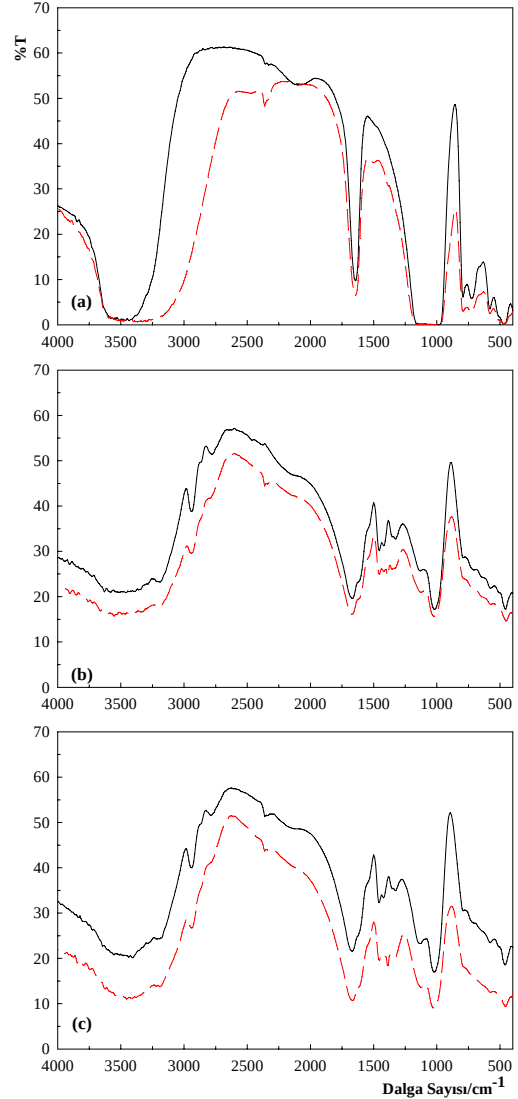
Adsorpsiyonun gerçekleşmesine ek kanıt olarak, adsorbanların saf ve 1000 ppm Th^{4+} içeren çözeltilerden Th adsorplamış hallerindeki FT-IR spektrumları alınmış ve Şekil 3.25-27'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.25: Adsorbanların saf Th⁴⁺ adsorplanmış hallerinin FT-IR spektrumları [(a)PAA-B ve (b)PAA-B-FA]



Şekil 3.26 Adsorbanların saf Th^{4+} adsorplanmış hallerinin FT-IR spektrumları [(a)Z, (b)PAA-Z ve (c)PAA-Z-FA]



Şekil 3.27 Adsorbanların saf Th^{4+} adsorplanmış hallerinin FT-IR spektrumları [(a)YZ, (b)PAA-YZ ve (c)PAA-YZ-FA]

Tüm FT-IR spektrumlarında ortak olarak görülen pik deformasyonları veya pik şiddetlerindeki değişimler Th adsorpsiyonu ile ilgili kanıtlar olarak değerlendirilmiştir. B ve Z kompozitlerinde azalış, YZ kompozitinde ise artış olarak gözlenen pik şiddetlerindeki değişim kompozitlerin bileşimindeki minerallerin doğasından kaynaklanmaktadır.

Son olarak, araştırma konusu adsorbanların Langmuir denkliğinden bulunan adsorpsiyon kapasiteleri, aynı parametre için farklı araştırmaların sonuçları ile Çizelge 3.17’de karşılaştırılmıştır.

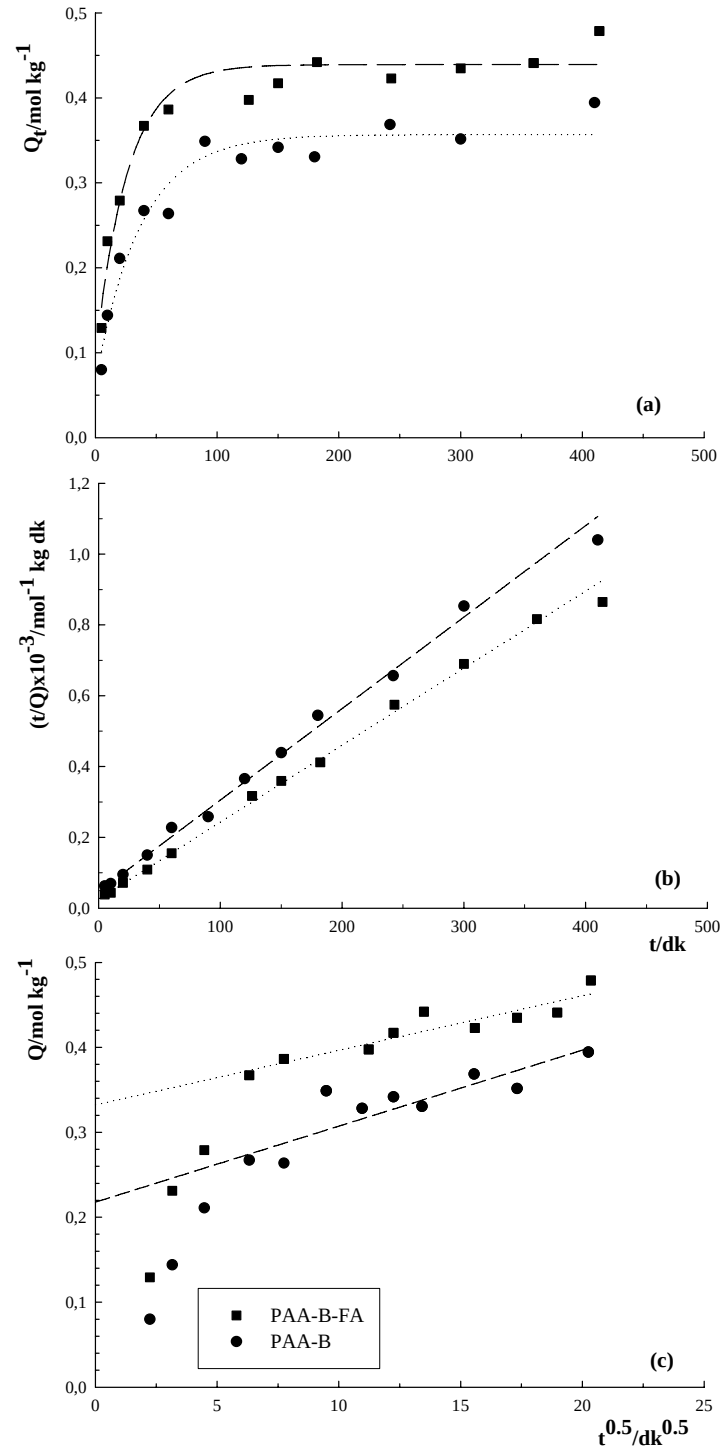
Çizelge 3.17: Bu araştırma kapsamında yer alan adsorbanların Th^{4+} adsorpsiyon kapasiteleri ile önceki çalışmalardan derlenen farklı adsobanlara ait kapasitelerin kıyaslanması

Adsorban	X_L (mol kg^{-1})	Kaynakça
PAA-B, PAA-B-FA	0.33; 0.65	Bu çalışma
Z, PAA-Z, PAA-Z-FA	0.07; 0.21; 0.60	"
YZ, PAA-YZ, PAA-YZ-FA	0.74; 0.89; 1.18	"
Poliakrilonitril-sentetik ve doğal zeolit kompozitleri	1.61; 1.52	[Akyıl ve Eral, 2005]
Aktif karbon, doğal ve sentetik zeolit	1.18; 0.85; 2.82	[Metaxas ve Ark., 2003]
Myrica rubra ve tannin tutturulmuş kollojen fiberlerler	0.32; 0.08	[Liao ve Ark., 2004]
Titanyum fosfat	0.35	[Maheria ve Ark., 2006]
Çitosan (Ch) and PAA-Ch kompozit	0.39; 1.53	[Akkaya ve Ulusoy, 2008]
Apatit (Apt), PAA-Apt	0.41; 1.27	[Ulusoy ve Akkaya, 2009]
Atapulgit	0.06	[Chen ve Gao, 2009]
Karbon nanotüpler	0.06	[Chen ve Ark., 2007]
TBP emdirilmiş-ticari sorbent (ticari Egy-Sorb)	0.24	[Raouf ve El-Kamash,2006]
Mesolite	0.05	[Sharma ve Tomar, 2008]
Oksalik ve süksinik asitle damgalı (imprinting) kayısı çekirdeği kabuğu	0.04; 0.04	[Someda ve Scheha, 2008]
Saf, Hüyük asit ve fulvik asit bağlı TiO_2	0.22; 0.23; 0.23	[Tan ve Ark., 2007]
Al-pillared (duvarlı) rektorit	0.13	[Yu ve Ark., 2008]
MX-80 bentonit (Subatech lab.'dan sağlanmış)	0.28	[Zhao ve Ark., 2008]
TDA emdirilmiş Amberlite XAD-4 reçine	0.06	[Metwally, 2006]
8 Farklı bakteriyel biyosorbent	0.16-0.33	
Saccharomyces cerevisiae maya	0.27	
Penicillium Chrysogenum	0.65	[Nakajima ve Tsuruta,2004]

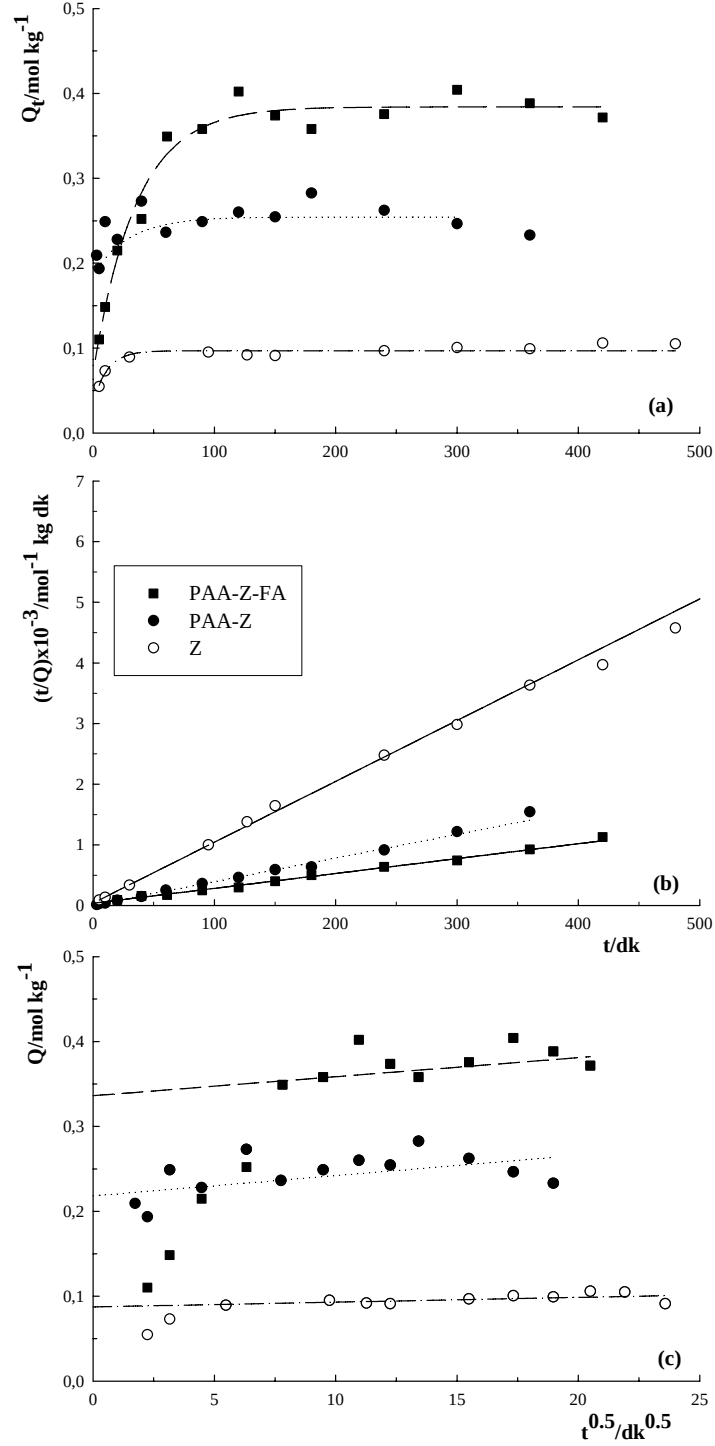
Çizelgeden de görüldüğü gibi, bu çalışmanın konusu olan kompozit adsorbanlar için bulunan kapasite değerleri diğer çalışmalarda yer alan çoğu adsorbanlardan oldukça yüksektir. Bölüm 3.3.3 ve bölüm 3.3.5'de de tartışıldığı gibi tekrar kullanılabilirlik ve kinetik özellikler, çalışılan bu kompozitleri kullanım pratikliği ve ekonomikliği nedeniyle oldukça üstün nitelikli kılmaktadır.

3.3.3. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi (Kinetik)

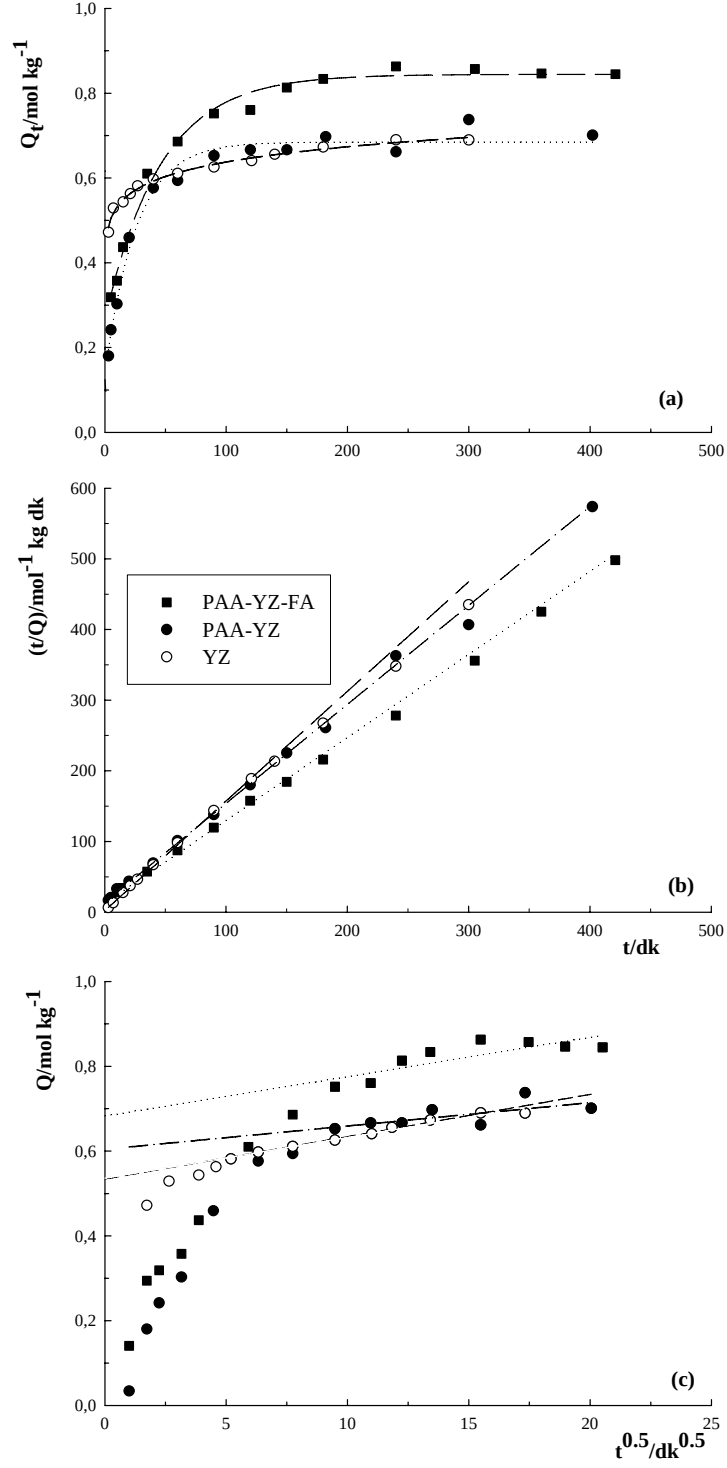
PAA-B, PAA-B-FA, Z, PAA-Z, PAA-Z-FA, YZ, PAA-YZ, PAA-YZ-FA'e Th^{4+} adsorpsiyonunun sabit sıcaklıkta (298 K) ve sabit derişimde ($4.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) zamanla değişiminin araştırılmasından elde edilen veriler Ek 9-11'de verilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak çizilen sözde birinci derece ' Q_t-t ', sözde ikinci derece ' t/Q_t-t ' ve parçacık içine difüzyon ' $Q_t-t^{0.5}$ ' grafikleri ve bunların ilgili kinetik modellere uyumu ise Şekil 3.28-30'da gösterilmiştir. Çizelge 3.18, deneysel verilerin sözde birinci derece, sözde ikinci derece [Ho ve McKay, 1999] ve Weber-Morris (1963) modellerine uyumundan türetilen parametreleri içermektedir.



Şekil 3.28: PAA-B ve PAA-B-FA'ye Th^{4+} adsorpsiyonunun (a) sözde birinci derece (Q_t -t), (b) sözde ikinci derece (t/Q_t -t) kinetik ifadelerine ve (c) parçacık içine difüzyon modeline (Q - $t^{0.5}$) uyumu



Şekil 3.29: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun (a) sözde birinci derece (Q_t - t), (b) sözde ikinci derece (t/Q_t - t) kinetik ifadelerine ve (c) parçacık içine difüzyon modeline (Q - $t^{0.5}$) uyumu



Şekil 3.30: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'ya Th^{4+} adsorpsiyonunun (a) sözde birinci derece (Q_t - t), (b) sözde ikinci derece (t/Q_t - t) kinetik ifadelerine ve (c) parçacık içine difüzyon modeline (Q - $t^{0.5}$) uyumu

Çizelge 3. 18 : PAA-B, PAA-B-FA, Z, PAA-Z, PAA-Z-FA, YZ, PAA-YZ, PAA-YZ-FA'e Th^{4+} adsorpsiyonunun sözde birinci ve sözde ikinci derece kinetik, ve parçacık içerisine difüzyon (Weber-Morris) hız modellerine uyumundan türetilen parametreler

Adsorbanlar	Sözde Birinci Derece					Sözde İkinci Derece						Parçacık İçerisine Difüzyon	
	$^1k \times 10^2$	^2Q_k	^2Q_d	$^3t_{1/2}$	R^2 (N)	^1k	^2Q_k	^2Q_d	$^4H \times 10^2$	$^3t_{1/2}$	R^2 (N)	$^5k_i \times 10^3$	R^2 (N)
PAA-B	3.8	0.44	0.35	18	0.948 (11)	0.14	0.39	0.35	2.2	18	0.994 (11)	6.4	0.874 (7)
PAA-B-FA	2.7	0.36	0.42	26	0.947 (11)	0.19	0.46	0.42	3.9	12	0.996 (11)	8.9	0.781 (8)
Z	8.3	0.10	0.10	8	0.880 (12)	2.52	0.10	0.10	2.5	4	0.997 (12)	0.6	0.344* (10)
PAA-Z	0.1	0.25	0.25	670	0.555* (13)	4.52	0.26	0.25	29.7	1	0.994 (13)	2.4	0.308* (11)
PAA-Z-FA	2.8	0.38	0.38	24	0.970 (13)	0.16	0.41	0.38	2.7	15	0.990 (13)	2.2	0.614 (9)
YZ	147	0.62	0.64	0.5	0.366* (13)	1.18	0.64	0.64	49.1	1	0.996 (13)	9.6	0.978 (9)
PAA-YZ	3.9	0.68	0.66	18	0.984 (14)	0.14	0.71	0.66	7.2	10	0.994 (14)	10.0	0.757 (7)
PAA-YZ-FA	2.2	0.84	0.82	32	0.991 (15)	0.11	0.85	0.82	8.1	10	0.990 (15)	9.3	0.693 (8)

$^1 \text{mol}^{-1} \text{kg dk}^{-1}$, $^2 \text{mol kg}^{-1}$, $^3 \text{dk}$, $^4 \text{mol kg}^{-1} \text{dk}^{-1}$, $^5 \text{mol kg}^{-1} \text{dk}^{0.5}$,

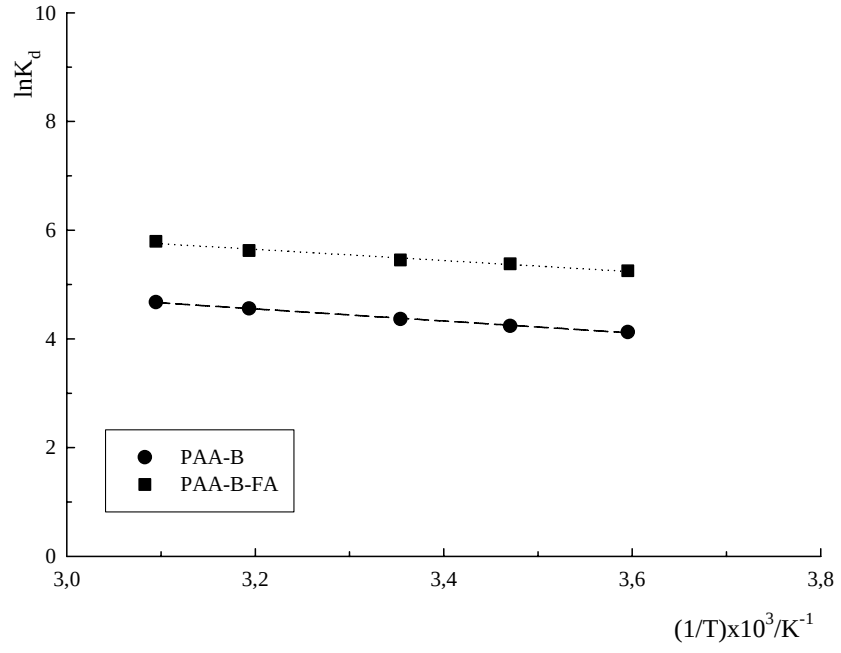
* İstatistiksel olarak anlamsız regresyon, $p > 0.05$.

Çizelgede verilen regresyon katsayıları (R^2) incelendiğinde, sözde ikinci dereceden kinetikle ilgili değerlerin tümünün istatistiksel olarak anlamlı ($p < 0.05$) $R^2 > 0.990$ olup, adsorpsiyon kinetiğinin sözde birinci dereceden çok ikinci derece modele uyduğu görülür. Bu uyum deneysel olarak ulaşılan Q_d ile modelden hesaplanan Q_k değerlerinin yaklaşık aynı değeri veriyor olması ile de sabittir. Sözde ikinci derece kinetik modelden türetilen adsorpsiyon başlangıç hızları (H) ve bunlardan hesaplanan yarılanma süreleri ($t_{1/2}$), adsorpsiyonun tüm adsorbanlar için hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Beş yarılanma süresi sonrasında çözeltide başlangıçtaki miktarın %1'i kalacağı düşünülürse, bunun için gerekli en uzun süre PAA-B için olup 90 dk olacaktır. PAA-Z için bulunan $t_{1/2}$ değerinin saf YZ için bulunanla aynı değerde olması çarpıcı bir sonuçtur. Bu sonuç, doğal zeolit kullanımının ekonomik önemini vurgulamaktadır.

