

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**MAGNEZYUM OKSİT NANOKRİSTALLERİNİN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE
URANYUMUN GİDERİMİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Zeyneb CAMTAKAN

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 622.01.02

Sunuş Tarihi: 15.01.2009

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sema AKYIL

Bornova, İZMİR

ÖZET

MAGNEZYUM OKSİT NANOKRİSTALLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE URANYUMUN GİDERİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

CAMTAKAN, Zeyneb

Yüksek Lisans Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Sema AKYIL

2009, 89 sayfa

Bu çalışmada, uranyumun sulu çözeltilerden kolay bulunabilir, az maliyetli ve etkin bir nanokristal malzeme olan MgO kullanılarak uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, uzaklaştırma yöntemi olarak adsorpsiyon seçilmiştir. Nanokristal MgO adsorban hidrotermal metot ile sentezlenmiştir. Sentezlenen adsorbanın, SEM, XRD ve BET analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışmada kesikli yöntem ile adsorpsiyona etki eden; başlangıç uranyum konsantrasyonu, çalkalama süresi ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiş; dağılım katsayıları (K_d) ve adsorpsiyon verimi (%) hesaplanmıştır. Adsorpsiyon prosesi için optimum koşul belirlenmiştir. Optimum koşul, 40 $\mu\text{g/mL}$ 'lik UO_2^{+2} çözeltisi, 25°C sıcaklık ve 120 dakika temas süresi olarak belirlenmiş ve

bu koşuldaki adsorpsiyon verimi $\%87.61 \pm 3.10$ olarak hesaplanmıştır. Geri alım denemeleri yapılmış ve adsorban zeriden 0.1 M'lık NH_4Cl ve NaNO_3 zeltisi ile tek kademede $\%100$ verim ile geri alındığı belirlenmiştir. Uranyumun nanokristal MgO tarafından adsorplanmasında farklı metal iyonlarının etkisi incelenmiştir. Farklı metal iyonları varlığında uranyum alım veriminin arttığı gözlemlenmiş, yüksek adsorpsiyon verimine karşılık, adsorbanın çalışılan bu konsantrasyon aralığındaki matris iyonları ve uranyum arasında seçici davranmadığı görülmüştür. MgO nanokristallerin liç zeltisi ortamındaki adsorpsiyon davranışının incelenmesi için de denemeler yapılmıştır. Yüksek alım verimine karşın geri alım verimi düşük bulunmuştur. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uyduğu belirlenmiş ve termodinamik ΔG° , ΔH° ve ΔS° parametreler sırasıyla $-0.102 \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, 8.738 kJmol^{-1} , $-21.68 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nanokristal, MgO, Uranyum, Adsorpsiyon

ABSTRACT

THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MAGNESIUM OXIDE NANOCRYSTALS AND THE INVESTIGATION OF ITS APPLICABILITY IN REMOVING URANIUM

CAMTAKAN, Zeyneb

MSc, Nuclear Sciences Division

Supervisor: Prof. Dr. AKYIL, Sema

2009, 89 pages

In this study, the removability of uranium from aqueous solutions was studied by using MgO as a nanocrystal material which is easily accessible, effective and has a low cost. In this respect, adsorption has been decided on as a method for removal. Nanocrystal MgO has been synthesized using hydrothermal method. The characterization of the synthesized adsorbent has been carried out through SEM, XRD and BET analyses. The parameters such as initial uranium concentration, contact time and temperature that affect adsorption were investigated by the batch method. Moreover, distribution coefficient (K_d) and adsorption efficiency (%) were calculated. Optimum condition for adsorption process was determined. Optimum condition was determined as UO_2^{+2} solution containing 40 $\mu\text{g/mL}$ at 25°C in 120 minutes. Under these

conditions, the adsorption efficiency is calculated as 87.61 ± 3.10 %. Also, desorption test were carried out and desorption efficiency was found as 100% with NH_4Cl and NaNO_3 solutions containing 0.1 M on a single step. The effect of different metal ions on the adsorption of uranium by nanocrystal MgO was studied. It has been observed that the efficiency of uranium adsorption increases in the presence of different metal ions. In spite of the high adsorption efficiency, the adsorbent does not act selectively between the matrix ions and uranium in the studied concentration range. Adsorption behaviour of MgO nanocrystals in the leach solution medium was also investigated. The desorption efficiency has been determined low whereas the adsorption efficiency is high. The adsorption data have been determined appropriate to Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherm models. The thermodynamic parameters ΔG° , ΔH° and ΔS° were calculated as $0.102 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $8.738 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-21.68 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively.