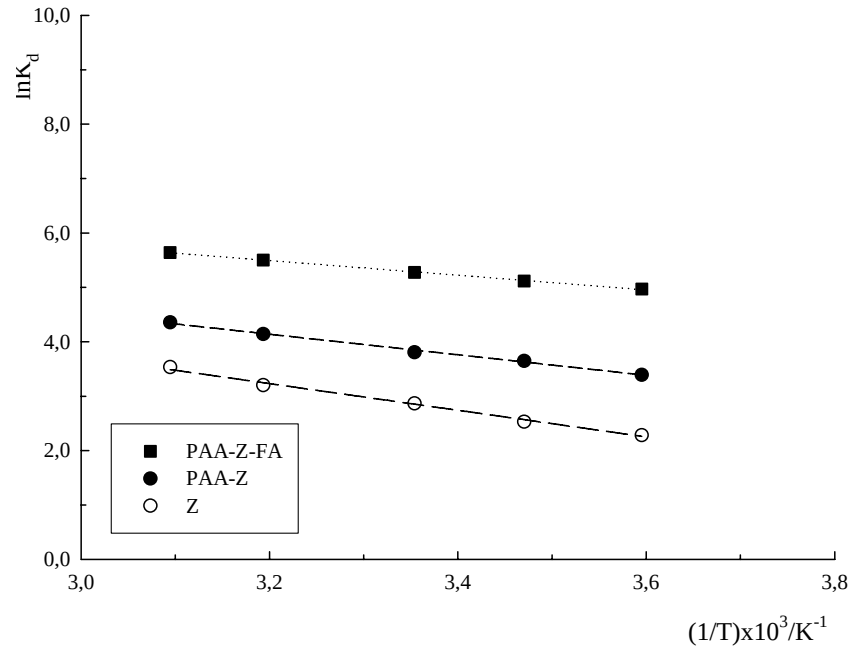
Weber-Morris modelinden hesaplanan parçacık içerisine difüzyon hızları tüm adsorbanlar için oldukça küçük değerlerde bulunmuştur. İkinci derece hız denklemine mükemmel uyum ve Weber-Morris modelinden iki doğrusal bileşen elde edilmesi (birincisi adsorban yüzeyine hızlı taşınım, ikincisi ise parçacık içine taşınım ile ilgili) adsorpsiyonun derişime bağlı, kimyasal olduğunu ve hız belirleyen basamağın iyon değişimi/kompleks oluşumu olduğunu göstermiştir [Smiciklas ve ark., 2006].

3.3.4. Asorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimi (Termodinamik)

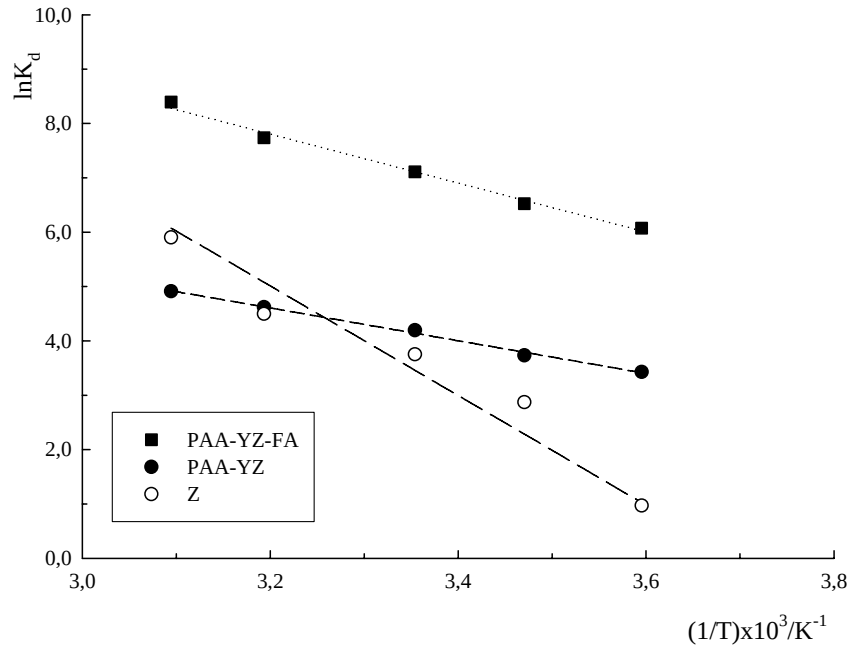
PAA-B, PAA-B-FA, Z, PAA-Z, PAA-Z-FA, YZ, PAA-YZ, PAA-YZ-FA'ya Th^{4+} (4.3×10^{-3} mol L^{-1} sabit derişimde) adsorpsiyonunun, sıcaklıkla değişimi araştırmasından türetilen denge derişimleri ve bunlar için hesaplanan Q değerleri Ek 12-14'de verilmiştir. Şekil 3.31-33, bulunan verilerden çizilen vantHoff ' $\ln K_d - 1/T$ ' grafiklerini göstermektedir. Deneysel verilerin vantHoff denklemine uyumundan hesaplanan ΔH , ΔS ve ΔG değerleri ile uyum katsayıları Çizelge 3.19'da sunulmuştur. Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir parametre olan ve DR modelinden türetilen E_{DR} değerleri de tartışmaya uygunluğu açısından aynı çizelgede yer almıştır.



Şekil 3.31: PAA-B ve PAA-B-FA'te Th^{4+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu



Şekil 3.32: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'te Th^{4+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu



Şekil 3.33: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA’te Th^{4+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu

Çizelge 3.19. PAA-B, PAA-B-FA, Z, PAA-Z, PAA-Z-FA, YZ, PAA-YZ, PAA-YZ-FA’e Th^{4+} adsorpsiyonu ile ilgili VantHoff ve DR denklıklarinden türetilen termodinamik parametreler

Adsorban	VantHoff				DR	
	¹ $\Delta H/$	² $\Delta S/$	¹ $\Delta G/$	R^{2*}	¹ $E/$	R^{2*}
PAA-B	9.2	67	10.8	0.996	13.1	0.973
PAA-B-FA	8.5	74	13.6	0.978	12.2	0.979
Z	20.4	92	7.1	0.995	13.3	0.961
PAA-Z	15.7	85	9.5	0.996	13.8	0.926
PAA-Z-FA	11.2	82	13.1	0.999	11.3	0.964
YZ	83.8	310	8.6	0.964	18.1	0.914
PAA-YZ	25.1	118	10.2	0.995	11.0	0.975
PAA-YZ-FA	37.4	185	17.6	0.992	10.6	0.968

¹ kJ mol^{-1} ,

² $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$,

*N=5

Çizelgedeki entalpi değişim değerleri bu araştırma için adsorpsiyonu ısı alan, $\Delta H > 0$ (endotermik) süreç olarak tanımlamaktadır. Bir katı faza adsorpsiyonun termodinamik açıdan ısı salan bir süreç olması beklenirken bunun tersinin gözlenmesi şöyle açıklanabilir: Th^{4+} iyonları sulu çözeltide ısı salan (egzotermik) bir süreçle hidratize olurlar. Hidratize iyonların adsorpsiyon sürecinde katı faza katılımı ise bunların ısı almayı gerektiren dehidratasyonuyla mümkündür. İyonların katı faza adsorpsiyonu sürecinde

açığa çıkması beklenen ısı iyonların dehidratasyon enerjisinden küçüktür ve bunun sonucu olarak da adsorpsiyon endotermik bir süreç olarak gözlemlenmiştir. İdeal adsorpsiyon modeli, gazların katı faza adsorplanması sonucu gaz moleküllerinin katı fazdaki durumunun gaz faza göre daha düzenli bir yapıya (gaz→katı) geçişi ve yukarıda açıklanan hidratasyon gibi dönüşümlerden bağımsız olması nedeniyle genellikle egzotermik bir süreci tanımlar. Th^{4+} iyonunun incelenen materyallere adsorpsiyonunun artan sıcaklıkla artması, bu adsorpsiyonun entalpi kontrollü bir süreç olduğunu göstergesidir [Atun ve ark., 1998; Şimşek, 2007]. Kompozit ve modifiye yapılara Th^{4+} adsorpsiyonu için gerekli ısı, saf minerallerden daha düşüktür. Bu durum kompozit yapısındaki PAA'nın adsorpsiyon sürecine katalizör etkisini göstermektedir. Nitekim, adsorpsiyon sürecinin beklenildiği gibi kendiliğinden olduğunu gösteren serbest entalpi (ΔG) değerlerindeki değişim de adsorpsiyonun kompozit yapılara daha istemli bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Bulunan entropi değerleri $\Delta S_{YZ, \text{PAA-YZ}} > \Delta S_{Z, \text{PAA-Z}} > \Delta S_{\text{PAA-B}}$ sıralamasında bulunmuştur. Bu durum adsorpsiyon entalpi değerlerine paralel olarak, büyük entalpi gerektiren büyük entropi değişimine neden olmaktadır. Entropi değişimi de entalpide olduğu gibi beklenen dışında pozitif değerli, $\Delta S > 0$ olarak bulunmuştur. İdeal gaz adsorpsiyonunda gaz moleküllerinin katı faz yüzeyinde daha düzenli bir yapıya geçişi nedenli entropi değişimi negatif ($\Delta S < 0$) değerlidir. Şimşek (2007) $\Delta S > 0$ bulgusunu; iyonların katı fazda daha düzenli bir yapıya geçiyor olmasına rağmen, bir bütün olarak adsorpsiyon süreci sonucu katı-çözelti ara yüzeyindeki entropi değişimi olarak açıklamıştır. Örneğin altılı koordinasyonda hidratize olan bir iyonun adsorpsiyon sürecinde dehidratize olması, buradaki 6 mol H_2O 'nun daha düzensiz çözelti fazına katılması ile sonuçlanır.

DR modelinden türetilen serbest enerji (E_{DR}) değerleri 10.6-18.1 kJ mol⁻¹ aralığında bulunmuştur. $E_{\text{DR}} = 8$ kJ mol⁻¹ değeri, bir adsorpsiyon olayının fiziksel veya kimyasal nitelikte olmasını ayırmayı sağlayan eşik değer olarak tanımlanmaktadır; $E_{\text{DR}} < 8$ kJ mol⁻¹ ise süreç fiziksel ve $E_{\text{DR}} \geq 8$ kJ mol⁻¹ ise kimyasaldır [Krishna ve ark., 2000 ve Cestari ve ark., 2006]. Bulunan sonuçlar, bu yaklaşıma göre değerlendirildiğinde, Th^{4+} adsorpsiyonunun serbest enerji açısından da tüm adsorbanlar için kimyasal olduğunu göstermektedir.

3.3.5. Tekrar Kullanılabilirlik (Rejenerasyon)

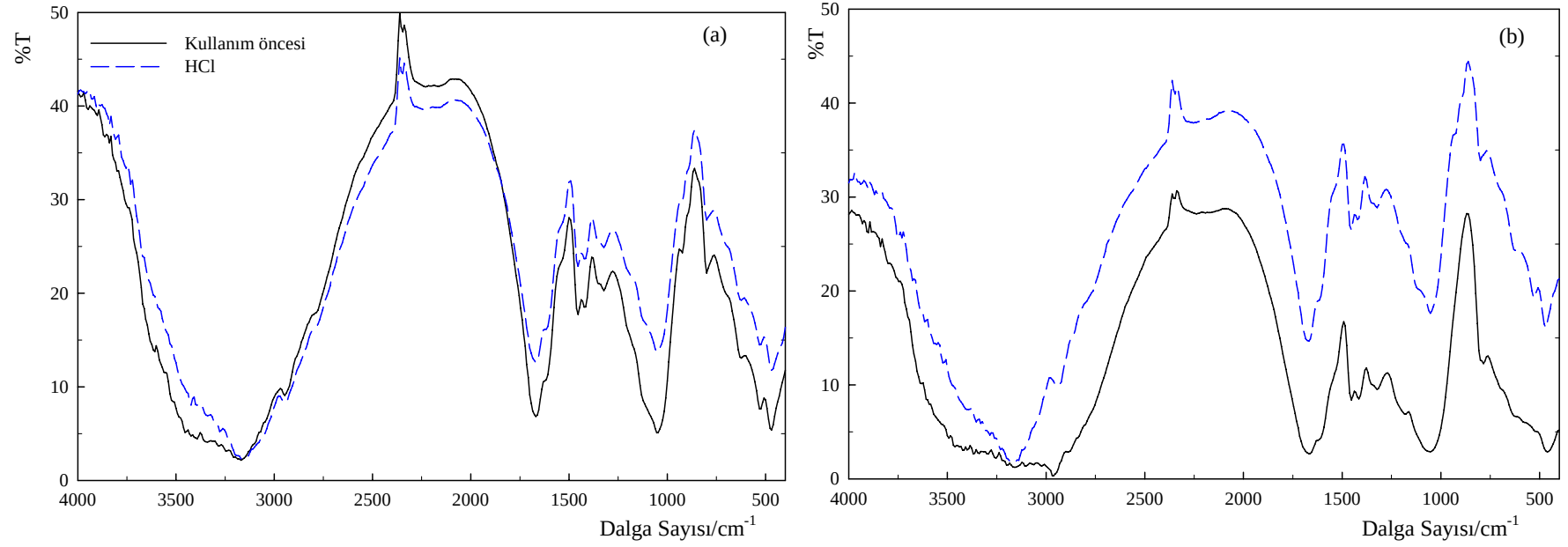
4.3×10^{-3} mol L⁻¹ Th⁴⁺ çözeltisinden adsorplanan Th'un PAA-B, PAA-B-FA, PAA-Z ve PAA-Z-FA için 1 mol L⁻¹ HCl, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA için ise pH=3 ve 2 mol L⁻¹ NaNO₃ çözeltileri ile geri kazanıldığı tekrar kullanılabilirlik özellikleri ile ilgili sonuçlar Çizelge 3.20'de sunulmuştur. Şekil 3.34-36 adsorbanların 5 kullanım sonrasında alınan FT-IR spektrumları ile kullanım öncesi spektrumlarını karşılaştırmaktadır.

Saf B, Z ve YZ mineralleri ile çalışmanın pratik kullanım sınırlaması nedeniyle, bu minerallerin tekrar kullanılabilirlik araştırması yapılamamıştır.

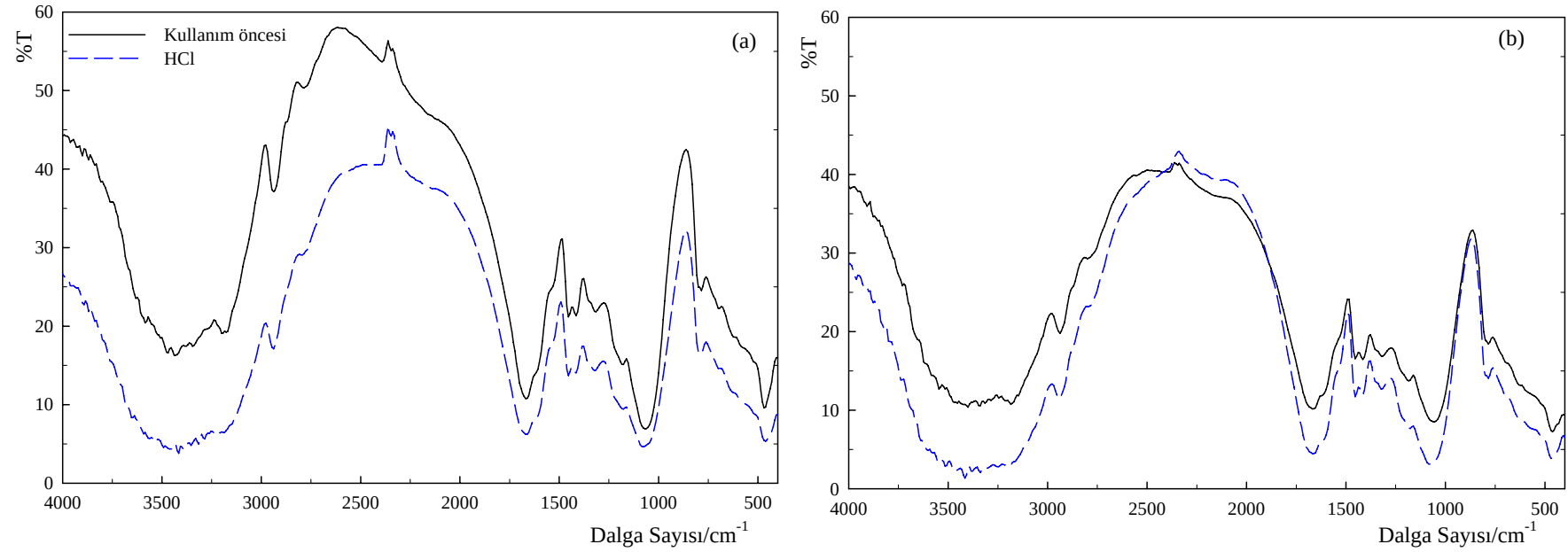
Çizelge 3.20: $4.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Th}^{4+}$ çözeltisinden adsorplanan Th'un PAA-B, PAA-B-FA, PAA-Z ve PAA-Z-FA için $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA için ise $\text{pH}=3$ ve $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ çözeltileri ile geri kazanıldığı tekrar kullanılabilirlik özellikleri ile ilgili sonuçlar

Kullanım No	PAA-B	PAA-B-FA	PAA-Z	PAA-Z-FA	PAA-YZ	PAA-YZ-FA		
Eluent →	$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$				$2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	$\text{pH}=3$	$2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	$\text{pH}=3$
1	22 (100)*	48 (100)	26 (100)	40 (100)	38 (100)	36 (100)	77 (100)	73 (100)
2	20 (91)	42 (88)	22 (85)	30 (75)	33 (87)	24 (67)	43 (56)	32 (44)
3	21 (95)	35 (73)	19 (73)	29 (72)	29 (76)	22 (61)	37 (48)	27 (37)
4	20 (91)	34 (71)	24 (92)	26 (65)	26 (68)	19 (53)	37 (48)	24 (33)
5	22 (100)	31 (65)	22 (85)	25 (62)	23 (60)	16 (44)	35 (46)	20 (27)
Ort±SH	21±1 (95±5)	38±7(74±8)	23±3 (87±10)	20±6 (68±5)	30±6 (73±12)	23±8 (56±10)	46±18 (50±4)	35±21 (35±7)

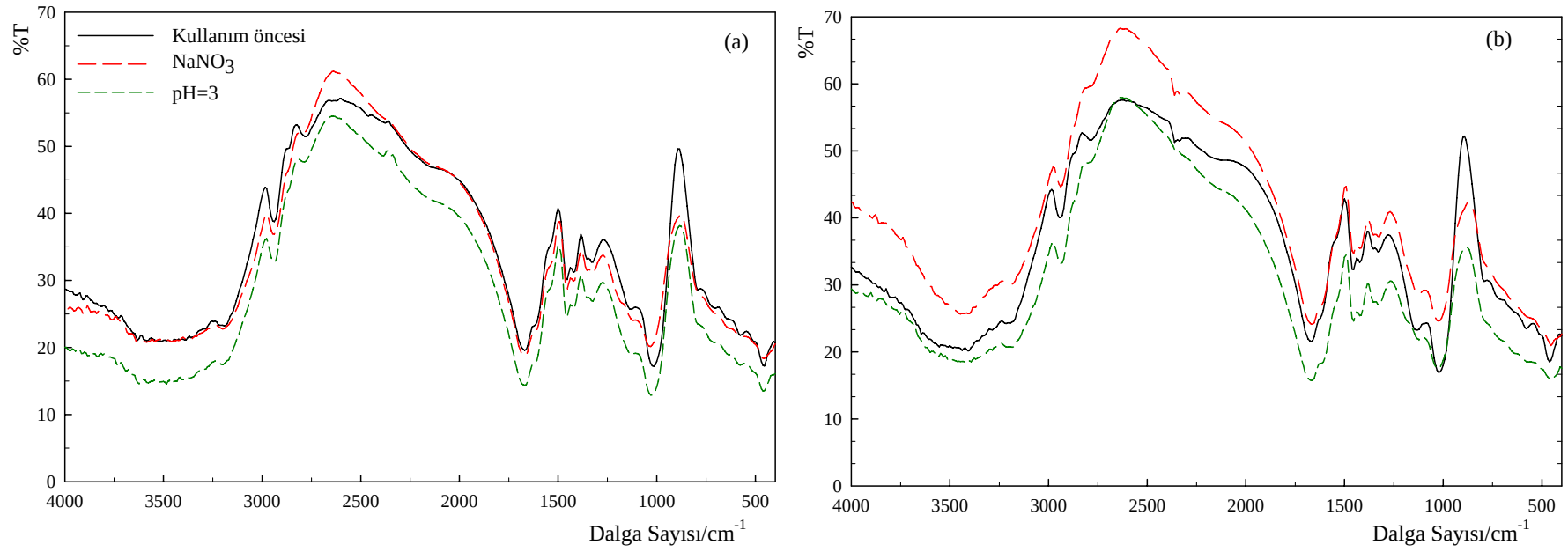
* İlk kullanımdaki adsorpsiyonun %100 kabul edildiği duruma göre bağlı miktarlar



Şekil 3.34: (a) PAA-B ve (b) PAA-B-FA'nın kullanım öncesi ve Th adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirlik için 1 mol L⁻¹ HCl çözeltisi ile 5 kez rejenere edilmesi sonucu alınan FT-IR spektrumları



Şekil 3.35: (a) PAA-Z ve (b) PAA-Z-FA'nın kullanım öncesi ve Th adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirlik için 1 mol L⁻¹ HCl çözeltisi ile 5 kez rejenere edilmesi sonucu alınan FT-IR spektrumları



Şekil 3.36: (a) PAA-YZ ve (b) PAA-YZ-FA'nın kullanım öncesi ve Th adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirlik için pH=3 ve 2 mol L⁻¹ NaNO₃ çözeltisi ile 5 kez rejenere edilmesi sonucu alınan FT-IR spektrumları

Çizelge 3.20 incelendiğinde, adsorbanların FA modifiye yapılarının adsorpladığı miktarların artan kullanım sayısı ile birlikte anlamlı bir şekilde azaldığı görülür. Adsorplanan miktarlar, doğal B ve Z içeren yapılar için sabit kalırken, YZ kompoziti için de azalmaktadır. Bu azalışlar; FA modifiye yapılar için ya minerale fiziksel olarak adsorplanmış miktarın yıkamalarla birlikte uzaklaşması ya da kimyasal adsorplanmış FA'nın güçlü asidik ortamda hidrolize uğraması, YZ kompoziti için ise "YZ'nin mineral olarak düşük kimyasal dayanıklılığa sahip olması nedenlidir" şeklinde yorumlanmıştır. FA ile ilgili durum başlı başına ayrı bir araştırma konusudur. FA ile ilgili gözlenen bu özellik nedeniyle de FA modifiye kompozitler doğal örneklerden elde edilen özütlerden adsorpsiyon ve ilgili araştırmalarına dahil edilmemiştir. YZ ile ilgili durum ise bu mineral yapısının yalnızca asidik çözeltilere değil, örneğin kaynakçalarda rejenerasyon için önerilen NaNO_3 çözeltilerine de [Kim ve Keane, 2002] dayanıksız olduğunu göstermiş olup, sentetik ve ekonomik olmayan YZ yerine doğal zeolit kullanımının önemini vurgulamaktadır.

Karşılaştırmalı FT-IR spektrumlarında gözlenen ortak özellik, yapıların karakteristik piklerinin değişmeksizin görülmesidir. 1 mol L^{-1} HCl'nin rejenerasyon çözeltisi olarak kullanıldığı PAA-B ve PAA-Z yapıları ile ilgili spektrumlarda görülen pik şiddetlerindeki anlamlı değişim, bu yapıların asit aktivasyonunun sonucu olarak değerlendirilmiştir. PAA-YZ yapıları ile ilgili spektrumlar ise $\text{pH}=3$ çözeltisinin de yapı yüzeyinde asit aktivasyonuna neden olduğu, ancak NaNO_3 çözeltisinin belirgin bir etkisini gösteren delil sunmadığı şeklinde yorumlanmıştır. Bu durum önceki paragrafta tartışılan; FA ve YZ içeren kompozitlerin yapısal değişim sonucu adsorpsiyon özelliğinin azalmasını desteklememektedir. Bu çelişkili gibi görünen durum; FA için yapısal karakterizasyon konulu bölümde de tartışıldığı gibi yapıların çok eser miktarda FA içermesi nedeniyle spektrumda belirgin bir şekilde gözlenemeyişi olarak değerlendirilmiştir. YZ ile ilgili çelişki ise YZ'deki aktif uçların rejenerasyon sürecinde hidroliz gibi kimyasal değişimlere uğrama veya mineral kristal örgüsündeki iç intra/inter etkileşimler sonucu aktif özelliğini yitirmesi şeklinde yorumlanmıştır.

3.3.6. Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisi

Ek 15-17'de verilen $0.01\text{-}0.25 \text{ mol L}^{-1}$ aralığında sekiz derişimde CaCl_2 içeren çözelti ortamlarından adsorplanan Th^{4+} miktarlarından türetilen, ortalama Q değerleri ve bunların standart sapmaları ile 'Q- CaCl_2 ' arasındaki korelasyonlardan elde edilen korelasyon katsayıları Çizelge 3.21'de sunulmuştur. Çizelge, istatistiksel değerlendirme

amaçlı olarak, CaCl_2 bulunmayan ortamdan (Th'nin sudaki çözeltisi) adsorplanan miktarlarını da içermektedir.

Çizelge 3.21: Adsorpsiyona iyonik şiddet etkisi

Adsorban	¹ $Q/\text{mol kg}^{-1}$	² $Q_{\text{ort}} \pm \text{SS}/\text{mol kg}^{-1}$	³ R^2
PAA-B	0.33	$0.22 \pm 0.05^{**}$	0.595^*
PAA-B-FA	0.57	$0.46 \pm 0.04^{**}$	0.533^*
Z	0.06	0.04 ± 0.02	0.033
PAA-Z	0.24	0.26 ± 0.03	0.122
PAA-Z-FA	0.51	$0.40 \pm 0.04^{**}$	0.176
YZ	0.43	0.43 ± 0.003	0.422
PAA-YZ	0.70	0.67 ± 0.09	0.276
PAA-YZ-FA	1.00	$0.71 \pm 0.07^{**}$	0.454

¹ Th'nin sudaki çözeltisinden adsorplanan miktar, ² $0.01\text{-}0.25 \text{ mol L}^{-1}$ aralığında 8 derişimde (N=8) CaCl_2 içeren çözelti ortamlarından adsorplanan Th^{4+} miktarlarından türetilen ortalama ve standart sapması, ³ 'Q- $[\text{CaCl}_2]$ ' ilişkisi için korelasyon katsayısı, *istatistiksel olarak anlamlı korelasyon ($p < 0.05$), ***Q-($Q_{\text{ort}} \pm \text{SS}$)' arasındaki fark anlamlı ($p < 0.05$)

Çizelgede verilen korelasyon katsayıları ve CaCl_2 içeren ortamlar için bulunan ortalamalar ($Q_{\text{ort}} \pm \text{SS}$) ile saf Th^{4+} çözeltisi için bulunan Q değerleri arasındaki farkın anlamlılığı için uygulanan t-testleri sonucunda şu sonuçlara ulaşılmıştır. PAA-B, PAA-B-FA, PAA-Z-FA ve PAA-YZ-FA yapıları için CaCl_2 derişimine bağlı iyonik şiddet artışı adsorpsiyonu anlamlı bir şekilde azaltırken ($p < 0.05$), diğer adsorbanlar için etkilememektedir. Bu, PAA-YZ-FA dışında tüm adsorbanlar için her iki testin de ortak sonucudur. Anlamlı fark oluşturan yapıların PAA-B dışında FA içeriyor olması, FA'nın Ca'ya olan ilgisi ile açıklanmıştır; nitekim fitik asit bitki fizyolojisinde önemli bir bileşik olup +2 ve +3 değerlikli metal iyonlarına olan yüksek ilgisi ile bilinmektedir [Jackson ve Ark., 1983, Raboy ve Ark., 1984, Raboy ve Dickinson, 1987, Tsao ve Ark., 1997]. PAA-B için bulunan anlamlı fark ise B'nin minerolojik yapısına özel olarak birbirleriyle yaklaşık aynı iyonik yarıçapa sahip ($\approx 100 \text{ nm}$) her iki iyonu da duyduğu adsorpsiyon ilgisi olarak değerlendirilmiştir; Ca^{2+} , Th^{4+} iyonuna rakip yarışmacı iyonudur.

3.3.7. Adsorbanların Th^{4+} Seçiciliği

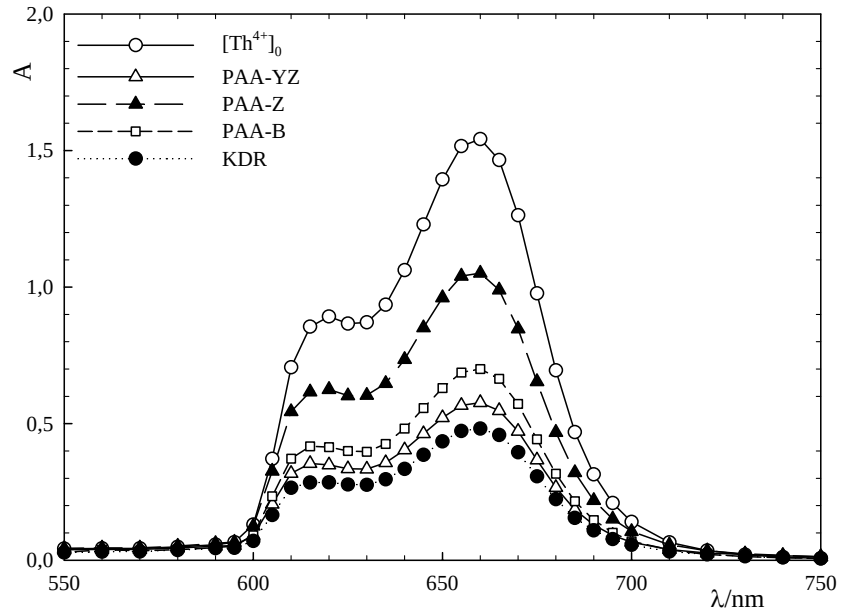
Khan ve Khan (2001) Th^{4+} 'un, kendi derişiminin 40 katı derişimde 16 element iyonunun her biri yanında $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ ortamında, Arsenazo-III (Az) kompleksleştirici kullanarak ölçülebileceğini belirtmişlerdir. Bu kaynakça esas alınarak, önerilen elementlerden periyodik grup temsilcisi olarak seçilen Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonlarına Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Tb^{3+} de eklenmiş, ilgili araştırmada

belirtilen derişim ilişkisi içinde çalışılan adsorbanların Th^{4+} adsorplama özelliğı (seçicilik) Çizelge 3.22’de sunulmuştur. Çizelge, $1.08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (250 ppm) Th^{4+} çözeltisinden ve bu derişimde Th beraberinde $4.3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ M}^{z+}$ olması durumundaki adsorpsiyon değerlerini Q ve % olarak içermektedir. Çalışılan derişim ilişkisinde olmak üzere Th yanında Mn^{2+} varlığında, adsorbanlara Th adsorpsiyonu sonrası denge çözeltilerinde kalan Th^{4+} iyonlarının Az ile oluşturduğu kompleks için alınan GB örnek spektrumları Şekil 3.37’de sunulmuştur.

Çizelge 3.22: $1.08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (250 ppm) Th^{4+} çözeltisinden ve bu derişimdeki Th yanında $4.3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ M}^{z+}$ varlığında Th adsorpsiyonu

	<u>KDR</u>		<u>PAA-B</u>		<u>PAA-Z</u>		<u>PAA-YZ</u>	
	<u>*Q</u>	<u>%Ads</u>	<u>Q</u>	<u>%Ads</u>	<u>Q</u>	<u>%Ads</u>	<u>Q</u>	<u>%Ads</u>
Th^{4+}	0.10	90	0.22	69	0.16	49	0.29	91
$\text{Th}^{4+} + \text{Al}^{3+}$	0.09	82	0.14	43	0.26	79	0.18	55
$\text{Th}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$	0.10	94	0.15	46	0.29	91	0.29	89
$\text{Th}^{4+} + \text{Zn}^{2+}$	0.10	92	0.15	46	0.10	30	0.29	90
$\text{Th}^{4+} + \text{Cr}^{3+}$	0.10	89	0.05	16	0.03	11	0.21	65
$\text{Th}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$	0.07	68	0.17	54	0.11	34	0.18	57
$\text{Th}^{4+} + \text{Fe}^{3+}$	0.10	89	0.18	57	0.19	58	0.20	61
$\text{Th}^{4+} + \text{Ni}^{2+}$	0.11	98	0.31	97	0.29	91	0.29	91
$\text{Th}^{4+} + \text{Co}^{2+}$	0.10	95	0.18	57	0.30	92	0.29	89
$\text{Th}^{4+} + \text{Pb}^{2+}$	-**	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Th}^{4+} + \text{UO}_2^{2+}$	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Th}^{4+} + \text{Tb}^{3+}$	-	-	-	-	-	-	-	-

* mol kg^{-1} , ** Th^{4+} , İlgilenilen derişim ilişkisi içerisinde, örtüşme nedenli olarak Az yöntemiyle ölçülememiştir.



Şekil 3.37: 1.08×10^{-3} mol L⁻¹ (250 ppm) Th⁴⁺ ve yanında 4.3×10^{-2} mol L⁻¹ Mn²⁺ varlığında, adsorbanlara Th adsorpsiyonu sonrası denge çözeltilerindeki Th-Az-III kompleksinin GB spektrumu [Saf Th⁴⁺ başlangıç çözeltisine (C₀) ait 660 nm'deki pik maksimumu tüm çözeltiler için sabit yerde gözlenmiştir]

Bulunan adsorplanma miktarları (Q) incelendiğinde bu araştırmanın ilgisini oluşturan tüm adsorbanların, Cr³⁺ varlığında PAA-B ve PAA-Z'ye adsorpsiyonu dışında KDR'den daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Özellikle Ticari KDR (BioRad) olmak üzere sentetik YZ'nin de yüksek ekonomik maliyet gerektirdiği düşünüldüğünde, hem PAA-Z (özellikle) hem de PAA-B'nin KDR ve YZ'ye alternatif adsorbanlar olacağı düşünülmüştür.

Tüm 2 ve 3 değerlikli katyonlar için uygun bir spektrofotometrik ölçüm yöntemi olan PAR ile kompleksleştirme, bu çalışmada da Th⁴⁺'ya eşlik eden iyonların adsorbe olup olmadığını bulmak için uygulanmış ve sonuç olarak, adsorplanma varsa bile ölçüm limitlerinin altında kaldığı görülmüştür. Bu sonuç radyoaktif ¹⁶⁰Tb ile etiketli Tb³⁺ ve UO₂²⁺ çözeltilerindeki iyon miktarlarının gama spektrometrik ölçülmesi ile de teyit edilmiştir. Th için bulunan sonuçlar ile yarışmacı iyonlar için bulunan sonuçlar birlikte değerlendirilmesinden; ilgilenilen derişim ilişkisi içinde yarışmacı iyon varlığının adsorbanlara Th⁴⁺ adsorpsiyonunu engellemediği, olasılıkla bu iyonu tercih ettiği kanısına varılmıştır.

Seçicilik araştırması, Pb²⁺, Tb³⁺ ve UO₂²⁺ derişimlerinin Th⁴⁺ ile eş derişimde (1.08×10^{-3} mol L⁻¹) seçildiği koşullarda; PAA-B, PAA-Z ve PAA-YZ için radyoaktif

^{212}Pb ve ^{160}Tb izotoplarının izleyici olarak kullanılarak tekrarlanmış ve bulunan adsorpsiyon sonuçları Çizelge 3.23’de Th için, eşlik eden yarışmacı iyonlar için ise Çizelge 3.24’de verilmiştir. UO_2^{2+} , PAR’ın kompleksleştirici olarak kullanıldığı spektrofotometrik yöntemle ölçülmüştür.

Çizelge 3.23: $1.08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (250 ppm) Th^{4+} çözeltisinden ve bu derişimdeki Th yanında eş molar Pb^{2+} , Tb^{3+} ve UO_2^{2+} varlığında Th adsorpsiyonu

	KDR		PAA-B		PAA-Z		PAA-YZ	
	*Q	%Ads	Q	%Ads	Q	%Ads	Q	%Ads
Th^{4+}	0.10	90	0.22	69	0.16	49	0.29	91
$\text{Th}^{4+} + \text{Pb}^{2+}$	0.09	88	0.29	90	0.11	33	0.24	76
$\text{Th}^{4+} + \text{Tb}^{3+}$	0.09	87	0.27	84	0.10	32	0.25	77
$\text{Th}^{4+} + \text{UO}_2^{2+}$	0.10	92	0.25	77	0.18	17	0.24	75

*mol kg^{-1}

Çizelge 3.24: $1.08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (250 ppm) Th^{4+} ile eş molar Pb^{2+} ve Tb^{3+} varlığında Pb^{2+} ve Tb^{3+} adsorpsiyonu

	KDR		PAA-B		PAA-Z		PAA-YZ	
	*Q	%Ads	Q	%Ads	Q	%Ads	Q	%Ads
Pb^{2+}	0.10	90	-	-	-	-	0.06	20
Tb^{3+}	0.10	90	-	-	-	-	0.15	47
UO_2^{2+}	0.10	90	0.13	45	0.10	35	0.16	56

*mol kg^{-1}

Çizelgelerde verilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, tüm kompozitlerin Th için ilgilenilen derişimdeki adsorpsiyon kapasitesinin KDR’den yüksek olduğu ve yukarıda verilen diğer iyonlar için bulunan değerlerle paralellik taşıdığı görülür. KDR ve PAA-YZ’nin Pb ve Tb iyonlarını da adsorplama özelliği taşıdığı halde PAA-B ve PAA-Z’nin Th için seçici davranıyor olması çarpıcı bir sonuç olarak değerlendirilmiştir. UO_2^{2+} ’ye olan ilgi ise bu iyonun da Th^{4+} gibi güçlü bir Lewis asidi olarak, ilgilenilen adsorban yüzeylerindeki bazik gruplarla güçlü kompleks oluşturma eğilimi ile açıklanmıştır.

3.4. Doğal Örneklerden Th⁴⁺ Adsorpsiyonu

3.4.1. Kayaç ve Kömür Örneklerinin Th içeriklerinin γ Spektrometrik Ölçülmesi

Kayaç, küllendirilmiş kömür ve uçucu kül örneklerinin Th ve U içerikleri gama spektrometrik yöntemle saptanmıştır. Bunun için Th ve U ile sürekli dengedeki izotoplardan gama spektrometrik ölçüm için uygun olan izotop ve bunların gama enerjileri seçilerek değerlendirilmiştir. Th ve U miktarları, seçilmiş izotopların karakteristik gama enerjilerindeki sayımların Th ve U içeriği bilinen IAEA standartlarına (Kayaç için 16800 ppm Th ve 445 ppm U içerikli S-16 ve kömür külleri için 91.4 ppm Th ve 16.5 ppm U içerikli IAEA-312) ait sayımlara oranından yararlanarak hesaplanmıştır. Bulunan değerler Th için Çizelge 3.25’de, U için ise Çizelge 3.26’da sunulmuştur. Çizelgeler küllendirme sonucu elde edilen zenginleştirme faktörü [$KZF = (\text{Kömür kütlesi})/(\text{Kül Kütlesi})$] ve bu faktörden yararlanarak hesaplanan orijinal kömür ve uçucu kül örneklerindeki Th ve U içeriklerini de kapsamaktadır.

Çizelgeden de görüldüğü gibi Kuluncak Floritinden alınan örnek yüksek oranda Th ve U (yaklaşık %45 Th ve %1.1 U) içermektedir. Bu durum, 16800 ppm Th ve 445 ppm U içeren S-16 standardı ve Kuluncak floritine ait aktivitelerin kıyaslandığı 2 farklı detektörden alınan spektrumlarından da açıkça görülmektedir (Şekil 3.38 a ve b).

Çizelge 3.25: Kayaç ve küllendirilmiş kömür örneklerin HPGe dedektörün kullanıldığı gama spektrometrik yöntemle bulunan Th içerikleri

İzotop (γ -E) keV	¹ Kayaç±SS/%	² Kömür Küllü Örnekler (ppm)			
		K1	UK1	K2	K3
Pb-212 (238)	37.7±0.2				
Ac-228 (338)	39.2±0.3	35.4±2.0	34.9±0.6	113.1±1.5	43.2±2.5
Tl-208 (511)	48.9±0.6	17.6±3.8	38.2±1.1	91.6±2.8	8.6±4.9
Tl-208 (583)	45.1±0.3	16.4±1.2	17.3±0.3	37.8±0.9	15.8±1.5
Bi-212 (727)	52.6±0.8	31.3±3.6	32.0±0.9	100.8±2.7	43.2±4.9
Ac-228 (911)	50.3±0.5	18.6±1.8	18.6±0.5	55.7±1.2	15.4±2.4
Ort±SS*	45.6±6.1	24.1±8.7	28.2±9.6	79.8±31.7	25.2±16.6
³ KZF		2.1	1.1	2.8	4.8
³ Orijinal örnek		11.5	25.5	28.5	5.3

¹. Her bir izotop için sonuç, NaI(Tl) ve HPGe detektörden alınan sayımlardan S-16 standardı referans alındığında elde edilen sonuçların ortalaması olup, SS değerleri sayım istatistikleri esas alınarak hesaplanmıştır.

². Her bir izotop için sonuç, HPGe detektörde her biri 24 saatlik 5 kez (N=5) alınan sayımlardan IAEA-312 standardı referans alındığında elde edilen sonuçların ortalaması olup, SS değerleri sayım istatistikleri esas alınarak hesaplanmıştır. Pb-212 piki örneklerin U içeriği ve bu seriye ait gama ışımaları ile örtüşme nedeni ile değerlendirilmemiştir. Bu durum kayaç örneklerin yüksek oranda Th içermesi nedeni ile ihmal edilecek düzeydedir.

³. Küllendirme sonucu bulunan zenginleştirme faktörü (KZF) ve bu faktör kullanılarak hesaplanan orijinal örneklerdeki Th derişimleri

* Kömür ve uçucu küllerinde N=5, kayaçta N=6

Kömür ve uçucu küllerin küllendirme sonrası Th içerikleri kıyaslandığında, Kangal Termik Santralında enerji üretimi amaçlı kullanılan kömür (K1) ve buna ait uçucu külün (UK-1) yaklaşık aynı derişimde Th içerdikleri görölür ($p<0.05$). Bu sonuç, ölçüm yönteminin doğruluğunu kanıtlar niteliktedir. Divriği-Durmuşlar (K-2) ve Divriği-Selimoğlu (K-3) yataklarına ait kömür örnekleri ile ilgili sonuçlar ise organik içeriği yüksek K-3 örneğinin ($KZF=4.8$) düşük düzeyde Th, buna karşın daha az organik içeren K-2 ($KZF=2.8$) örneğinin oldukça yüksek düzeyde Th içerdüğünü göstermiştir. Aynı yöreye ait ancak farklı yataklardan alınan örnekler için bulunan bu sonuçlar kömür yataklarına komşu kayaçlar ve/veya kömürün organik içeriği ile açıklanabilir. Th içeriğinin kömür bileşimi ve yan kayaçları ile ilgili değişimi, jeokimyasal oluşum ve taşınma süreçleri ile ilgili olup bu tez kapsamının dışındadır.

Çizelge 3.26: Kayaç ve küllendirilmiş kömür örneklerin HPGe dedektörün kullanıldığı gama spektrometrik yöntemle bulunan U içerikleri

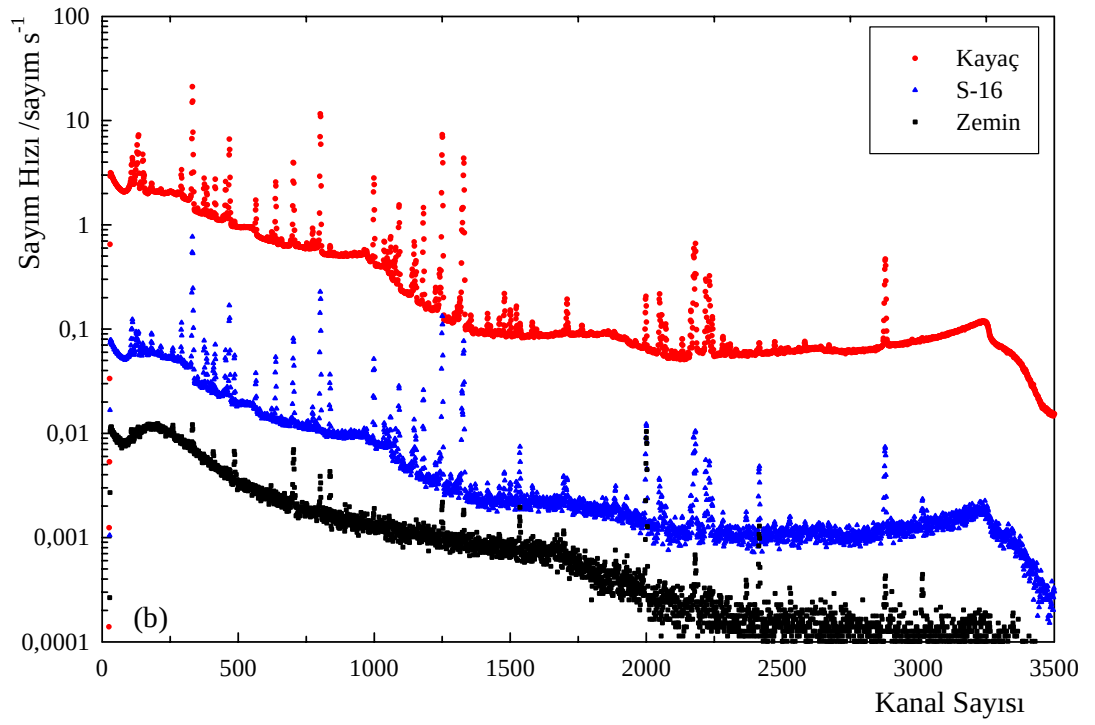
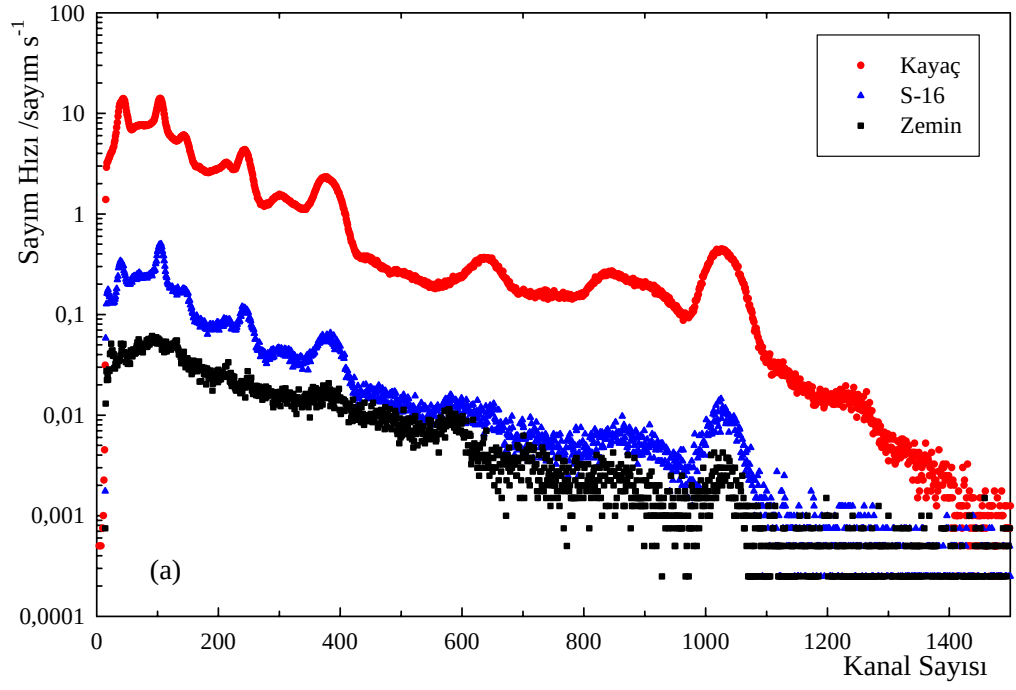
İzotop (γ -E)		² Kömür Külü Örnekler (ppm)			
keV	Kayaç±SS/ppm	K1	UK1	K2	K3
¹ Ra-226 (186)	9854±539				
² U-235 (93)	11432±475				
² Pa-214 (294)		21.9±0.4	35.2±0.2	128.2±0.9	43.6±0.5
Pb-214 (352)		25.0±0.3	39.0±0.2	140.6±0.7	51.4±0.4
Bi-214 (609)		24.2±0.4	39.2±0.3	142.9±0.9	49.0±0.5
Bi-214 (934)		21.2±1.8	33.5±1.1	121.2±3.8	36.9±2.6
Pa-234m (1001)		18.7±1.9	26.0±1.0	78.9±2.9	39.2±2.9
Bi-214 (1120)		25.2±1.0	39.2±0.7	142.2±2.4	45.2±1.4
Bi-214 (1238)		18.7±1.5	32.8±1.0	116.8±3.3	35.5±2.3
Bi-214 (1378)		19.6±1.5	30.3±0.9	111.8±3.1	37.2±2.2
Bi-214 (1730)		21.3±1.9	30.0±1.2	108.7±4.0	39.8±2.9
Bi-214 (1764)		24.4±1.1	39.6±0.8	145.6±2.9	45.4±1.7
Bi-214 (2204)		16.6±1.9	29.2±1.1	111.2±4.1	34.4±2.8
Ort±SS	10643±359	21.5±2.9	34.0±4.8	126.9±14.8	41.6±5.7
³ KZF		2.1	1.1	2.8	4.8
Orijinal örnek		10.2	30.9	45.3	8.7

¹NaI(Tl) (Ra-226 piki) ve HPGe dedektörden (U-235) alınan sayımlardan S-16 standardı referans alınarak elde edilen sonuçların ortalaması, SS değerleri sayım istatistikleri esas alınarak hesaplanmıştır.

². HPGe dedektörde her biri 24 saatlik 5 kez alınan sayımlardan IAEA-312 standardı referans alındığında elde edilen sonuçların ortalaması, SS değerleri pik sayım istatistikleri esas alınarak hesaplanmıştır.

³. Küllendirme sonucu bulunan zenginleştirme faktörü (KZF) ve bu faktör kullanılarak hesaplanan orijinal örneklerdeki U derişimleri

* Kömür ve uçucu küllerinde N=11, kayaçta N=2



Şekil 3.38: Kayaç ve S-16 standardının (a) NaI(Tl) dedektörle (b) HPGe dedektörlü gama sayım sisteminden elde edilen spektrumlar

Uranyum çizelgesinde verilen kömür ve uçucu küllerin küllendirme sonrası U içerikleri kıyaslandığında, Kangal Termik Santralında kullanılan kömür (K1) ve buna ait uçucu külün (UK-1) yaklaşık aynı derişimde U içerdikleri görölür. Divriği-Durmuşlar (K-2) ve Divriği-Selimoğlu (K-3) yataklarına ait kömür örnekleri ile ilgili sonuçlar ise organik içeriği yüksek K-3 örneğinin (KZF=4.8) düşük düzeyde U, buna karşın daha az organik içeren K-2 (KZF=2.8) örneğinin oldukça yüksek düzeyde U içerdüğünü göstermiştir. Th için de gözlenen bu benzer içerik farklılıklarının, yukarıda da açıklandığı gibi kömür oluşumu süreci ve yan kayaçları ile ilgili olduğu düşünülmüştür.

Genel bir değerlendirme amaçlı olarak, bu araştırmanın konusu kömürler ve uçucu kül için bulunan sonuçlar, kaynakçalarda verilen sonuçlar ile Çizelge 3.27’de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.27’den de görüldüğü gibi bu çalışmadan bulunan Th ve U derişim aralıkları diğer Türkiye kömürleri için bulunan aralıklarla benzerlik göstermektedir. Sivas yöresi örnekleri için Karayığit ve Ark., (2000 ve 2001) ve Karayığit ve Gayer (2001) tarafından Th değerlerinin bu çalışmadan bulunan değerlerden anlamlı bir şekilde farklı (U değerlerindeki uyumun tersine) oluşu dikkat çekicidir. Bu farklılığın nedeninin ilgilenilen kömür/kül örneklerinin doğal bileşim (yan kayaç-cevher jeokimyasal ilişkileri, örnekleme yer ve yöresi vb.) çeşitliliği ve/veya analiz yöntemi kökenli farklılıklar ile ilişkili olabileceği düşünülmüştür.

Çizelge 3.27: Bu araştırma kapsamında yer alan kömür örneklerinin Th ve U içerikleri ile önceki çalışmalardan derlenen içeriklerin karşılaştırılması

<u>Adsorban</u>	<u>Th/ppm</u>	<u>U/ppm</u>	<u>Kaynakça</u>
Kangal Termik Santrali kömür ve uçucu kül	12 ve 26	10 ve 31	
Divriği- Selimoğlu ve Durmuşlar Kömürleri	5 ve 29	9 ve 45	Bu çalışma
Sivas / Kangal ve Kalburçayırı linyitleri	0.4-12 1.9-5.3	5.5-131 28-55	[Karayığit ve Ark., 2001]
10 farklı termik santral kömürü (Türkiye geneli)	1.3-49	5.9-82	
Kangal Termik Santrali (Kömür)	1.3	25	[Karayığit ve Ark., 2000]
Çayırhan Termik Santrali uçucu külü	1.1-18	1.7-17	
Kangal Termik Santrali uçucu külü	0.7-1.6	9.8-82	[Karayığit, Gayer, 2001]
Yatağan ve Milas enerji santralleri (liniyit)	3-16	4-25	
Uçucu kül	10-31	21-43	[Ayçık ve Ercan, 1997]
Ege linyitleri ve elektrik santralleri			
Linyit örnekleri	3-18	4-24	
Uçucu küller	21-35	21-39	[Ayçık ve Ercan, 1998]
12 farklı Türk linyiti	1-9	1-12	[Varinlioğlu ve Ark., 1998]
İlgın ve Çayırhan linyitleri	1.4-18 ve 3-7	31-60 ve 2-6	[Karayığit ve Ark., 1999]
Güneybatı Anadolu kömürleri	2-16	18-39	[Querol ve Ark., 1999]
Ankara-Çayırhan kömür ve uçucu kül	8.4 ve 18.0	7.5 ve 17.0	[Karayığit ve Ark., 2001]
Soma Elektrik Santrali uçucu külleri	9.9-18.5	37-149	[Vassilev ve Ark., 2005]
143 Türk kömürü	-	0.32-140	[Palmer ve Ark., 2004]
Dünya kömürleri	0.5-10	0.5-10	[Swaine, 1990]

3.4.2. ADR Kullanarak Th Ayırma

Kayaçtan asitle özütlenen çözeltinin Th içeriği, bu çözelti ve bir Th tuzundan $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4]$ hazırlanan, Th içeriği bilinen bir çözelti (doğal olarak Th ile dengedeki izotopları da içeriyor olan) aktivitelerinin gama spektrometrik değerlendirilmesi sonucu bulunabilir. Th içeriği bilinen özütten ADR ile Th ayırma ile ilgili Bölüm 2.1.8'de açıklanan yöntem 3 adımdan oluşmaktadır.

1. Th ayırması yapılacak örneğin $8 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ içindeki çözeltisinin ADR kolondan geçirilmesi; Kolondan geçen bu yükleme çözeltisi atığı, Th ile sürekli dengedeki element izotoplarını tutunmadan kalan kısmını içerebilir, ancak Th saflaştırmada %100 verim için Th içermemelidir. Bu durum spektrofotometrik ve gama spektrometrik olarak teyit edilmelidir. Çözeltide kalan denge izotoplarının aktivitesi çözelti Th içermiyorsa zamanla azalarak bitmelidir.
2. Kolonda kalan Th dışı türlerin kolondan geçirilen $8 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ile alınması; bu çözelti de denge izotoplarından içerebilir, ancak Th içermemelidir. Bu durum da, hem spektrofotometrik ve hem de gama spektrometrik olarak teyit edilmelidir. Çözeltide kalan denge izotoplarının aktivitesi çözelti Th içermiyorsa zamanla azalarak bitmelidir.
3. Kolonda tutunan Th'nin $6 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ ile saf olarak kazanılması; çözeltide ölçülen Th miktarı, örnekteki Th miktarı ile aynı olmalıdır. Çözeltinin gama spektrometrik ölçümleri başlangıçta izotoplarla ilgili aktivite göstermemeli, ancak zamanla Th ile sürekli dengeye ulaşıldığını kanıtlamalıdır.

Bu araştırma kapsamında gerçekleştirilen, yukarıdaki işlemler ve değerlendirmelerini içeren sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

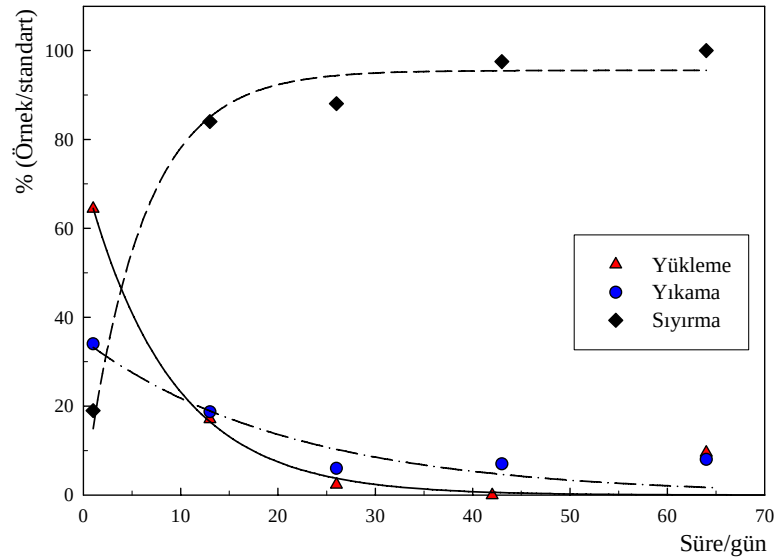
Çizelge 3.28, yukarda verilen 3 adımın her birinden elde edilen çözeltilerin gama spektrometrik değerlendirmelerini içermektedir; sunulan veriler ilgilenilen denge izotoplarına ait aktivitelerin kolona yüklenen özüt çözeltiye ait aktivitelere göre % oranını göstermektedir. Toplam %100 olmalıdır.

Çizelge 3.28: ADR yönteminin uygulamasından elde edilen çözeltilerde Th ile sürekli dengedeki izotopların % dağılımı

İzotop	8 mol L ⁻¹ HNO ₃	8 mol L ⁻¹ HNO ₃	6 mol L ⁻¹ HCl	TOPLAM
Pb-212	64	31	2	96
Ac-228	66	29	0	95
Tl-208	66	35	0	101
Tl-208	65	37	4	106
Bi-212	66	37	3	106
Ac-228	65	30	1	96
Tl-208	62	27	1	90
Ort±SS (N=7)	65.0±1.5	32.3±4.0	1.5±1.5	98.6±6.0

Çizelgeden de görüldüğü gibi yükleme çözeltisindeki izotoplar %65 oranda kolonda tutunmadan geçmekte iken, kolonda tutunanlar yıkama çözeltisi ile geri alınmaktadır. Kolondan Th alınan sıyırma çözeltisindeki aktivite ihmal edilecek kadar küçük olup, izotopların toplam geri kazanımı yaklaşık %100'dür.

Yükleme, yıkama ve sıyırma çözeltilerindeki aktivite 60 günlük izlenmesinden elde edilen aktivite değişimlerinin kolona yüklenen özüt çözeltiye ait aktivitelere göre % oranı olarak Şekil 3.39'da gösterilmiştir.



Şekil 3.39: Yükleme (kolondan geçirilen çözelti), yıkama (kolonda tutunan diğer türlerin uzaklaştırılması için 8 mol L⁻¹ HNO₃ ile yıkama çözeltisi) ve sıyırma (kolondan Th'nin alındığı 6 mol L⁻¹ HCl çözeltisi) çözeltilerine ait aktivite 60 günlük izlenmesinden elde edilen aktivite değişimlerinin kolona yüklenen özüt çözeltiye ait aktivitelere göre % oranı olarak zamanla değişimi

Beklenildiği ve Şekil 3.39'dan da açıkça görüldüğü gibi, Th'nin kolonda kalması nedenli olarak Th içermeyen ancak Th ile sürekli dengedeki radyoaktif türleri içeren

yükleme ve yıkama çözeltilerindeki aktiviteler zaman içerisinde biterken, Th'nin kolondan alındığı sıyırma çözeltisindeki Th serisi radyoaktif türlerin aktiviteleri sıfırdan başlayıp zaman içerisinde artarak Th ile dengeye gelmektedir. Şekil ADR ile Th ayırma yönteminin doğruluğunu kanıtlamaktadır: Nitekim kayaç özütü çözeltisinden hazırlanan seyreltik özüt çözeltisinin gama spektrometrik ölçülen Th içeriği, ADR ile saflaştırıldıktan sonra Az yöntemiyle spektrofotometrik saptanan miktarla doğrulanmış; Çizelge 3.29'da görülen, özüt çözeltisinin gama-spektrometrik yöntemle ölçülen Th derişimleri ortalaması (2290.9 ± 80.4 ppm) ile spektrofotometrik yöntemle bulunan Th derişimleri ortalaması (2317.2 ± 307.2) arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunamamıştır ($p < 0.05$).

Çizelge 3.29: Kayaç özütünün sentetik olarak hazırlanan ve 2500 ppm Th içeren bir çözelti referansına göre gama (HPGe) ve UV-GB spektrometrik yöntemle ölçülen Th derişimleri

Denge izotopları	[Th]/ppm $\pm$ SS	**[Th]/ppm
Pb-212	*2315.9 $\pm$ 12.2	2510.8
Ac-228	2226.2 $\pm$ 26.9	1985.0
Tl-208	2228.2 $\pm$ 49.3	2707.1
Tl-208	2231.6 $\pm$ 29.1	2438.8
Bi-212	2317.3 $\pm$ 43.1	1921.4
Ac-228	2267.2 $\pm$ 27.5	2340.0
Tl-208	2450.0 $\pm$ 59.5	
Ortalama $\pm$ SS	2290.9 $\pm$ 80.4	2317.2 $\pm$ 307.2

* 4 farklı gama spektrometrik ölçüm yapılarak ilgili denge izotoplarının aktivitelerinden hesaplanan Th derişimleri ve SS'leri.

** ADR işlemleri uygulanmış çözeltide UV-GB spektrofotometrik yöntemle saptanan Th derişimleri.

3.4.3. Kayaç Özütlerinden Th Adsorpsiyonu

Yaklaşık 2300 ppm Th içeren 10 mL kayaç özütü ($pH \approx 3.5$) çözeltileri 0.1 g adsorban örnekleri ile 24 saat etkileştirildikten sonra alınan denge çözeltileri Th ve sürekli denge izotopları için analizlenmiştir. Denge izotopları gama spektrometrik [NaI(Tl) detektör kullanılarak], Th ise ADR yönteminin uygulandığı spektrofotometrik yöntemle saptanmıştır. Her iki yöntemde de denge çözeltileri içeriği, kayaç özüt çözeltisinin adsorbanlarla etkileşim öncesi derişimleri ile kıyaslanarak hesaplanmıştır. Denge izotoplarının $kBq\ kg^{-1}$ olarak belirlenmesinde, derişimi bilinen (2500 ppm) Th çözeltisinin (bozunma ürünü izotoplar ile sürekli dengede) gama spektrometrik analizleri sonucu elde edilen ve EK 18'de verilen sayım verim (Enerji-%verim) eğrisi kullanılmıştır. Adsorbanlara tutunan miktarlarla ilgili sonuçlar (Q), Çizelge 3.30'da

adsorbanların Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (X_L) ile karşılaştırmalı olarak özetlenmiştir.

Çizelge 3.30: Kayaç çözeltisinden Th^{4+} ve diğer radyoaktif türlerin adsorpsiyonu

Adsorbanlar	$^{1,2}Q (X_L)/mol\ kg^{-1}$	$^1Q/kBq\ kg^{-1}$			
	Th^{4+}	^{212}Pb	^{212}Bi	^{228}Ac	^{208}Tl
KDR	0.68 (-) ³	557	310	378	316
PAA-B	0.37 (0.33)	139	399	71	20
PAA-B-FA	0.63 (0.65)	357	306	231	56
Z	0.07 (0.07)	217	132	118	154
PAA-Z	0.38 (0.21)	90	114	0	79
PAA-Z-FA	0.40 (0.60)	1561	701	1105	876
YZ	0.62 (0.74)	660	267	464	386
PAA-YZ	1.08 (0.89)	1240	207	774	657
PAA-YZ-FA	1.13 (1.18)	1413	630	1108	873

1. Q; Kayaç özütünden adsorplanan miktar,

2. X_L ; İzotermelerden türetilen Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi,

3. İzotermelerle ilgili araştırma kapsamı dışındadır.

Çizelgede görünen sonuçlar; adsorplanan Th miktarlarının PAA-B ve PAA-B-FA için bunlara ait X_L ile yaklaşık aynı değerlerde olduğunu göstermektedir. PAA-B-FA'nın KDR kadar Q değerine sahip olması çarpıcı bir sonuçtur. PAA-Z için bulunan değer, Z'nin kompozit olarak kullanımının adsorpsiyon özelliğinin ne denli artırdığını vurgulamaktadır. PAA-Z-FA için gözlenen düşüş ($Q < X_L$), PAA-Z yapısına bağlı FA'nın PAA-B de görülen durumdan farklı olarak ortamda bulunan diğer metal iyonlarına ilgisinin bir sonucu olarak değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme kompozit bünyesindeki minerallerin farklı kristal örgülerine sahip olmasına bağlanabilir (B tabakalı, Z ise kanallı yapıdadır), YZ ve kompozitlerinde görülen tersi durum da bunun kanıtıdır; sentetik bir zeolit olan YZ doğal Z'den daha büyük çaplı kanallara sahiptir. Nitekim Çizelge 3.4'deki kristal boyut değerleri (Z için 345 nm, YZ için 419 nm) ve ilgili kaynakçada [Baerlocher ve Ark. 2001] verilen kristal tetraeder (T) örgü yoğunlukları (Z için $17.1T/1000\text{\AA}^3$ ve YZ için $12.7T/1000\text{\AA}^3$) bu durumun kanıtıdır. Bentonit gibi tabakalı ya da büyük kanallı zeolit yapıları 'çözelti-yüzey aktif uçlar' arasında daha yüksek oranda etkileşim olanağı sağlamaktadır. Radyoaktif türlerin adsorpsiyon değerlerinde görülen anlamlı değişimler, yapısal ilişki ile açıklanan bu durumu destekler niteliktedir. Özellikle Z ile ilgili olmak üzere X_L değerinden düşük Th adsorpsiyonu görülen yapılar yüksek miktarda radyoaktif tür adsorplanmaktadır.

3.4.4. Adsorbanların Kolon Uygulaması

Bu bölüm, yukarıda verilen adsorpsiyon araştırmasının kolondan asitle sıyırma işleminin uygulanabilirliği ile ilgili araştırmaları içermektedir. Yaklaşık 1200 ppm Th derişimli ($\text{pH} \approx 3.5$) 10 mL çözelti (adsorbanların kapasitelerinin karşılayacak miktarın üzerinde Th içeren) tabanına cam pamuğu ve üzerine 0.1 g adsorban konmuş 0.5 cm çaplı kolonlardan 0.2 mL dk^{-1} akış hızında geçirilmiş, denge çözeltileri Th ve sürekli denge izotoplarının belirlenmesi için analizlenmiştir. Denge içeriklerinin saptanmasında Bölüm 3.4.3'deki gama ve ADR/UV-GB spektrometrik ölçümlerle ilgili yöntemler izlenmiştir. Kolondan geçirme işlemleri her bir adsorban için 6 kolonda uygulanmış ve adsorbanlara tutunan türler 0.1-4 mol L^{-1} aralığında 6 farklı derişimde NaNO_3 veya HNO_3 (asidik ortamda bozunan YZ içeren kompozitler için NaNO_3 [Strelow ve ark., 1965] diğerleri için ise HNO_3) çözeltileri ile geri kazanılmıştır (sıyırma). Sıyırma çözeltilerinin kolon akış hızları da 0.2 mL dk^{-1} olarak seçilmiştir.

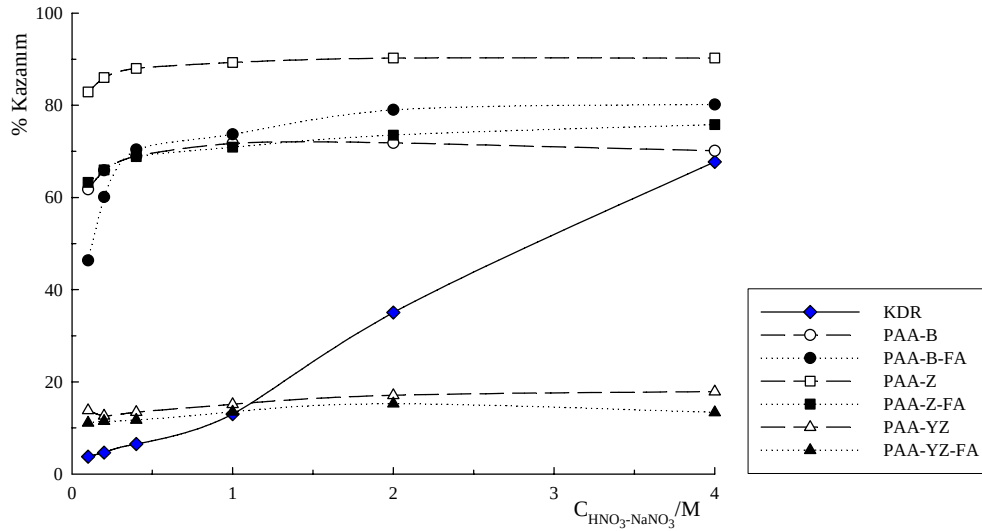
Th ve kendisiyle sürekli dengedeki izotopların kolon dolgusu adsorbanlara tutunan miktarları ve tutunan miktarlardan sıyırma çözeltileri ile % geri kazanımları Çizelge 3.31-35, % kazanımlarla ilgili grafiksel gösterimler ise Şekil 3.40-44'de sunulmuştur. Tüm çizelge ve grafikler, adsorbanlar için bulunan sonuçları KDR için bulunanlarla karşılaştırmalı olarak içermektedir.

Çizelge 3.31: Adsorbanlara tutunan Th^{4+} miktarları ve sıyırma çözeltileri ile % geri kazanımları

Adsorbanlar	$Q (X_L)/\text{mol kg}^{-1}$	Kolona tutunandan geri kazanılan Th %'si					
		0.1**	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0
KDR	0.46 (-)*	3	5	6	13	35	68
PAA-B	0.27 (0.33)	62	66	69	72	72	70
PAA-B-FA	0.35 (0.65)	46	60	70	74	79	80
PAA-Z	0.33 (0.21)	83	86	88	89	90	90
PAA-Z-FA	0.32 (0.60)	63	66	69	71	74	76
PAA-YZ	0.37 (0.89)	14	13	13	15	17	18
PAA-YZ-FA	0.39 (1.18)	11	12	12	14	15	13

* İzotermilerle ilgili araştırma kapsamı dışındadır.

** YZ içeren kompozitler için NaNO_3 olmak üzere, HNO_3 sıyırma çözeltileri derişimi (mol L^{-1})



Şekil 3.40: Adsorbanlara tutunan Th^{4+} ,nin % geri kazanımının sıyırma çözeltisi (YZ içeren kompozitler için NaNO_3 ile olmak üzere) HNO_3 derişimi ile değişimi.

Çizelge 3.31'den de görüldüğü gibi, kullanılan kompozit adsorbanların tümü ticari olarak kullanılan polimer temelli KDR ile karşılaştırılabilir miktarda Th adsorplamaktadır.

Kolon uygulamasından bulunan adsorplanan miktarlar, hem Bölüm 3.4.3'de bulunan sonuçlardan hem de PAA-Z dışındaki tüm adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasitelerinden küçüktür. Kapasite ile ilgili fark, Bölüm 3.4.3'de olduğu gibi ortam iyon şiddeti ve mineral kristal örgüsüne bağlı olarak, Q değerlerindeki önceki araştırmaya göre azalma ise adsorpsiyon kinetiğinin etkisi olarak değerlendirilmiştir. 0.2 mL dk^{-1} akış hızıyla adsorbandan geçiş, 10 mL yükleme çözeltisinin toplam 20 dk çözelti-adsorban etkileşimi anlamına gelmektedir ki bu durum önceki çalışma için 24 saattir.

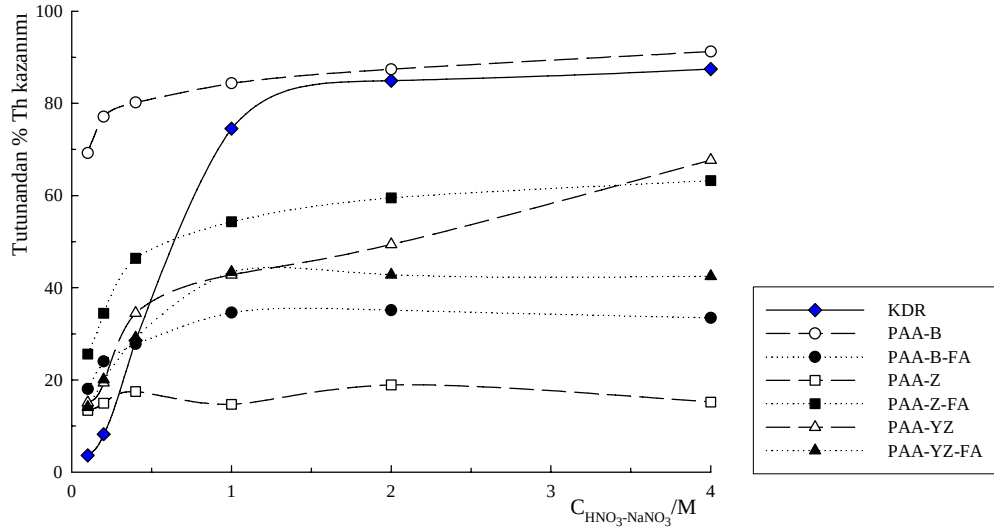
KDR'den % geri kazanım verileri, kazanımda verimliliğin ancak yüksek derişimde HNO_3 kullanımıyla mümkün olabileceğini göstermektedir. Kazanım, kimyasal

kararlılık nedeni olarak yalnızca NaNO_3 kullanılabildiği YZ kompozitleri için de yetersiz görünmektedir. B ve Z kompozitleri için seyreltik asit derişimlerinde dahi yüksek verimde geri kazanım sağlanması bu yapıların KDR ve YZ'ye göre Th ayırma ve geri kazanımı için daha üstün nitelikleri sahip uygun adsorbanlar olduğunu kanıtlar niteliktedir.

Çizelge 3.32: Adsorbanlara tutunan ^{212}Pb miktarları ve sıyırma çözeltileri ile % geri kazanımları

Adsorbanlar	Q/kBq kg ⁻¹	Kolona tutunandan geri kazanılan ^{212}Pb %'si					
		0.1*	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0
KDR	336	4	8	28	74	85	88
PAA-B	274	69	77	80	84	87	91
PAA-B-FA	312	18	24	28	35	35	34
PAA-Z	187	13	15	18	15	19	15
PAA-Z-FA	931	25	34	46	54	60	63
PAA-YZ*	731	15	19	34	43	49	68
PAA-YZ-FA*	863	14	20	29	43	43	42

* YZ içeren kompozitler için NaNO_3 olmak üzere HNO_3 sıyırma çözeltileri derişimi (mol L⁻¹)



Şekil 3.41: Adsorbanlara tutunan ^{212}Pb 'nin % geri kazanımının sıyırma çözeltisi (YZ içeren kompozitler için NaNO_3 ile olmak üzere) HNO_3 derişimi ile değişimi.

Kolon uygulaması, Th ile sürekli dengedeki izotoplardan ^{212}Pb , ^{212}Bi ve ^{208}Tl , ^{228}Ac 'den farklı olarak doğada kararlı izotopu bulunan bu elementlerin kararlı izotoplarını da içeren kayaçtaki doğal miktarlarının davranışını açıklamakta kullanılabılır. Pb^{2+} , Bi^{3+} ve Tl^{+} , bu elementlerin asidik ortamdaki en olası iyonik yapılarıdır.

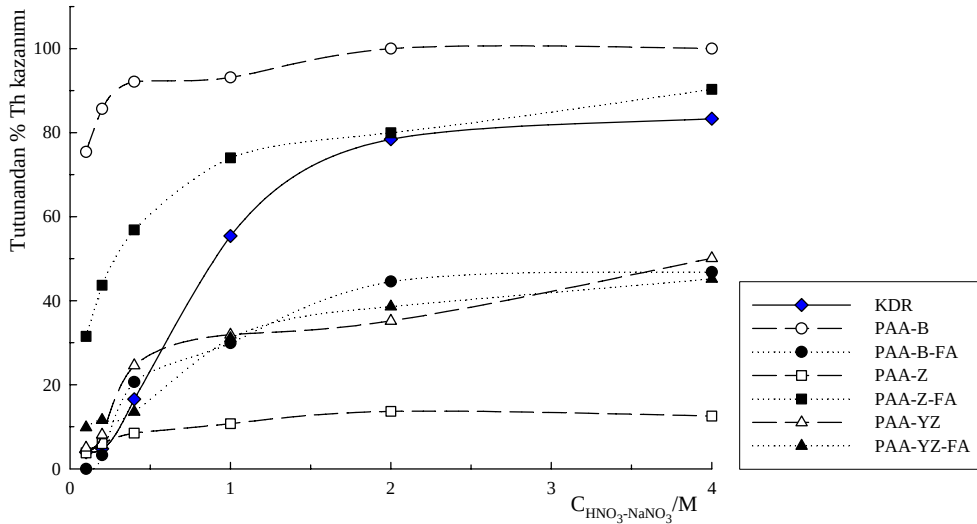
Çizelge, bu araştırmada kullanılan tüm adsorbanlar için bulunan miktarların KDR ile kıyaslanabilir ya da daha yüksek Pb^{2+} adsorplama kapasitesinde olduğunu açıkça göstermektedir. Özellikle PAAZ-FA için bulunan değer çarpıcıdır.

Pb, PAA-B'den seyreltik asit ile %70-80 oranda geri kazanılabilirken, bu durum PAA-B-FA'da %20-40, PAA-Z'de %5-10, PAA-Z-FA'da ise %30-60 oranındadır. Bu davranış, yukarıda açıklanan aynı derişimlerdeki asit kullanımıyla Th için geri kazanımının bu adsorbanların tümü için %70-80 olduğu bulgusuyla karşılaştırıldığında, Pb^{2+} veya Th^{4+} 'nin bu adsorbanlardan birinin kullanılmasıyla diğerinden yüksek oranda saflaştırılabileceği görülür; örneğin PAA-Z ile Th saflaştırma gibi. Bu durum YZ içeren kompozit ve KDR için mümkün görünmemektedir.

Çizelge 3.33: Adsorbanlara tutunan ^{212}Bi miktarları ve sıyırma çözeltileri ile % geri kazanımları

Adsorbanlar	Q/kBq kg ⁻¹	Kolona tutunandan geri kazanılan ^{212}Bi %'si					
		0.1*	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0
KDR	236	4	5	17	55	78	83
PAA-B	124	75	86	92	93	100	100
PAA-B-FA	161	0	3	21	30	45	47
PAA-Z	142	4	6	8	11	14	13
PAA-Z-FA	624	32	44	57	74	80	90
PAA-YZ*	494	5	8	25	32	35	50
PAA-YZ-FA*	556	10	12	14	31	39	45

* YZ içeren kompozitler için $NaNO_3$ olmak üzere HNO_3 sıyırma çözeltileri derişimi (mol L⁻¹)



Şekil 3.42: Adsorbanlara tutunan ^{212}Bi 'nin % geri kazanımının sıyırma çözeltisi (YZ içeren kompozitler için $NaNO_3$ ile olmak üzere) HNO_3 derişimi ile değişimi

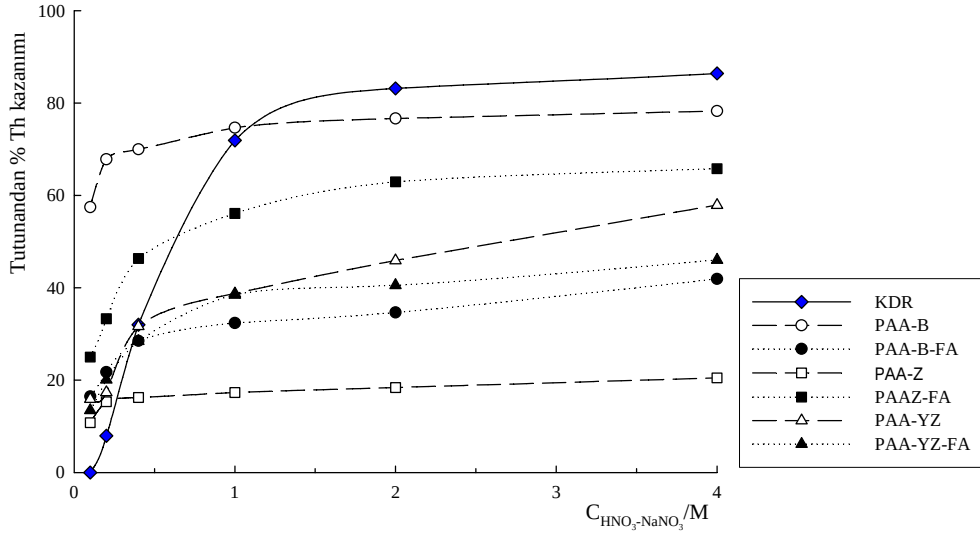
Bizmut için gözlenen değerler de ilginç sonuçlar göstermektedir; tutunan Bi^{3+} seyreltik asitle PAA-B'den kolayca ayrılırken, PAA-B-FA'da tutuklu kalmakta, PAA-Z ve PAA-Z-FA'da bunun tersi davranış göstermektedir. Pb^{2+} için yapılan tartışmanın sonucu bu element için de geçerli olup, uygun adsorban seçimiyle Bi^{3+}/Th^{4+} ayrıştırması mümkün olacaktır.

Adsorplanan Bi^{3+} miktarlarının özellikle KDR için bulunan değerler ile kıyaslanabilirliği bu araştırmada kullanılan doğal bileşenli adsorbanların önemini vurgulamaktadır. Bi/Th ayrıştırması ne YZ bileşenli kompozit ne de KDR ile mümkün görünmemektedir.

Çizelge 3.34: Adsorbanlara tutunan ^{208}Tl miktarları ve sıyırma çözeltileri ile % geri kazanımları

Adsorbanlar	Q/kBq kg ⁻¹	Kolona tutunandan geri kazanılan ^{208}Tl %'si					
		0.1*	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0
KDR	262	0	8	32	72	83	86
PAA-B	261	57	68	70	75	77	78
PAA-B-FA	223	16	22	28	32	35	42
PAA-Z	201	11	15	16	17	18	20
PAA-Z-FA	718	25	33	46	56	63	66
PAA-YZ*	631	16	17	32	39	46	58
PAA-YZ-FA*	677	14	20	28	38	40	46

* YZ içeren kompozitler için NaNO_3 olmak üzere HNO_3 sıyırma çözeltileri derişimi (mol L⁻¹)



Şekil

3.43: Adsorbanlara tutunan ^{208}Tl 'in % geri kazanımının sıyırma çözeltisi (YZ içeren kompozitler için NaNO_3 ile olmak üzere HNO_3) derişimi ile değışimi.

Araştırması yapılan kompozitlerin Tl^+ için bulunan Q değerleri de KDR'ninkine eşit ya da daha yüksektir.

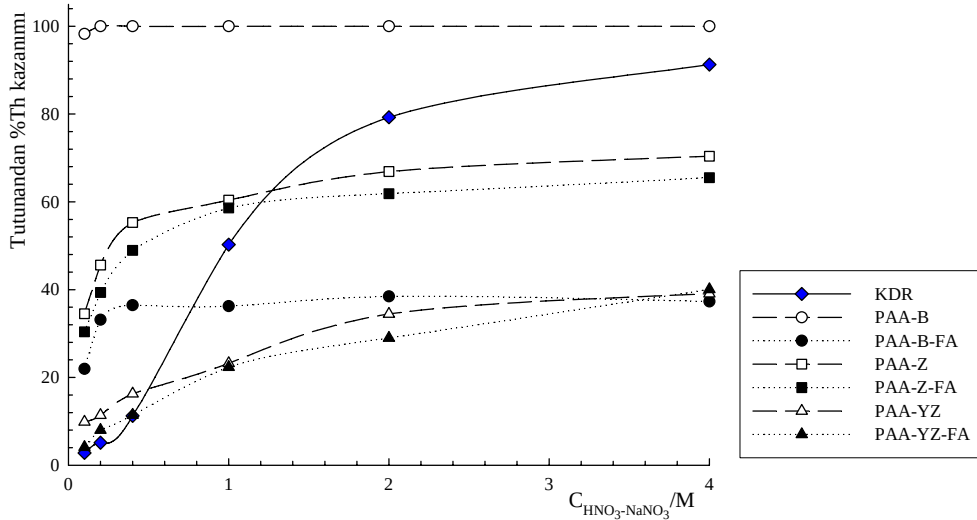
Kolona tutunan miktarların geri kazanımında PAA-YZ ve PAA-YZ-FA bir farklılık göstermemekte, KDR ise diğer iyonlarda da gözlenen özelliği taşımaktadır (artan asit derişimi ile artan geri kazanım). Tl seyreltik asit ile PAA-B'den %70, PAA-B-FA'dan %20 oranda alınmaktayken, 1-2 M asit uygulaması için PAA-Z'den %15, PAA-Z-FA'dan %60 oranda geri kazanılmaktadır. Yukarıda yapılan açıklamalar Tl için de

geçerli olup uygun adsorban seçimi ile (PAA-B-FA veya PAA-Z) Th, Tl'den ayrılabilir. PAA-Z seçimi, FA modifikasyonu gerektirmedikinden daha da ekonomik olacaktır.

Çizelge 3.35: Adsorbanlara tutunan ^{228}Ac miktarları ve sıyırma çözeltileri ile % geri kazanımları

Adsorbanlar	Q/kBq kg ⁻¹	Kolona tutunandan geri kazanılan ^{228}Ac %'si					
		0.1*	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0
KDR	297	3	5	11	50	79	91
PAA-B	151	98	100	100	100	100	100
PAA-B-FA	217	22	33	36	36	38	37
PAA-Z	138	34	46	55	60	67	70
PAA-Z-FA	760	30	39	49	59	62	66
PAA-YZ	649	10	11	16	23	34	39
PAA-YZ-FA	743	4	8	11	22	29	40

* YZ içeren kompozitler için NaNO_3 olmak üzere HNO_3 sıyırma çözeltileri derişimi (mol L⁻¹)



Şekil

3.44: Adsorbanlara tutunan ^{228}Ac 'in % geri kazanımının sıyırma çözeltisi (YZ içeren kompozitler için NaNO_3 ile olmak üzere) HNO_3 derişimi ile değişimi.

Aktinyum doğada kararlı izotopu olmayan bir elementtir ve Ac^{3+} , bu elementin çözeltilerdeki en kararlı iyonik yapısıdır.

Araştırma konusu adsorbanların Q değerleri kıyaslandığında, yukarıda tartışılan iyonlarda da görüldüğü gibi YZ içeren yapılar yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir, ancak bu yapılardan geri kazanım asidik çözeltilerle mümkün değildir. B ve Z içeren kompozitler FA modifiye yapılarında KDR'den daha yüksek kapasiteye sahiptir ve tutunan Ac^{3+} seyreltik asitlerle geri kazanılabilmektedir. PAA-B'den geri kazanım %100 oranında iken bunun FA modifiyesinde %30 oranındadır. PAA-Z ve PAA-Z-FA'dan geri

kazanım değerleri diğer izotop (element) türlerinden farklı olarak aynı davranışı göstermektedir.

Yukarıda yapılan tartışmaların sonucu olarak, kolon uygulaması ile ilgili aşağıdaki genel yorumlar yapılabilir;

1. Tüm adsorbanlar için B ve Z kompozitleri ve bunları FA modifikasyonlarına tutunan Th^{4+} , 0.1-0.4 M HNO_3 ile %70-80 oranında geri kazanılmaktadır. Bu durum KDR ve YZ içeren yapılar için geçerli değildir.
2. Kolonda tutunan diğer element (izotop) iyonlar, PAA-B kullanımında %80-100, PAA-Z kullanımında ise Ac dışında %20 oranında çözeltiye geçmektedir. Bu adsorbanların FA modifiye yapıları ilgili yapılarına göre farklı davranış göstermektedir: Geri kazanım, PAA-Z-FA'dan PAA-B-FA'ya göre daha yüksek oranda ge ekleşmektedir. Bölüm 3.5.2'de de (tekrar kullanılabilirlik) açıklandığı gibi FA ile kazanım, FA'nın hidrolizi üzerinden yürümektedir. Yüksek oranda geri kazanım KDR'de derişik asit kullanımıyla mümkün iken, YZ geri kazanım için verimsiz özellik göstermektedir.
3. Yukarıdaki  zellikler bir arada değerlendirildiğinde, FA modifikasyonu adsorpsiyon kapasitesini arttırırken geri kazanım ve tekrar kullanılabilirlik için bu araştırmanın koşulları sınırında verimli bir faktör olarak görünmemektedir. Her ikisi de tekrar kullanılabilir (rejenere edilebilir) olan PAA-B ve PAA-Z'nin koşullara göre kullanımı anlamlı avantajlar sağlamaktadır: PAA-B'nin özellikleri metal giderimi/kazanımının, PAA-Z'nin özellikleri ise Th zenginleştirme/safılaştırma işleminin mümkün olabilirliğini göstermektedir.

3.4.5. Kömür/Kül Özütlerinden Th Adsorpsiyonu

1/10 katı sıvı oranı sağlayacak şekilde 8 M HCl ile özütleme işlemi sonrası elde edilen çözeltilere Bölüm 2.7.3’de açıklanan işlemlerin ardından ADR işlemleri uygulanmış ve çözeltilerin Th içerikleri Az ile kompleks oluşturma yöntemine dayalı UV-GB spektrofotometrik yöntemle ölçülmüştür. Ölçüm yöntemi 25-250 ppm aralığında doğrusallık göstermekte olup, 50 µL örnek kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Buna göre ölçülen Th miktarı 1.25-12.5 µg aralığındadır. Çizelge 3.36 UV-GB spektrofotometrik yöntemle 1 g kül örnekten özüte geçen toplam Th’un 10 mL özütün bütününde ölçülen miktarlarını, özüte geçen toplam katı kütlelerini içermekte, bu verilerden üretilen Th derişimlerini gama spektrometrik yöntemle bulunan Th derişimleri ile kıyaslamaktadır.

Çizelge 3.36: Kül özütlerinin Th içerikleri

Örnek	¹ UV-GB/µg	² Özütteki kül/ g	³ (Th) _{UV-GB} /ppm	⁴ (Th) _{gama} /ppm
K1	6.8±2.2	0.404	16.8±5.4	24.1
UK1	5.8±3.0	0.437	13.3±5.2	28.2
K2	6.6±2.8	0.337	19.6±8.3	79.8
K3	9.6±1.7	0.562	17.1±3.0	25.2

¹4 farklı ölçümden bulunan değerlerin ortalaması ve SS, ²1 g külden özütte çözünmüş miktar, ³Spektrofotometrik yöntemle bulunan Th derişimleri, ⁴Gama spektrometrik yöntemle bulunan Th derişimleri (Çizelge 3.25’den aktarılmıştır.)

Çizelgeden de görüldüğü gibi spektrofotometrik yöntemden türetilen derişim değerleri gama spektrometrik ölçülen değerlerden oldukça farklıdır. Bu durum Bölüm 3.4.2’de kanıtlandığı gibi yöntemsel farklılıklardan kaynaklanıyor olamaz. Farklılık, kül bileşimindeki özüte geçen (özütleme çözeltisinde çözünen) mineraller ile Th içeren minerallerin mineralojik yapısal farklılığından kaynaklanıyor olmalıdır; özüte geçen katı kül bileşimini temsil etmemektedir.

Her bir kül örneğinin 1 g’dan alınan 10 mL özüt, Bölüm 2.7.3’de açıklanan işlemlerden sonra 10 mL pH=3 çözeltisine dönüştürülmüş ve bunlar için 0.1 g KDR, PAA-B ve PAA-Z ile etkileştirildiği Th adsorpsiyonu araştırması yapılmıştır. Adsorpsiyona özüt çözeltisindeki Th derişiminin etkisini göstermek amacıyla K2 ve K3 özüt çözeltilerine uygun miktarda Th eklenmiş ve araştırma, özütteki Th derişiminin 500 ppm olması durumu için yinelenmiştir. Denge çözeltileri ADR işlemlerinden geçirilmiş ve Th içerikleri, açıklaması Bölüm 2.6.1’de verilen spektrofotometrik yöntemle saptanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 3.37’de sunulmuştur.

Çizelge 3.37: Kömür örneklerinden adsorpsiyon

	C_0/ppm	KDR		PAA-B		PAA-Z	
		Cd/ppm	$Q/\text{mol kg}^{-1}$	Cd/ppm	$Q/\text{mol kg}^{-1}$	Cd/ppm	$Q/\text{mol kg}^{-1}$
K1	*0.68±0.22	*0.40	-	*0.60	-	*0.36	-
UK1	0.58±0.30	0.51	-	0.59	-	0.42	-
K2	0.66±0.28	0.32	-	0.37	-	0.35	-
K3	0.96±0.17	0.95	-	0.74	-	0.79	-
E-K2	**500	235	0.11	305	0.25	315	0.24
E-K3	**500	247	0.11	321	0.23 (0.28)**	332	0.22(0.19)*

*Co ve Cd arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir fark olmadığı saptandı ($p<0.05$)

** 500 ppm etiketli çözeltiler kullanıldı. 500 ppm başlangıç derişimi için izotermlden elde edilen Q değerleri PAA-B için 0.28 mol kg⁻¹, PAA-Z için ise 0.19 mol kg⁻¹ dir.

Çizelgede C_0 olarak verilen özütlerdeki doğal Th derişim ortalamaları denge derişimleri ile kıyaslanmış ve iki derişim arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığı görülmüştür ($p<0.05$). Sayısal değerler açısından gözlenen farka dayalı hesaplamalardan ise ihmal edilecek düzeyde küçük adsorpsiyon miktarları bulunmuştur ($Q<0.01$ mol kg⁻¹). Sonuç olarak araştırması yapılan kömür/kül örneklerin Th derişimlerinin çok küçük olması nedeni ile bu araştırma ile önerilen özütleme ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılarak Th kazanımının mümkün olamayacağı görülmüştür. Derişimin 500 ppm olması durumunda elde edilen değerler ile bu derişim için izotermilerin türetilmesi çalışmasından elde edilen Q değerlerinin birbirine yakınlığı, kullanılan adsorbanların özüt çözeltide de etkin bir şekilde işlevini sürdürdüğünü kanıtlamaktadır. Bu sonuç, kömür/kül özütlerinin yüksek derişimde Th içermesi halinde PAA-B ve PAA-Z kompozit adsorbanların kullanılacağı adsorpsiyon yöntemi ile etkin bir şekilde katı fazda zenginleştirilebileceğini göstermektedir. Bu kapsamda, önerilen adsorbanlar için 500 ppm derişimde elde edilen Q değerlerinin KDR'den yüksek olması çarpıcı bir sonuçtur.

4. SONUÇLAR

Bu araştırmanın amacı, bir hidrojel olan Poliakrilamitin (PAA) Bentonit (B), Zeolit (Z) ve Y-Zeolit (YZ) ile oluşturduğu kompozit adsorbanların hazırlanması, karakterizasyonu ve Th için adsorban özelliklerinin araştırılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda yapılan çalışma sonuçları kısaca aşağıda yorumlanmıştır.

Oluşturulan kompozit yapıların FT-IR, XRD, TGA, SEM, BET-porozite ve SYN analizleri kompozit oluşumu ile ilgili kesin kanıtlar sunmuş, yapıların polimer/mineral hibrit oluşumu değil faz farklı karışımlar olduğunu göstermiştir.

Adsorpsiyonun pH ile değişimi araştırması, tüm adsorbanlar için adsorplanan miktarın artan pH ile arttığını göstermiş, bulunan adsorpsiyon miktarları ilgilenilen minerallerin PAA ile kompozit olarak kullanımının adsorpsiyon kapasitelerini anlamlı bir şekilde artırdığını kanıtlamıştır.

Adsorpsiyonun derişimle değişimi incelenmesi sonucu elde edilen izotermelerin tümünün Giles sınıflandırmasındaki L veya H tipte olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, kullanılan kompozitlerin Th'a olan yüksek adsorpsiyon ilgisi olarak nitelendirilmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili araştırma sonuçları adsorpsiyonun sözde (pseudo) ikinci derece modelle açıklanabileceğini göstermiştir. İkinci derece hız denkleminde uyum ve Weber-Morris modelinden iki doğrusal bileşen elde edilmesi; adsorpsiyonun derişime bağlı, kimyasal olduğunu ve hız belirleyen basamağın iyon değişimi/kompleks oluşumu olduğunu kanıtlamıştır.

Adsorpsiyon entalpi değişim değerleri, araştırması yapılan tüm adsorbanlar için Th adsorpsiyonunun ısı alan, $\Delta H > 0$ (endotermik) olduğunu kanıtlamıştır. Adsorpsiyon sürecinin beklenildiği gibi kendiliğinden olduğunu gösteren serbest entalpi ($\Delta G < 0$) değerlerindeki değişim de adsorpsiyonun kompozit yapılara daha istemli bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamıştır. Entropi değişim değerleri sürecin entropi artışı, $\Delta S > 0$ olduğunu göstermiştir. DR modelinden türetilen serbest enerji (E_{DR}) değerlerinin 8 kJ mol^{-1} değerinden büyük bulunması adsorpsiyonunun serbest enerji açısından da tüm adsorbanlar için kimyasal olduğunu göstermiştir.

Kompozitlerin yeniden kullanılabilirlikleri ilgili sonuçlar; PAA-B ve PAA-Z'nin rejenere edilerek tekrar kullanılabilir olduğunu, YZ içeren kompozitlerin ise kimyasal kararsızlık nedeni olarak etkin kullanılamayacaklarını göstermiştir.

Adsorbanların diğer metal iyonlarından (Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} ve Tb^{3+}) birinin bulunduğu ortamdan Th seçiciliği araştırması, bu

araştırmanın ilgisini oluşturan tüm adsorbanların Th için olan yüksek adsorpsiyon kapasitesini koruduğunu göstermiştir.

Adsorbanların kolon uygulaması sonuçları, kullanılan kompozit adsorbanların tümünün polimer temelli KDR ile karşılaştırılabilir derecede yüksek miktarda Th adsorpladığını göstermiştir. Kolon uygulamasında, Th ile sürekli dengedeki izotoplardan ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{208}Tl ve ^{228}Ac 'nin adsorpsiyon davranışları incelenmiş, Th ve bu radyoaktif türlerin farklı sıyırma (eluent) çözeltileri ile geri kazanım davranışlarından Th saflaştırma ile ilgili dikkat çekici sonuçlar bulunmuştur.

Bulunan sonuçlar, bulgu ve tartışma bölümü altında verilen her bir alt başlık kapsamında aşağıda sunulmuştur.

- FT-IR analizleri sonuçları; ilgilenilen kompozit yapılarda polimerleşme (PAA) sürecinde PAA ile mineraller arasında kimyasal bağlanma olmadığını göstermiş, kompozit bileşimlerinin mineral ve PAA'nın kendi özelliklerini koruduğu katı-katı karışımları olduğunu kanıtlanmıştır. FA modifikasyonu ile ilgili spektrumlar, FA'nın kompozitlere P-O-H yapısındaki O üzerinden bağlandığını göstermiştir.
- B ve PAA-B'ye ait XRD spektrumlarının karşılaştırmalı değerlendirmesi; B yapısına PAA katılması sonucu B'nin d_{001} tabakalarında açılmaya neden olduğunu ve polimerleşmenin PAA-B yapısının tabakaları arasında da gerçekleştiğini göstermiştir. Değişimin nano ölçekte gözlenmesi (1-10nm), PAA-B'nin bir nano-kompozit olarak değerlendirilebileceği sonucunu doğurmuştur. Mineral yapısı B'de olduğu gibi tabakalı olmayan Z ve YZ ile ilgili XRD değerlendirmeleri; bu yapılara PAA katılmasının mineral yapısında bir değişime neden olmadığını, ancak kompozit yapısı içindeki Z veya YZ kristal boyutlarının saf haldeki durumlarına göre küçüldüğü göstermiştir. Değişimlerle ilgili veriler nano-kompozit ilgili değerlendirme sınırının üzerinde bulunmuş ve bu yapılar faz farklı mikro kompozit olarak değerlendirilmiştir.
- BET ve gözeneklilik ölçüm sonuçları, kompozitler için bulunan BET alanlarının dolayısıyla gözenek hacimlerinin mineral bileşenlerine ait değerlerden küçük, bu durumun gözenek yarıçapları için tersi olduğunu göstermiştir. Kompozitlerin bileşiminde yer alan ve adsorpsiyon açısından asal özellik gösteren PAA'nın mineral katılımıyla gözeneklilik kazanmasının adsorpsiyon yüzeyindeki artış nedenli olarak adsorpsiyonu artırıcı yönde etkiyeceği öngörülmüştür.
- TGA analizlerinden elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.
 1. Kompozit bileşeni olarak kullanılan PAA'nın TG ve DTG sonuçları kaynakçalarda verilen sonuçlarla uyumlu olarak; ilk bozunması 25-100 °C

aralığında %9.5 kütle kaybıyla başlamakta ve maksimum kütle kayıpları 200-400 ($^{\circ}\text{C}$) (%59.2) ve 400-600 ($^{\circ}\text{C}$) (%37.6) $^{\circ}\text{C}$ aralıklarında gerçekleşmek üzere 25-600 $^{\circ}\text{C}$ aralığında toplam %74.6'lık kütle kaybını göstermiştir. Maksimum kütle kaybının gözlemlendiği DTG pik sıcaklık 330 $^{\circ}\text{C}$ olarak saptanmıştır.

2. Saf B ile ilgili TG sonuçları; B'nin 100-200 $^{\circ}\text{C}$ aralığında fiziksel bağlı su ile ilgili %1, 200-400 $^{\circ}\text{C}$ aralığında mineral yapısındaki OH gruplarının bozunması sonucu oluşan su ile ilgili %3.6 olmak üzere, 25-600 $^{\circ}\text{C}$ aralığında toplam %4.7'lik bir kütle kaybını göstermiştir. Bunlarla ilgili DTG maksimumları 58 ve 594 $^{\circ}\text{C}$ olarak gözlenmiştir.

3. Saf Z ile ilgili TG sonuçları; Z'nin büyük bir kısmı 100-200 ve 200-400 $^{\circ}\text{C}$ aralığında fiziksel ve mineral yapıdaki OH bozunması ile ilgili su uzaklaşmalarını gösteren %3.3 ve %3.4 kayıplar olmak üzere, 25-600 $^{\circ}\text{C}$ aralığında toplam kütle kaybının %9.7 olduğunu göstermiştir. Bunlarla ilgili DTG maksimumları 67 ve 222 $^{\circ}\text{C}$ olarak gözlenmiştir.

4. Bir sentetik zeolit olan Y-zeolitinin aynı alümino-silikat grubundan olan doğal B ve Z minerallerinden çok daha kararsız yapıda olduğu gözlenmiş, bununla ilgili TG verileri yukarıda açıklanan su kayıpları nedeni olarak 100-200 ve 200-400 $^{\circ}\text{C}$ aralıklarında sırasıyla %9.2 ve %13.7 olmak üzere, 25-600 $^{\circ}\text{C}$ aralığında toplam kütle kaybının %22.4 olduğunu kanıtlamıştır. Bunlarla ilgili DTG maksimumları 42 ve 103 $^{\circ}\text{C}$ olarak gözlenmiştir.

5. Kompozitlerle ilgili TG verileri, her üç kompozitin de maksimum kütle kaybı ve ilgili sıcaklık aralıklarının PAA ile benzer özellikte olduğunu göstermiştir. Bu maksimumlar PAA-B için 200-400 ve 400-600 $^{\circ}\text{C}$ aralıklarında %43.6 ve %15.9 olmak üzere 25-600 $^{\circ}\text{C}$ aralığında toplam %56.8, PAA-Z için aynı sıcaklık aralıklarında olmak üzere %46.0 ve %13.4 ile toplam %57.9 ve PAA-YZ için ise %48.6 ve %53.3 olmak üzere toplam %78.8 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak PAA içerisine B, Z veya YZ katılmasının bu yapıya bir ısı kararlılık kazandırmadığı bulunmuştur.

- SEM görüntüleri incelendiğinde kompozitlerin tümünde karşılaşılan genel görünüm, kompozit bileşenli minerallerin amorf yapıdaki PAA'nın yapıya girmesi ile polimer kaplı minerallerin oluşumudur.
- SYN değerlerinin tümü yaklaşık nötr pH değerlerinde olup 6.4-8.5 aralığında bulunmuştur. Kompozitler ve kendi bileşeni mineraller için bulunan SYN değerleri

kıyaslandığında kompozitler lehine çok az bir miktar asitliğe kayma gözlenmektedir. Sonuç olarak PAA, minerallerin SYN değerlerini etkilememektedir.

- Adsorpsiyonun pH ile değişimi incelendiğinde, tüm adsorbanlar için adsorplanan miktarın artan pH ile arttığı ve genellikle $pH_d > pH_i$ olan bir pH değişimi gözlemlendiği sonucuna varılmıştır. İlgilenilen minerallerin PAA ile kompozit olarak kullanımı, bunların ilgilenilen derişim için adsorpsiyon kapasitelerini anlamlı bir şekilde artırmıştır. Kompozit yapılarının FA ile modifikasyonu ise bu artışı daha da yükseltmektedir.
- Adsorpsiyonun derişimle değişimi çalışmaları sonucu elde edilen Q-C_d izotermlerinin tümü Giles sınıflandırmasına göre L veya H tipe uymaktadır. Bu durum adsorbanların Th⁴⁺ için yüksek ilgisinin olduğunu göstermektedir. İzotermiler ilgilenilen adsorpsiyon modellerine uyumundan bulunan regresyon katsayılarına uygulanan t-testi, izotermilerin her üç modelle de uyumlu olduğunu göstermiştir ($p < 0.05$). Z ve YZ ile ilgili bileşimler için bulunan Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasite değerlerinin kıyaslanması, bu minerallerin PAA ile kompozit olarak kullanıldıklarında adsorpsiyon kapasitelerinin anlamlı bir şekilde arttığını göstermiştir. Bu artışın, kompozitlerin FA ile modifiye şekilde kullanılmaları durumunda daha da anlamlı olduğunu kanıtlamıştır.
- Adsorpsiyon istemliliğinin bir ölçüsü olan K_L değeri tüm adsorbanlar için oldukça yüksek değere sahip olup, PAA-Z ve Z için bulunan değerlerin kıyaslanmasından PAA-Z'ye ait artışın oldukça çarpıcı olduğu, PAA-B ve PAA-Z için bu yapılara FA katılmasıyla azalırken bu durumun PAA-YZ için tersine olduğu görülmüştür.
- Freundlich ve DR modellerinden bulunan adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili parametrelerin (X_F ve X_{DR}) X_F 'in YZ ve bileşenleri için bulunan değerleri dışında X_L ile oldukça uyumlu olduğunu göstermiştir. YZ ve bileşenleri ile ilgili sapma bu mineralin (saf veya kompozit halde) yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması ve izotermilerinin H-tipte olup daha çok Langmuir modeline uyması ile açıklanmıştır. Adsorban yüzey heterojenliğinin ölçüsü β değerleri beklenildiği gibi $0 < \beta < 1$ aralığında bulunmuştur.
- Adsorbanların Th⁴⁺ adsorpsiyonu için verimliliğinin bir ölçüsü olan boyutsuzluk analiz değerlerinin (R_L) tümü $0 < R_L < 1$ aralığında olup, tüm adsorbanların daha küçük R_L daha verimli adsorban olmak üzere Th⁴⁺ adsorpsiyonu için elverişli/verimli nitelikte olduklarını göstermiştir.

- Bir hipotetik (varsayıma dayalı) Th çözeltisinden Th'un geri kazanım için gerekli kompozit kütleleri ile ilgili hesaplamalar, kompozit kullanımının özellikle Z için anlamlı bir şekilde avantaj sağladığını, ilgilenilen tüm minerallerin kompozit adsorban olarak kullanılmasının hem bu minerallerin adsorpsiyon yüzeyini genişlettiğini hem de adsorban olarak kullanım pratikliğini artırdığını göstermiştir. %50 adsorpsiyon için hesaplanan gerekli saf mineral miktarlarının minerallerin kompozit içinde olması durumundaki miktarlarının 3 katı olarak bulunması bunun kanıtıdır.
- Th adsorpsiyonunun süreyle değişimi araştırmalarının sonucunda, sözde ikinci dereceden kinetikle ilgili uyumluluk (regresyon) katsayılarının tümünün $R^2 > 0.990$ ve istatistiksel olarak anlamlı ($p < 0.05$) oluşu, adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci dereceden olduğunu göstermiştir. Kompozitlerin Th adsorpsiyonu için hesaplanan yarılanma süreleri (PAA-B için 18 dk, PAA-Z için 1 dk, PAA-YZ için 10 dk), adsorpsiyonun tüm adsorbanlar için hızlı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamıştır.
- Weber-Morris modelinden hesaplanan parçacık içerisine difüzyon hızları tüm adsorbanlar için oldukça küçük değerlerde bulunmuştur. İkinci derece hız denklemine anlamlı uyum ve Weber-Morris modelinden iki doğrusal bileşen elde edilmesi (birincisi adsorban yüzeyine hızlı taşınım, ikincisi ise parçacık içine difüzyonla ilgili) adsorpsiyonun derişime bağlı, kimyasal olduğunu ve hız belirleyen basamağın iyon değişimi/kompleks oluşumu olduğunu göstermiştir.
- Th adsorpsiyonunun termodinamiği çalışmalarının sonucunda bulunan entalpi değişim değerleri, adsorpsiyonun endotermik ($\Delta H > 0$) olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon sürecinin beklenildiği gibi kendiliğinden olduğunu gösteren serbest entalpi değerlerindeki değişim de (ΔG) adsorpsiyonun kompozit yapılara saf minerallere göre daha istemli bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamıştır. Bulunan entropi değerleri, adsorpsiyon sürecinin bir bütün olarak entropi artışı olduğunu göstermiştir.
- DR modelinden türetilen serbest enerji (E_{DR}) değerleri 10.6-18.1 kJ mol⁻¹ aralığında bulunmuştur. Bu değerlerin, bir adsorpsiyon olayının fiziksel veya kimyasal nitelikte olmasını ayırmayı sağlayan eşik değer 8 kJ mol⁻¹'den büyük oluşu, Th⁴⁺ adsorpsiyonunun serbest enerji açısından da tüm adsorbanlar için kimyasal olduğunu kanıtlamıştır.
- Adsorbanların Th adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirlik çalışmalarında, adsorbanların FA modifiye yapılarına olan Th adsorpsiyonunun artan kullanım sayısı ile birlikte anlamlı bir şekilde azaldığı görülmüştür. Adsorplanan miktarlar doğal B ve Z içeren yapılar için sabit kalmış, YZ kompoziti için ise azalmıştır. Bu azalışlar; FA modifiye

yapılar için minerale fiziksel olarak adsorplanmış miktarın yıkamalarla birlikte uzaklaşması veya kimyasal adsorplanmış FA'nın güçlü asidik ortamda hidrolize uğraması, YZ kompoziti için ise YZ'nin mineral olarak kimyasal dayanıksızlığı (rejenerasyon çözeltisi olarak NaNO_3 çözeltisi kullanılmasına rağmen) nedeni olarak yorumlanmıştır. Kompozitlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası alınan FT-IR spektrumlarındaki aynılık, PAA-B ve PAA-Z'nin asitle rejenerasyon işlemlerindeki kimyasal kararlılıklarını kanıtlamıştır.

- Adsorpsiyona CaCl_2 derişimine bağlı iyonik şiddet artışının etkisi çalışmalarından elde edilen sonuçlar, iyonik şiddet artışının kompozitlere olan Th adsorpsiyonunu azalttığını göstermiştir. Bu azalış, iyonik şiddet artışı ile paralel olarak artan Ca^{2+} derişimindeki artış ve bu iyonun Th^{4+} ile girdiği adsorpsiyon rekabetinin sonucu olarak değerlendirilmiştir.
- Yüksek derişimde, $[\text{M}^{Z+}]=40[\text{Th}^{4+}]$; Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} varlığında bulunan adsorplanma miktarları, ilgilenilen kompozit adsorbanların, Cr^{3+} varlığında PAA-B ve PAA-Z'ye adsorpsiyonu dışında KDR (BioRad)'den daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir.
- Th^{4+} çözeltisinde Th ile eş molar Pb^{2+} , Tb^{3+} ve UO_2^{2+} varlığında, tüm kompozitlerin Th için ilgilenilen derişimdeki adsorpsiyon kapasitesinin KDR'den yüksek olduğu, KDR ve PAA-YZ'nin tüm iyonları adsorplama özelliği taşıdığı halde PAA-B ve PAA-Z'nin Th için seçici davrandığı gözlenmiştir.
- Malatya-Kuluncak'tan alınan kayaç örneklerinin gama HPGe ve NaI(Tl) detektörlerle yapılan spektrometrik ölçüm değerlendirmeleri, bu örneklerin %45.6 Th ve 10643 ppm U içerdiğini göstermiştir.
- HPGe detektörle yapılan gama spektrometrik ölçümler; Kangal kömürünün 11.5 ppm Th ve 10.2 ppm U, Kangal Termik Santralı uçucu küllerinin 25.5 ppm Th ve 30.9 ppm U, Sivas-Divriği bölgesi Durmuşlar kömürünün 28.5 ppm Th ve 45.3 ppm U, Selimoğlu kömürlerinin ise 5.3 ppm Th ve 8.7 ppm U içerdiğini göstermiştir. Gözlenen içerik farklılıklarının kömür oluşumu süreci ve yan kayaçları ile ilgili olduğu düşünülmüştür.
- Kayaçtan asitle özütlenen çözelti örneğinin Th içeriği, HPGe ve NaI(Tl) detektörlerin kullanıldığı gama ve bir ticari anyon değiştirici reçinenin kullanıldığı ön saflaştırma işlemlerinden sonra Arsenazo-III ile kompleks oluşumuna dayalı spektrometrik yöntemlerle ölçülmüş, bulunan ortalamalar (2290.9 ± 80.4 ppm) ve (2317.2 ± 307.2)

arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunamamıştır ($p < 0.05$). Bu sonuç ölçüm yönteminin doğruluğunu teyit etmiştir.

- Kayaç özütlerinden kompozit ve minerallerine Th adsorpsiyonu sonuçları; adsorplanan Th miktarlarının PAA-B ve PAA-B-FA için bunlara ait Langmuir tek tabaka adsorpsiyon değerleri (X_L) ile yaklaşık aynı değerlerde olduğunu göstermiştir. PAA-Z ve Z için bulunan değerlerin kıyaslanması, Z'nin kompozit olarak kullanımının adsorpsiyon özelliğinin ne denli artırdığını vurgulamıştır. PAA-Z-FA için gözlenen düşüş ($Q < X_L$), PAA-Z yapısına bağlı FA'nın PAA-B de görülen durumdan farklı olarak ortamda bulunan diğer metal iyonlarına ilgisinin bir sonucu olarak değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme kompozit bünyesindeki minerallerin farklı kristal örgülerine sahip olmasına bağlanmış (B tabakalı, Z ise kanallı yapıdadır), YZ ve kompozitlerinde görülen tersi durum da bunun kanıtı olarak değerlendirilmiştir. Bu sonuçlar, bentonit gibi tabakalı ya da büyük kanallı zeolit yapılarının 'çözeltili-yüzey aktif uçları' arasında daha yüksek oranda etkileşim olanağı sağladığını göstermiştir. Radyoaktif türlerin adsorpsiyon değerlerinde görülen benzer değişimler, yapısal ilişki ile açıklanan bu durumu destekler nitelikte bulunmuş ve özellikle Z ile ilgili olmak üzere X_L değerinden düşük Th adsorpsiyonu görülen yapıların yüksek miktarda radyoaktif tür adsorpladığı gözlenmiştir. BioRad ürünü bir katyon değiştirici (KDR)'nin de kıyaslama amaçlı olarak kullanıldığı araştırmanın sonuçları, bu tezin ilgisi olan kompozit adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi ve seçicilik açısından KDR'den daha üstün özellikler taşıdığını göstermiştir.
- Adsorbanların kolon uygulaması sonuçları, kullanılan kompozit adsorbanların tümünün polimer temelli KDR ile karşılaştırılabilir miktarda Th adsorpladığını göstermiştir. KDR'den % geri kazanım değerleri, kazanımda verimliliğin ancak yüksek derişimde HNO_3 kullanımıyla mümkün olabileceğini kanıtlamıştır. Kazanımın, kimyasal kararlılık nedeniyle olarak yalnızca $NaNO_3$ kullanılabildiği YZ kompozitleri için de yetersiz olduğu görülmüştür. B ve Z kompozitleri için seyreltik asit derişimlerinde dahi yüksek verimde geri kazanım sağlanması bu yapıların KDR ve YZ'ye göre Th ayırma ve geri kazanımı için de daha üstün nitelikleri sahip uygun adsorbanlar olduğunu kanıtlar nitelikte bulunmuştur.
- Kolon uygulamasında, Th ile sürekli dengedeki izotoplardan ^{212}Pb , ^{212}Bi ve ^{208}Tl 'nin izlenmesi, doğada kararlı izotopu bulunan bu elementlerin kararlı izotoplarını da içeren kayaçtaki doğal miktarlarının adsorpsiyon açısından davranışını da açıklamıştır.

Bulgular, Pb'nin PAA-B'den seyreltik asit ile %70-80 oranda geri kazanılabileceğini, bu durumun PAA-B-FA'da %20-40, PAA-Z'de %5-10, PAA-Z-FA'da ise %30-60 oranında olacağını göstermiştir. Bu davranışın, aynı derişimlerdeki asit kullanımıyla Th için geri kazanımının bu adsorbanların tümü için %70-80 olduğu bulgusuyla karşılaştırılmasından, Pb^{2+} veya Th^{4+} 'nin bu adsorbanlardan birinin kullanılmasıyla diğerinden yüksek oranda saflaştırılabileceği görülmüştür. Benzer bir ayırmanın YZ içeren kompozit ve KDR'nin kullanımıyla mümkün olamayacağı ispatlanmıştır.

Aktinyum ve Bizmut için gözlenen değerler, tutunan Ac^{3+} ve Bi^{3+} iyonlarının PAA-B-FA'da tutuklu kalıyorken PAA-B'den seyreltik asit kullanımıyla kolayca ayrılabilceğini, PAA-Z ve PAA-Z-FA'da bunun tersi davranışta olduğunu göstermiştir. Pb^{2+} için yapılan tartışmanın sonucu bu element için de geçerli olup, uygun adsorban seçimiyle Ac^{3+} ve Bi^{3+}/Th^{4+} ayırmasının mümkün olacağı saptanmıştır. Adsorplanan Bi^{3+} miktarlarının özellikle KDR için bulunan değerler ile kıyaslanabilirliği, bu araştırmada kullanılan doğal bileşenli adsorbanların önemini vurgulamıştır. Bi/Th ayırması ne YZ bileşenli kompozit ne de KDR ile mümkün görünmemiştir.

Araştırması yapılan kompozitlerin Tl^{+} için bulunan Q değerleri, KDR'ninkine eşit ya da daha yüksek bulunmuştur. Kolona tutunan miktarların geri kazanımında PAA-YZ ve PAA-YZ-FA bir farklılık göstermemiş, KDR için ise diğer iyonlarda gözlenen özellik görülmüştür (artan asit derişimi ile artan geri kazanım). Talyum seyreltik asit ile PAA-B'den %70, PAA-B-FA'dan %20 oranda alınmaktayken, 1-2 M asit uygulaması için PAA-Z'den %15, PAA-Z-FA'dan %60 oranda geri kazanılmıştır. Yukarıda yapılan açıklamalar Tl için de geçerli olup, uygun adsorban seçimi ile Th'nin, Tl'den ayrılabilceği saptanmıştır. PAA-Z seçiminin, FA modifikasyonu gerektirmediğinden daha da ekonomik olacağı öngörülmüştür.

- Kömür/kül örneklerinden 8 M HCl ile elde edilen özütlerinin ADR ile ön ayırma işlemlerini içeren spektrofotometrik yöntemle saptanan Th içerikleri ile kömür/kül örneklerinin gama spektrometrik olarak saptanan Th içerikleri birbirlerinden oldukça farklı (çözeltilerin Th içeriği katı örneklerin içeriğinden küçük) bulunmuştur. Bu farklılığın nedeninin ölçüm yöntemlerinin farklılığı değil, kül bileşimindeki Th içeren minerallerin tümüyle çözünmemesi olduğu düşünülmüştür; özüte geçen katı kül bileşimini temsil etmemektedir.

- Kömür/kül özütlerinden adsorpsiyon araştırması ile ilgili ölçüm sonuçları, özütlerin Th içerikleri ile adsorpsiyon denge çözeltilerinin Th içeriklerinin farklı olmadığını göstermiştir ($p < 0.05$). Sayısal değerler açısından gözlenen oldukça küçük farka dayalı hesaplamalardan ise ihmal edilecek düzeyde küçük adsorpsiyon miktarları bulunmuştur ($Q < 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$). Sonuç olarak, araştırması yapılan kömür/kül örneklerdeki Th derişimlerinin çok küçük olması nedeni ile bu araştırma ile önerilen özütleme ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılarak Th kazanımının mümkün olamayacağı görülmüştür. Derişimin 500 ppm olması durumunda elde edilen değerler ile bu derişim için izotermilerin türetilmesi çalışmasından elde edilen Q değerlerinin birbirine yakınlığı, kullanılan adsorbanların özüt çözeltide de etkin bir şekilde işlevini sürdürdüğünü kanıtlamıştır. Bu sonuç, kömür/kül özütlerinin yüksek derişimde Th içermesi halinde PAA-B ve PAA-Z kompozit adsorbanların kullanılacağı adsorpsiyon yöntemi ile etkin bir şekilde katı fazda zenginleştirilebileceğini göstermiştir; önerilen adsorbanlar için 500 ppm derişimde elde edilen Q değerleri, BioRad KDR için bulunan değerlerin de üzerindedir.

KAYNAKLAR

- Aharoni, C., Sparks, D.L., Levinson, S., Ravina, I., 1991. Kinetics of soil chemical reactions: relationships between empirical equations and diffusion models, Published in Soil Sci. Soc. Am. J., 55, 1307-1312
- Ahmed, S., Chughtai, S., Keane, M.A., 1998. The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite, Separation and Purification Technology, 13, 57-64
- Akar, D., 2005. Physicochemical characterization of the sorption behavior of Cs^+ and Sr^{2+} ions on natural kaolinite and clinoptilolite minerals, School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology, Master of Science.
- Akkaya, R., 2005. Kitosan ve poliakrilamit-kitosan kompozitine U, Th, Pb, Tl, Ra, Bi ve Ac adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi (C.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü)
- Akkaya, R., Ulusoy, U., 2008. Adsorptive features of chitosan entrapped in polyacrylamide hydrogel for Pb^{2+} , UO_2^{2+} , and Th^{4+} . Journal of Hazardous Materials, 151, 380–388
- Akyil, S., Eral, M., 2005. Preparation of composite adsorbents and their characteristics. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 266, 1, 89-93.
- Alexandre, M., Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials Science and Engineering, 28, 1-63
- Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S. Rijith, S., 2008. Amine–modified polyacrylamide–bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 326, 147–156
- Argun, M.E., 2008. Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics, Journal of Hazardous Materials, 150, 587–595
- Atay, U.A., Ammonia removal from waste water by using zeolite, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2002
- Atun, G., Hisarlı, G., Tuncay, M., 1998. Adsorption of safranin-O on hydrophilic and hydrophobic glass surfaces, coll. Surf., 143, 27-33
- Auerbach, S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K., 2003. Handbook Of Zeolite Science And Technology, Marcel Dekker Inc, NewYork, 440,

- Aytaş, Y., Tel, M., Eral, M., 1999. Anion-exchange separation and determination of thorium and uranium in Eskişehir-Beylikahır ore in Turkey, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 241, 3, 637-641
- Azenha, M.E.D.G., Graça Miguel, M., Formosinho, S.J., Burrows, H.D., 2001. The characterization by luminescence spectroscopy of uranium (VI) incorporated into zeolites and aluminas, *Journal of Molecular Structure*, 563-564, 439-442
- Baerlocher, C., Meier, W.M., Olson, D.H., 2001, Atlas of zeolite framework types, Fifth Revised Edition, Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association, Elsevier, 139, 153
- Bai, J., Li, Y., Dub, J., Wang, S., Zheng, J., Yang, O., Chenc, X., 2007, One-pot synthesis of polyacrylamide-gold nanocomposite, *Materials Chemistry and Physics*, 106, 412–415
- Barros, M.A.S.D., Zola, A.S., Arroyo, P.A., Sousa-Aguiar, E.F., Tavares, C.R.G., 2003. Binary ion exchange of metal ions in Y and Z zeolites. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 20, 04, 413 – 421
- Basha, S., Murthy, Z.V.P., 2007. Kinetic and equilibrium models for biosorption of Cr(VI) on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*. *Process Biochemistry*, 42, 1521–1529
- Benedict, M., Pigford, T.H., Levi, H.W., 1981. *Nuclear Chemical Engineering*, McGraw-Hill Book Company.
- Bhattacharyya, K. G., Gupta, S.S., 2007. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, 411–424
- Blanton, T.N., Majumdar, D., Melpolder, S.M., 2000. Microstructure of clay-polymer composites, Copyright © JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2000, *Advances in X-ray Analysis*, Vol.42
- Böke, H., Akkurt, S., İpekoğlu, B., 2004. Tarihi yapılarda kullanılan Horasan harcı ve sıvalarının özellikleri, *Yapı*, 269, 90-95
- Busev, A.I., Tiptsova, V.G., Ivanov, V.M., 1981, *Analytical Chemistry of Rare Elements*, Moskova, 113-133.
- Calarge, L.M., Meunier, A., Hormoso, M.L.L., 2003. A bentonite bed in the Acegua' (RS, Brazil) and Melo (Uruguay) areas: a highly crystallized montmorillonite, *Journal of South American Earth Sciences*, 16, 187–198

- Castaldi, P., Santona, L., Cozza, C., Giuliano, V., Abbruzzese, C., Nastro, V., Melis, P., 2005. Thermal and spectroscopic studies of zeolites exchanged with metal cations, *Journal of Molecular Structure*, 734, 99–105
- Cejka, J., Bekkum, H., Corma, A., Schüth, F., 2007. Introduction to zeolite science and practice, 3rd Revised Edition, *Studies in Surface Science and Catalysis* 168, Elsevier, 565
- Celis, R., Carmenhermosian, M., Cornejo, J., 2000. Heavy Metal Adsorption by Functionalized Clays, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4593-4599
- Cerovic, L. S., Milonjic, S.K., Todorovic, M.B., Trtanj, M.I., Pogozhev, Y.S., Blagoveschenskii, Y., Levashov, E.A., 2007. Point of zero charge of different carbides, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 297, 1–6
- Cestari, A.R., Eunice, V.F., Mottos, C.R.S., 2006. Thermodynamics of the Cu(II) adsorption on thin vanillin-modified chitosan mebranes, *j. Chem. Thermodynamic*, 38, 1092-1099
- Chen, C., Li, X., Zhao, D., Tan, X., Wang, X., 2007. Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of Th(IV) on oxidized multi-wall carbon nanotubes, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 302, 449–454
- Chen, L., Gao, X., 2009. Thermodynamic study of Th(IV) sorption on attapulgite, *Applied Radiation and Isotopes*, 67, 1–6
- Chiyoda, O., Davis, M.E., 1999. Hydrothermal conversion of Y-zeolite using alkaline-earth cations, *Microporous and Mesoporous Materials*, 32, 257–264
- Covarrubias, C., Garcí'a, R., Arriagada, R., Yáñez, J., Garland, M.T., 2006. Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 88, 220–231
- Crini, G.,G., 2004. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog. Polym. Sci.*, 30, 38-70
- Cui, X., Li, Q., Li, Y., Wang, F., Jin, G., Ding, M., 2008. Microstructure and corrosion resistance of phytic acid conversion coatings for magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 255, 2098–2103
- Cui, X., Li, Y., Li, Q., Jin, G., Ding, M., Wang, F., 2008. Influence of phytic acid concentration on performance of phytic acid conversion coatings on the AZ91D magnesium alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 111, 503–507
- Çaldıran, Y., 1997. Hidroksamik Asit hidrojellerinin hazırlanması,karakterizasyonu ve Uranyum adsorpsiyonunda kullanımı, Yüksek Lisans Tezi (C.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü)

- Doğan, M., Alkan, M., 2003. Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 32–41
- Doula, M.K., Ioannou, A., 2003. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption–desorption by clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 58, 115–130
- Doula, M.K., 2007. Synthesis of a clinoptilolite–Fe system with high Cu sorption capacity, *Chemosphere*, 67, 731–740
- Do, D.D., Copyright © 1998 by Imperial College Pres. Adsorption analysis: equilibria and kinetics, Singapore, 1-7, 13-16,
- Dyer A., Aggarwal, S., 1997. Removal of fission products from mixed solvents using zeolites II Caesium and strontium removal, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 221, 1-2, 235-238
- Ekberg, C., Albinsson, Y., Comarmond, M.J., Brown, P.L., 2000. Studies on the Complexation Behavior Thorium(IV). 1. Hydrolysis Equilibria, *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 29, No. 1, 63-86
- El-Kamash, A.M., Zaki, A.A., El Geleel, M. A., 2005. Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, *Journal of Hazardous Materials B*, 127, 211–220
- Eren, E., 2008., Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, 159, 235–244
- Eren, E., Afşin, B., 2008. An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 682–691
- Faghihian, H., Godazandeha, N., 2008. Synthesis of nano crystalline zeolite Y from bentonite, *J Porous Mater*, DOI 10.1007/s10934-008-9204-0
- Faure, G., 1986, *Principles of Isotope Geology*, John Wiley&Sons, New York, 283-284.
- Figueiredo, H., Neves, I.C., Quintelas, C., Tavares, T., Taralunga, M., Mijoin, J., Magnoux, P., 2006. Oxidation catalysts prepared from biosorbents supported on zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 66, 274–280
- Fortenberry, D.I., Pojman, J.A., 2000. Solvent-Free Synthesis of Polyacrylamide by Frontal Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 38, 1129–1135 © 2000 John Wiley & Sons, Inc.
- Friedlander, G., Kennedy, J.W., Macias, E.S., Miller, J.M., 1981. *Nuclear and Radiochemistry*: John Wiley&Sons, New York.

- Gautam, S., Tripathi, A.K., Kamble, V.S., Mitra¹, S., Mukhopadhyay, R., 2008. Diffusion of propylene adsorbed in Na-Y and Na-ZSM5 zeolites: Neutron scattering and FTIR studies, PRAMANA journal of physics, 71, 5, 1153-1157
- Giles, C.H., D'Silva, A.P., Easton, I.A., 1973 A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm: Journal of Colloid and Interface Science, 47(3), 766-778.
- Giles, C.H., Macewan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., 1960. Studies in Adsorption. Part XI; A System of Classification of Solution Adsorption Isotherm and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanism and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids: J. Chem. Soc., 74, 3973-3993.
- Godelitsas, A., Armbruster, T., 2003. HEU-type zeolites modified by transition elements and lead, Microporous and Mesoporous Materials, 61, 3-24
- Gu, B.X., Wang, L.M., Ewing, R.C., 2000. The effect of amorphization on the Cs ion exchange and retention capacity of zeolite-NaY, Journal of Nuclear Materials, 278, 64-72
- He, Z., Honeycutt, C. W., Zhang, T., Bertsch, P.M., 2006. Preparation and FT-IR Characterization of Metal Phytate Compounds, Published in J. Environ. Qual., 35, 1319-1328
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999., Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochemistry, 34, 451-465
- http://www.taek.gov.tr/bilgi/yakit/toryum/toryum_bilgi.html
- <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/nanoclay-building/nanoclays-montmorillonites.html>
- Huang, M., Xu, C., Wu, Z., Huang, Y., Lin, J., Wu, J., 2008. Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite, Dyes and Pigments, 77, 327-334
- Huh, J.I., Song, D.I., Jeon, Y.W., 2000. Sorption of phenol and alkylphenols from aqueous solution onto organically modified montmorillonite and applications of dual-model sorption model, Sep. Sci. Technol., 35, 243.
- Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G., 2007, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of operations and Environmental Applications, Elsevier, 31-33, 43-50
- Ishiguro, T., Ono, T., Nakasato, K., Tsukamoto, C., Shimada, S., 2003. Rapid measurement of phytate in raw soymilk by mid-infrared spectroscopy. Biosci. Biotechnol. Biochem., 7, (4), 752-75

- Iznaga, I.R., Gómez, A., Fuentes, G.R., Aguilar, A.B., Ballan, J.S., 2002. Natural clinoptilolite as an exchanger of Ni^{2+} and NH_4^+ ions under hydrothermal conditions and high ammonia concentration, *Microporous and Mesoporous Materials*, 53, 71–80
- Jackson, J. F. , Kamboj, R. K. Linskens, H. F., 1983. Localization of Phytic Acid in the Floral Structure of *Petunia hybrida* and Relation to the Incompatibility Genes, *Theor. Appl. Genet.*, 64, 259-262
- Júnior, J.A.S., Cardoso, J.J.R.F., Cleomacio, Silva, M., Silveira, S.V., Amaral, R.S., 2005. Analysis of the ^{40}K Levels in Soil using Gamma Spectrometry, 48, 221-228, ISSN 1516-8913 Printed in Brazil
- Kabayalı, İ., 1998, Kızılcaören Köyü (Sivrihisar-Eskişehir) Civarındaki Kompleks Cevher (Florit, Barit, Bastnazit) Yatağına Ait Ön Değerlendirme Rapor Özeti.
- Karge, H.G., Weitkamp, J., 2004. *Molekuler Sieves-Science and Technology: Characterization 4:I*, Springer
- Kayaman, N., Hamurcu, E.E.G., Uyanik, N., Baysal, M.B., 1999. Interpenetrating hydrogel networks based on polyacrylamide and poly(itaconic acid): synthesis and characterization, *Macromol. Chem. Phys.* 200, 231–238
- Kaygun, A.K., Akyil, S., 2007. Study of the behaviour of thorium adsorption on PAN/zeolite composite adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 357–362
- Kazemian, H., Modarres, H., Mobtaker, H.G., 2003. Iranian natural clinoptilolite and its synthetic zeolite P for removal of cerium and thorium from nuclear wastewaters, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 258, 3, 551-556
- Khambhaty, Y., Mody, K., Basha, S., Jha, B., 2009. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*, *Chemical Engineering Journal*, 145, 489–495
- Khan, M.H., Ali, A., Khan, N.N., 2001. Spectrophotometric determination of thorium with disodium salt of Arsenazo-III in perchloric acid, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 250, 23, 353–357
- Kim, J.S., Keane, M.A., 2002. The removal of iron and cobalt from aqueous solutions by ion exchange with Na-Y zeolite: batch, semi-batch and continuous operation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 633-640
- Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska-Zieba, J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V.M., Ryczkowski, J., 2006. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 87, 243–254

- Krishna, B.S., Murthy, D.S.R., Jai Prakash, B.S., 2000. Thermodynamics of chromium (VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay, *J. Coll. And Interface Sci.*, 229, 230-236
- Laussmann, T., Eujen, R., Weissshuhn, C.M., Thiel, U., Vogel, G., 1996. Structures of diphospho-myo-inositol pentakisphosphate and bisdiphospho-myo inositol tetrakisphosphate from dictyostelium resolved by NMR, *Biochem. J.*, 315, 715–720.
- Liao, X., Li, L., Shi, B., 2004. Adsorption recovery of thorium(IV) by Myrica rubra tanin and larch tannin immobilized onto collagen fibres. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 260, 3, 619-625.
- Lin, S.H., Juang, R.S., 2002. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, B92, 315–326
- Madejova, J., Arvaiova, B., Komadel, P., 1999. FTIR spectroscopic charaction of thermally treated Cu^{2+} , Cd^{2+} and Li^{+} montmorillonites, *Spectrochimica Acta Part A* 55 2467-2476
- Madejova, J., Bujdak, J., Janek, M., Komadel, P., 1998. Comarative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, *Spectrochimica Acta Part A* 54, 1397-1406.
- Madejova, J., Janek, M., Komadel, P., Herbert, H.J., Moog, H.C., 2002. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems, *Applied Clay Science*, 20, 255– 271
- Magaña, S.M., Quintana, P., Aguilar , D.H., Toledo , J.A., Ángeles-Chávez, C., Cortés, M.A., León, L., Freile-Peegrín, Y., López, T., Torres Sánchez, R.M., 2008. Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281, 192–199
- Maheria, K., Chudasama, U., 2006. Studies on kinetics, thermodynamics and sorption characteristics of an inorganic ion exchanger—Titanium phosphate towards Pb(II) , Bi(III) and Th(IV) . *J. Indian Inst. Sci.*, 86, 515–525.
- Majid, A., Argue, S., Kingston, D., Lang, S., 2007. Controlled fluorination of clays, *Journal of Fluorine Chemistry*, 128, 1012–1018
- Malek, N.A.N.N., 2007. Surfactant modified zeolite y as a sorbent for some chromium and arsenic species in water. A thesis submitted in fulfillment of the requirements for the award of the degree of Master of Science (Chemistry), Faculty of Science University Teknologi Malaysia, 73-90.

- Metaxas, M., Kasselouri-Rigopoulou, V., Galiatsatou, P., Konstantopoulou, C., Oikonomou, D., 2003. Thorium removal by different adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, B, 97, 71–82.
- Metwally, E., 2006. Kinetic studies for sorption of some metal ions from aqueous acid solutions onto TDA impregnated resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 270, No.3, 559–566
- Miller, C.J., Miller, J.N., 1988. *Statistics for Analytical Chemistry 2.*, Ellis Horwood Limited, England
- Mishra, S., Bajpai, R., Katore, R., Bajpai, A. K., 2006. Preparation, characterization and microhardness study of semi interpenetrating polymer networks of polyvinyl alcohol and crosslinked polyacrylamide, *J Mater Sci: Mater Med.*, 17, 1305–1313
- Moharram, M.A., Rabie, S.M., El-Gendy, H.M., 2002. Infrared Spectra of Gamma-Irradiated Poly(acrylicacid)–Polyacrylamide Complex, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, 1619–1623
- Moller, K., Bein, T., Fischer, R.X., 1998, Entrapment of PMMA Polymer Strands in Micro- and Mesoporous Materials, *Chem. Mater.*, 10, 1841-1852
- Mors, L.R., Schmidt, M.A.J., Nash, K.L., Allen, P.G., Bucher, J.J., Edestein, N., Shuh, D.K., Denecke, M.A., Nitsche, H., Reich, T., 1995. Exafs studies of lanthanide coordination in crystalline phosphates and amorphous phytates. Contribution to American Chemical Society National Meeting, Chicago, Division of Nuclear Chemistry and Technology, Symposium on Applications of Sychrotron Radiation in Chemistry and Related Fields.
- Mortimer, R.G., 2004. *Fizikokimya, Cilt-II*, Palme Yayıncılık, Ankara, 807-810
- Moulin, C., Amekraza, B., Hubert, S., Moulin, V., 2001, Study of thorium hydrolysis species by electrospray-ionization mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 441, 269–279
- Mozgawa, W., 2000. The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites, *Journal of Molecular Structure*, 555, 299–304
- Mu, T., Du, J., Li, Z., Liu, Z., Han, B., Wang, J., Sun, D., Wang, B., 2004. Preparation of polyacrylamide/CdS nanocomposites by a combination of reverse microemulsion and CO₂ antisolvent techniques. *Colloid Polym Sci.*, 282, 1179–1183
- Mukherjee, S., ve Mukherjee, M., 2006. Nitrogen-mediated interaction in polyacrylamide–silver nanocomposites, *J. Phys.: Condens. Matter*, 18, 11233–11242

- Mullet, M., Fievet, P., Szymczyk, A., Foissy, A., Reggiani, J-C., Pagetti, J., 1999. A simple and accurate determination of the point of zero charge of ceramic membranes, *Desalination*, 121, 41-48
- Nachtegaal, M., Sparks, D.L., 2004. Effect of iron oxide coatings on zinc sorption mechanisms at the clay-mineral/water interface, *J. Colloid Interface Sci.* 276, 13–23.
- Nair, P.S., Radhakrishnan, T., Revaprasadu, N., kolawole, G.A., Luyt, A.S., Djokovic, V., 2005. Structure and properties of PbS–polyacrylamide nanocomposites, *Appl. Phys. A* 81, 835–838, DOI: 10.1007/s00339-005-3283-4
- Nakajima, A., Tsuruta, M., 2004. Competitive biosorption of thorium and uranium by *Micrococcus luteus*, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 260, 1, 13.18
- Önal, M., Sarıkaya, Y., 2007. Thermal behavior of a bentonite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90, 1, 167–172
- Özcan, A.S., Gök, Ö., Özcan, A., 2009, Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 499-509
- Özkırım, İ., Yörükoğulları, E., 2005. Characterisation of bet isotherm from Manisa-Gördes natural zeolite (clinoptilolite), *Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Sayı:9
- Özmihçı, M., Balköse, D., Ülkü, S., 2001. Natural Zeolite Polypropylene Composite Film Preparation and Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 2913–2921
- Pan, C., Li, X., Wang, W., Wang, L., 2008. Synthesis of bismuth oxide nanoparticles by the polyacrylamide gel route, *Ceramics International* 34, 439–441
- Panayotova M. ve Velikov, B., 2002. Kinetics of heavy metal ions removal by use of natural zeolite, *J. Environ. Sci. Health*, A37(2), 139–147
- Pedram, M.Y., Lagos, A., Retuert, P.J., 2002. Study of the effect of reaction variables on grafting of polyacrylamide onto chitosan. *Polymer Bulletin*, 48, 93-98
- Perraki, T., Orfanoudaki, A., 2004. Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece, *Applied Clay Science*, 25, 9– 16
- Raboy V., Dickinson, R.B., 1987. The Timing and Rate of Phytic Acid Accumulation in Developing Soybean Seeds, *Plant Physiology*, 85:841-844
- Raboy, V., Dickinson, D. B., Below F. E., 1984. Variation in Seed Total Phosphorus, Phytic Acid, Zinc, Calcium, Magnesium, and Protein among Lines of Glycine max and G. Soja, *Published in Crop Sci.*, 24:431-434

- Raouf, M., W., A., El-Kamash, A.M., 2006. Kinetics and thermodynamics of the sorption of uranium and thorium ions from nitric acid solutions onto a TBP-impregnated sorbent, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 267, No.2, 389–395
- Ray, S.,S., Okomoto, M., 2003. Polymer/layered silica nanocomposites: A review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539-1641
- Riemam, W., Walton, H., 1970. Ion Exchange in analytical chemistry, international series of monographs in analytical chemistry, 38, Pergamon Press, Oxford.
- Righi, S., Betti, M., Bruzzi, L., Mazzotti, G., 2000. Monitoring of natural radioactivity in working places, *Microchemical Journal*, 67, 119-126
- Rodriguez-Fuentes, G., Ménorval, L.C., Reguera, E., Rivas, F.C., 2008. Solid state multinuclear NMR study of iron species in natural and modified clinoptilolite from Tasajera deposit (Cuba), *Microporous and Mesoporous Materials*, 111, 577–590
- Rodriguez-Iznaga, I., Gomez, A., Rodriguez-Fuentes, A., Benitez-Aguilar, A., Serrano-Ballan, J., 2002. Natural clinoptilolite as an exchanger of Ni^{2+} and NH_4^+ ions under hydrothermal conditions and high ammonia concentration, *Microporous and Mesoporous Materials*, 53, 71–80
- Royae, S.J., Falamaki, C., Sohrabi, M., Talesh, S.S.A., 2008. A new Langmuir–Hinshelwood mechanism for the methanol to dimethylether dehydration reaction over clinoptilolite-zeolite catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 338, 114–120
- Saito, N., 1981. Selected data on ion Exchange separation in radioanalytical chemistry, *Pure&Apply. Chem.*, 56, 4, 523-539
- Senol Z.M., 2008. Poliakrilamit-Bentonit/Zeolit kompozitlerine Ti^+ ve Ti^{3+} adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi (C.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü)
- Sharma, P., Tomar, R., 2008. Synthesis and application of an analogue of mesolite for the removal of uranium(VI), thorium(IV), and europium(III) from aqueous waste, *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, 641–652
- Shi, L., 2000. An approach to the flame retardation and smoke suppression of ethylene–vinyl acetate copolymer by plasma grafting of acrylamide, *Reactive & Functional Polymers* 45, 85–93
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A. Rouquerol, J., Siemieniewska, T., 1985, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Appl. Chem.*, 57, 4, 603-619, Printed in Great Britain, ©1985 IUPAC

- Sing, R.P., Rawat, J.P., Kumar, R., Effect of cationic, non-ionic and anionic surfactants on the adsorption of carbofuran on three different types of Indian soils, *Adsorpt. Sci. Technol.* 18 (2000) 333.
- Smičiklas, I., Dimovich, S., Plecas, I., Mitric, M., 2006. Removal of Co^{2+} from aqueous by hydroxyapatite: *Water Research*, 40, 2267-2274
- Smičiklas, I., Onjia, A., Raičević, S., Janačković, D., Mitrić, M., 2008. Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 876–884
- Smičiklas, I.D., Milonjić, S.K., Pfendt, P., Raičević, S., 2000. The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite, *Separation and Purification Technology*, 18, 185–194
- Someda, H.H., Sheha, R.R., 2008. Solid Phase Extractive Preconcentration of Some Actinide Elements Using Impregnated Carbon, ISSN 1066-3622, *Radiochemistry*, Vol. 50, No. 1, 56-63. © Pleiades Publishing, Inc., 2008, Published in Russian in *Radiokhimiya*, 2008, Vol. 50, No. 1, 50-56.
- Strelow, F.W.E., Rethemeyer, R., Bothma, C.J.C., 1965. Ion exchange selectivity scales for cations in nitric acid and sulfuric acid media with a sulfonated polystyrene resin, *Analytical Chemistry*, 37, 1, 106-111
- Sugunan, B.T.S., 2007. Dehydration of aldoximes on rare earth exchanged (La^{3+} , Ce^{3+} , Re^{3+} , Sm^{3+}) Na-Y zeolites: A facile route for the synthesis of nitriles, *J. Porous Mater*, 14, 471-480.
- Şimşek, S., Bentonit, poliakrilamid-bentonit ve poliakrilamid-bentonit-fitik asit yapılarına bazı radyoaktif metaller ile, demir ve çinko adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2001
- Şimşek, S., Poliakrilonitril-bentonit/zeolit ve poliakrilamid-lignin kompozitlerinin hazırlanması, modifikasyonu, karakterizasyonu ve bunlara UO_2^{2+} ve Pb^{2+} adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2007
- Şimşek, S., Ulusoy, U., 2004. UO_2^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+} , Ra^{2+} , Bi^{3+} and Ac^{3+} adsorption onto polyacrylamide-zeolite composite and its modified composition by phytic acid, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 261, 1, 79-86
- Şimşek, S., Ulusoy, U., Ceyhan, Ö., 2003. Adsorption of UO_2^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+} , Ra^{2+} and Ac^{3+} onto polyacrylamide-bentonite composite, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 256, 2, 315-321

- Tan, X., Wang, X., Fang, M., Chen, C., 2007. Sorption and desorption of Th(IV) on nanoparticles of anatase studied by batch and spectroscopy methods, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 296, 109-116
- Tanaka, H., Yamasaki, N., Muratani, M., Hino, R., 2003. Structure and formation process of (K,Na)-clinoptilolite, *Materials Research Bulletin*, 38, 713–722
- Tao, W., Xiaoqing, W., Yi1, Y., Wenqiong, H., 2006. Preparation of bentonite–poly[(acrylicacid)-acrylamide] water superabsorbent by photopolymerization, *Polymer International*, 55, 1413–1419
- Thomas, B., Sugunan, S., 2007. Dehydration of aldoximes on rare earth exchanged (La^{3+} , Ce^{3+} , Re^{3+} , Sm^{3+}) Na–Y zeolites: A facile route for the synthesis of nitriles, *J Porous Mater*, 14:471–480
- Top, A., Ülkü, S., 2004. Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity, *Applied Clay Science*, 27, 13– 19
- Treacy, M.M.J., Higgins, J.B., 2001. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, Amsterdam, Fourth Revised Edition
- Tsao, G.T., Zheng, Y., Lu, J., Gong, C.S., 1997. Adsorption of heavy metal ions by immobilized phytic acid, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 63-65, 731-741
- Tümer, A., Zararsız, S., Tanrıktut, A., 2000, Türkiye’nin Nadir Toprak Elementleri-Toryum Kompleks Cevheri İle İlgili Yapılmış Olan Çalışmalar ve İleriye Yönelik Öneriler, Türkiye Atom Enerji Kurumu. www.taek.gov.tr.
- Ulusoy, U., Akaya, R., 2009. Adsorptive features of polyacrylamide–apatite composite for Pb^{2+} , UO_2^{2+} and Th^{4+} *Journal of Hazardous Materials*, 163, 98–108
- Ulusoy, U., Şimşek, S., 2003. Investigation for modification of polyacrylamide-bentonite by phytic acid and its usability in Fe^{3+} , Zn^{2+} and UO_2^{2+} adsorption, *Adsorption*, 9, 165-175
- Ulusoy, U., Şimşek, S., Ceyhan, Ö., 2005. Lead removal by polyacrylamide-bentonite and zeolite composites: effect of phytic acid immobilization, *J. Hazard. Mater*, 127, 163–171
- Van der Maas, J.H., 1969. *Basic infrared spectroscopy*, 2, Heyden&Son Ltd., London
- Van Dyke J. D., Kasperski, K. L., 1993. Thermogravimetric study of polyacrylamide with evolved gas analysis, *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*, 31, 7, 1807-1823

- Varinlioğlu, A., Akyüz, T., Köse, A., 1998. Technical Note The Radioactivity Measurement of Turkish Lignites, *J. Environ. Radioactivity*, 41, 3, 381-387
- Vohra, P., Gray, G.A., Kratzer, F.H., Phytic Acid-metal Complex, Research Grant AM-5334 from U.S. Dept. of HEW, USPHS.
- Wang, J., Xu, F., Xie, F., Mei, Z., Zhang, Q., Cai, J., Cai, W., 2008. The enhanced adsorption of dibenzothiophene onto cerium/nickel-exchanged zeolite Y, *Journal of Hazardous Materials*, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.027
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89, 31-60
- www.uraniumminerals.com
- Xi, Y., Ding, Z., He, H., Frost, R.L., 2005. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide, *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 515–525
- Xiao, C., Lu, Y., Jing, Z., Zhang, L., 2002. Study on Physical Properties of Blend Films from Gelatin and Polyacrylamide Solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 83, 949–955, © 2002 John Wiley & Sons, Inc., DOI 10.1002/app.2274
- Yang, R.T., 2003. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, Canada,
- Yu, S.M., Chen, C.L., Chang, P.P., Wang, T.T., Lu, S.S., Wank, X.K., 2008. Adsorption of Th(IV) onto Al-pillared rectorite: Effect of pH, ionic strength, temperature, soil humic acid and fulvic acid. *Applied Clay Science*, 38, 219–226
- Zhang, Z.Y., Shi, T.B., Jia, C.Z., Ji, W.J., Chen, Y., He, M.Y., 2008. Adsorptive removal of aromatic organosulfur compounds over the modified Na-Y zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, 1–10
- Zhao, X.S., Lu, G.Q., Zhu, H.Y., 1997. Effects of ageing and seeding on the formation of zeolite Y from coal fly ash, *Journal of Porous Materials*, 4, 245-251.
- Zhao, D.L., Feng, S.J., Chen, C.L., Chen, S.H., Xu, D., Wang, X.K., 2008. Adsorption of thorium(IV) on MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength and temperature, *Applied Clay Science*, 41, 17–23

ÖZGEÇMİŞ

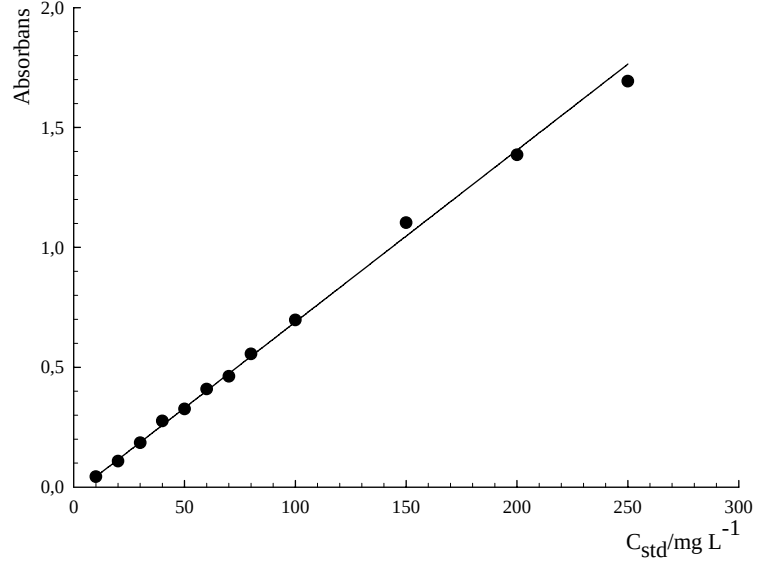
14.06.1979'da Sivas'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sivas'ta tamamladı. 1996 yılında başladığı, Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2000 yılında bölüm birincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl, aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı.

2000 yılında başladığı Yüksek Lisans programından, "Uranyum Serisi Elementler ve Diğer Bazı Ağır Metallerin, Sulu Ortamlardan Polimerik Adsorbanlarla Soğurumunun İncelenmesi" başlıklı tez çalışmasını tamamlayarak, 2003 yılında mezun oldu.

Doktora programına 2003'de başladı. Haziran 2005'de yeterlik sınavını geçerek, Aralık 2005'de tez çalışmasına başladı.

Halen Cumhuriyet Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

EKLER



Ek 1: Th⁴⁺ iyonunun spektrofotometrik tayini için çalışma grafiği ve doğrusallığa uyumu
R²=0.9981

Ek 2: PAA-B, Z,PAA-Z, YZ ve PAA-YZ'nin SYN değerlerinin saptanmasıyla ilgili veriler

PAA-B		Z		PAA-Z		YZ		PAA-YZ	
pHi	ΔpH	pHi	ΔpH	pHi	ΔpH	pHi	ΔpH	pHi	ΔpH
4.0	4.1	5.0	1.7	5.0	1.7	5.0	1.7	4.0	1.8
5.0	3.3	5.9	1.1	5.4	1.1	6.1	1.4	5.0	1.0
7.0	1.5	7.5	0.4	6.2	0.7	7.0	0.3	6.1	0.2
8.0	0.4	8.1	-0.1	7.3	0.01	8.0	-0.1	7.0	-0.4
9.2	-0.6	8.7	-0.5	8.0	-0.3	9.2	-0.7	8.0	-1.3
10.1	-1.3	10.4	-1.8	8.7	-0.8	10.1	-1.1	9.2	-2.2
				9.4	-1.2			10.1	-2.7
				9.7	-1.5			11.1	-2.5

Ek 3: PAA-B ve PAA-B-FA'e Th⁴⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili veriler

PAA-B		PAA-B-FA	
C _d x10 ³ /mol L ⁻¹	Q/mol kg ⁻¹	C _d x10 ³ /mol L ⁻¹	Q/mol kg ⁻¹
0.01	0.03	8.62x10 ⁻³	0.03
0.02	0.06	0.02	0.06
0.02	0.12	0.04	0.12
0.34	0.22	0.13	0.28
1.21	0.28	0.65	0.45
2.23	0.30	1.52	0.52
3.21	0.33	2.40	0.57
4.32	0.32	3.35	0.61
5.30	0.35	4.45	0.61
6.39	0.34	5.30	0.67
7.44	0.35	6.36	0.68

Ek 4: PAA-B ve PAA-B-FA'e Th^{4+} adsorpsiyonun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu ile ilgili veriler

PAA-B		PAA-B-FA	
$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q/\text{mol kg}^{-1}$	$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q/\text{mol kg}^{-1}$
7.09	0.12	4.92	0.28
3.92	0.22	3.31	0.45
2.77	0.28	2.59	0.52
2.29	0.30	2.24	0.57
2.03	0.33	2.00	0.61
1.82	0.32	1.69	0.67
1.69	0.35	1.57	0.68
1.57	0.34		
1.48	0.35		

Ek 5: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'e Th^{4+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili veriler

Z		PAA-Z		PAA-Z-FA	
$C_d \times 10^3/\text{mol L}^{-1}$	$Q/\text{mol kg}^{-1}$	$C_d \times 10^3/\text{mol L}^{-1}$	$Q/\text{mol kg}^{-1}$	$C_d \times 10^3/\text{mol L}^{-1}$	$Q/\text{mol kg}^{-1}$
0.02	0.01	8.62×10^{-3}	0.03	1.72×10^{-3}	0.03
0.05	0.02	0.02	0.06	0.03	0.06
0.08	0.03	0.04	0.12	0.07	0.11
0.63	0.04	0.55	0.16	0.17	0.27
1.61	0.06	1.51	0.19	0.80	0.41
2.62	0.06	2.59	0.19	1.75	0.45
5.74	0.07	3.50	0.24	2.60	0.51
6.80	0.07	4.70	0.21	3.51	0.56
		5.72	0.22	4.54	0.58
		6.88	0.20	5.41	0.64
		7.94	0.20	6.72	0.57

Ek 6: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'e Th^{4+} adsorpsiyonun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu ile ilgili veriler

Z		PAA-Z		PAA-Z-FA	
$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q/\text{mol kg}^{-1}$	$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q/\text{mol kg}^{-1}$	$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q/\text{mol kg}^{-1}$
3.33	0.04	6.20	0.12	4.62	0.27
2.17	0.06	3.46	0.16	3.12	0.41
1.93	0.06	2.59	0.19	2.48	0.45
1.64	0.07	2.18	0.19	2.18	0.51
1.53	0.07	1.77	0.21	1.96	0.56
		1.64	0.22	1.79	0.58
		1.53	0.20	1.68	0.64
		1.44	0.20		

Ek 7: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'e Th⁴⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili veriler

YZ		PAA-YZ		PAA-YZ-FA	
$C_d \times 10^3 / \text{mol L}^{-1}$	$Q / \text{mol kg}^{-1}$	$C_d \times 10^3 / \text{mol L}^{-1}$	$Q / \text{mol kg}^{-1}$	$C_d \times 10^3 / \text{mol L}^{-1}$	$Q / \text{mol kg}^{-1}$
0.04	0.01	0.03	0.02	4.31×10^{-3}	0.03
0.04	0.02	0.03	0.06	8.62×10^{-3}	0.06
0.04	0.04	0.06	0.11	0.02	0.12
0.04	0.10	0.10	0.29	0.06	0.31
0.06	0.21	0.59	0.47	0.17	0.60
0.09	0.31	1.96	0.70	0.37	0.86
0.13	0.42	2.85	0.76	0.99	1.00
0.15	0.52	3.76	0.81	1.87	1.06
0.65	0.58	4.61	0.88	2.75	1.11
1.14	0.64	5.84	0.83	3.73	1.14
2.08	0.65			4.75	1.16

Ek 8: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'e Th⁴⁺ adsorpsiyonun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu ile ilgili veriler

YZ		PAA-YZ		PAA-YZ-FA	
$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q / \text{mol kg}^{-1}$	$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q / \text{mol kg}^{-1}$	$\varepsilon^2 \times 10^8$	$Q / \text{mol kg}^{-1}$
5.35	0.31	5.23	0.29	4.62	0.60
4.92	0.42	3.40	0.47	3.84	0.86
4.77	0.52	2.39	0.70	2.94	1.00
3.31	0.58	2.11	0.76	2.43	1.06
2.82	0.64	1.92	0.81	2.13	1.11
2.34	0.65	1.78	0.88	1.92	1.14
		1.63	0.83	1.76	1.16

Ek 9: PAA-B ve PAA-B-FA'e Th⁴⁺ adsorpsiyonunun zamanla değişimi çalışması ile ilgili veriler

PAA-B		PAA-B-FA	
t / dk	$Q / \text{mol kg}^{-1}$	t / dk	$Q / \text{mol kg}^{-1}$
5	0.08	5	0.13
10	0.14	10	0.23
20	0.21	20	0.28
40	0.27	40	0.37
60	0.26	60	0.39
90	0.35	126	0.40
120	0.33	150	0.42
150	0.34	182	0.44
180	0.33	243	0.42
242	0.37	300	0.43
300	0.35	360	0.44
410	0.39	414	0.48

Ek 10: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'e Th^{4+} adsorpsiyonunun zamanla değişimi çalışması ile ilgili veriler

Z		PAA-Z		PAA-Z-FA	
t/dk	Q/mol kg ⁻¹	t/dk	Q/mol kg ⁻¹	t/dk	Q/mol kg ⁻¹
5	0,05	1	0,21	5	0,11
10	0,07	5	0,19	10	0,15
30	0,09	10	0,25	20	0,21
95	0,10	20	0,23	40	0,25
127	0,09	40	0,27	61	0,35
150	0,09	60	0,24	90	0,36
240	0,10	90	0,25	120	0,40
300	0,10	120	0,26	150	0,37
360	0,10	150	0,25	180	0,36
420	0,11	180	0,28	240	0,38
480	0,10	240	0,26	300	0,40
556	0,09	300	0,25	360	0,39
		360	0,23	420	0,37

Ek 11: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'e Th^{4+} adsorpsiyonunun zamanla değişimi çalışması ile ilgili veriler

YZ		PAA-YZ		PAA-YZ-FA	
t/dk	Q/mol kg ⁻¹	t/dk	Q/mol kg ⁻¹	t/dk	Q/mol kg ⁻¹
3	0,47	1	0,03	1	0,14
7	0,53	3	0,18	3	0,29
15	0,54	5	0,24	5	0,32
21	0,56	10	0,30	10	0,36
27	0,58	20	0,46	15	0,44
40	0,60	40	0,58	35	0,61
60	0,61	60	0,59	60	0,69
90	0,63	90	0,65	90	0,75
121	0,64	120	0,67	120	0,76
140	0,66	150	0,67	150	0,81
180	0,67	182	0,70	180	0,83
240	0,69	240	0,66	240	0,86
300	0,69	300	0,74	305	0,86
		402	0,70	360	0,85
				421	0,84

Ek 12: PAA-B ve PAA-B-FA'e Th^{4+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi çalışması ile ilgili veriler

t/ ⁰ C	PAA-B		PAA-B-FA	
	Cd x 10 ³ /mol L ⁻¹	Q/mol kg ⁻¹	Cd x 10 ³ /mol L ⁻¹	Q/mol kg ⁻¹
5	3.57	0.22	2.63	0.50
15	3.50	0.24	2.50	0.54
25	3.42	0.27	2.42	0.57
40	3.27	0.31	2.24	0.62
50	3.17	0.34	2.06	0.68

Ek 13: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'e Th^{4+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi çalışması ile ilgili veriler

$t/^{\circ}\text{C}$	Z		PAA-Z		PAA-Z-FA	
	$^1\text{Cd} \times 10^3$	^2Q	$^1\text{Cd} \times 10^3$	^2Q	$^1\text{Cd} \times 10^3$	^2Q
5	3.93	0.04	3.92	0.12	2.91	0.42
15	3.83	0.05	3.82	0.15	2.77	0.46
25	3.67	0.06	3.75	0.17	2.61	0.51
40	3.46	0.09	3.56	0.22	2.37	0.58
50	3.21	0.11	3.42	0.27	2.22	0.63

$^1\text{mol L}^{-1}$, $^2\text{mol kg}^{-1}$

Ek 14: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'e Th^{4+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi çalışması ile ilgili veriler

$t/^{\circ}\text{C}$	YZ		PAA-YZ		PAA-YZ-FA	
	$^1\text{Cd} \times 10^3$	^2Q	$^1\text{Cd} \times 10^3$	^2Q	$^1\text{Cd} \times 10^3$	^2Q
5	4.20	0.01	7.82	0.24	1.76	0.77
15	3.66	0.06	7.57	0.32	1.32	0.90
25	3.02	0.13	7.01	0.47	0.85	1.04
40	2.27	0.20	6.44	0.65	0.50	1.14
50	0.92	0.34	5.93	0.81	0.27	1.21

$^1\text{mol L}^{-1}$, $^2\text{mol kg}^{-1}$

Ek 15: PAA-B ve PAA-B-FA'e Th^{4+} adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisinin incelenmesi çalışması ile ilgili veriler (adsorpsiyonun CaCl_2 derişimiyle değişimi)

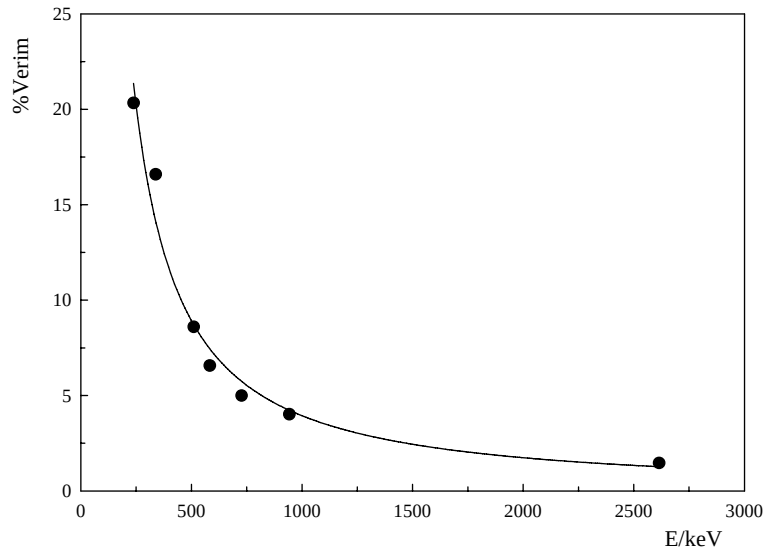
$\text{CCaCl}_2/\text{mol L}^{-1}$	PAA-B		PAA-B-FA	
	Q/mol kg^{-1}		Q/mol kg^{-1}	
0.00	0.22		0.57	
0.01	0.28		0.45	
0.02	0.27		0.44	
0.04	0.26		0.42	
0.08	0.18		0.43	
0.10	0.21		0.44	
0.15	0.17		0.48	
0.20	0.17		0.45	
0.25	0.18		0.55	

Ek 16: Z, PAA-Z ve PAA-Z-FA'e Th^{4+} adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisinin incelenmesi çalışması ile ilgili veriler (adsorpsiyonun CaCl_2 derişimiyle değişimi)

$\text{CCaCl}_2/\text{mol L}^{-1}$	Z		PAA-Z		PAA-Z-FA	
	Q/mol kg^{-1}		Q/mol kg^{-1}		Q/mol kg^{-1}	
0.00	0.06		0.24		0.51	
0.01	0.08		0.25		0.36	
0.02	0.04		0.25		0.43	
0.04	0.03		0.27		0.38	
0.08	0.01		0.29		0.42	
0.10	0.002		0.21		0.34	
0.15	0.05		0.26		0.44	
0.20	0.03		0.25		0.40	
0.25	0.03		0.33		0.45	

Ek 17: YZ, PAA-YZ ve PAA-YZ-FA'e Th^{4+} adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisinin incelenmesi çalışması ile ilgili veriler (adsorpsiyonun CaCl_2 derişimiyle değışimi)

$\text{CCaCl}_2/\text{mol L}^{-1}$	YZ $Q/\text{mol kg}^{-1}$	PAA-YZ $Q/\text{mol kg}^{-1}$	PAA-YZ-FA $Q/\text{mol kg}^{-1}$
0.00	0.42	0.70	1.00
0.01	0.43	0.72	0.62
0.02	0.43	0.70	0.69
0.04	0.43	0.62	0.67
0.08	0.43	0.72	0.64
0.10	0.43	0.73	0.75
0.15	0.42	0.57	0.84
0.20	0.43	0.78	0.70
0.25	0.42	0.54	0.80



EK 18: NaI(Tl) dedektör için 2500 ppm Th ve kendisi ile sürekli dengedeki izotopları içeren çözeltinin sayımından elde edilen Enerji-%verim eğrisi ($\% \text{Verim} = 13590 E^{-1.179}$, $R^2=0.971$)