Key words: Nanocrystal, MgO, Uranium, Adsorption

TEŞEKKÜR

Bilimsel birikimi ve deneyimi ile yüksek lisans tez çalışmalarımı yönlendiren, sadece bilimsel yetkinliği ile değil sonsuz sabrı ile ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım Sayın Prof.Dr.Sema AKYIL'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince yapıcı eleştiri ve ödeyemeyeceğim emek ve değerli katkılarından dolayı Sayın Prof.Dr. Şule AYTAŞ'a ve Sayın Yard.Doç.Dr. Mahmoud A. A.ASLANİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmaları sırasındaki yardımları ve desteği için Sayın Ar.Gör.Sabriye YUSAN'a, Sayın Uzman Şenol SERT'e ICP-OES analizlerindeki, Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünden Sayın Uz. Dr. Hatice YILMAZ'a XRD yorumlarındaki yardımı için teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, Nükleer Bilimler Enstitüsü eski Müdürü saygıdeğer Hocam Sayın Prof.Dr.Meral ERAL'e ve Nükleer Bilimler Enstitüsü Müdürü Sayın Prof.Dr.Perihan ÜNAK'a sundukları imkân ve çalışma ortamı için teşekkürlerimi sunarım.

Her koşulda sağladıkları manevi ve maddi destek için aileme minnettarlığımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	V
ABSTRACT	VII
TEŞEKKÜR	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XVI
ÇİZELGELER DİZİNİ	XIX
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	10
2.1. Uranyum	10
2.1.1. Uranyumun Fiziksel Özellikleri.....	10
2.1.2. Uranyum İzotopları.....	11
2.1.3. Uranyumun Doğada Bulunuşu.....	12
2.1.4. Uranyumun Kimyasal Reaktivitesi.....	13

İÇİNDEKİLER (devam)**Sayfa**

2.1.5.Uranyumun Çözelti Kimyası.....	14
2.2. Metal Oksit Nanokristaller ve Magnezyum Oksit.....	18
2.3. Adsorpsiyon.....	25
2.3.1. Adsorpsiyon ile İlgili Kavramlar.....	25
2.3.2. Adsorpsiyon Türleri.....	26
2.3.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	26
2.3.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	27
2.3.3.2. Yer Değiştirme Adsorpsiyon.....	29
2.3.3. Adsorpsiyon İzotermeleri.....	30
2.3.3.1.Langmuir Modeli.....	32
2.3.3.2. Freundlich Modeli.....	34
2.3.3.3. Dubinin -Radushkevich- Kagner (DRK) Modeli.....	36

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	37
2.4. Spektrofotometre.....	40
3. MATERYAL VE METOD	43
3.1. Materyal.....	43
3.1.1. MgO Nanokristallerin Sentezlenmesi.....	43
3.1.2 MgO Nanokristallerin Karakterizasyonu.....	44
3.2. Deneysel Metotlar.....	44
3.2.1. PAR Yöntemi ile Spektrofotometrik Uranyum Tayini.....	44
3.3. Alım Denemeleri.....	46
3.4. Geri Alım Denemeleri.....	47
3.5..MgO Nanokristalinin Liç Çözeltisi Ortamında Adsorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	51
4.1. MgO Adsorbanın Yapısal Analizi.....	..51

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.1.1. MgO Adsorbanın SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Görüntüleri.....	51
4.1.2. MgO Adsorbanın XRD (X-Işını Difraksiyonu) Paterni.....	52
4.1.3. MgO Adsorbanın Yüzey Alanının Ölçülmesi.	54
4.2. Optimum Uranyum Alım Koşullarının İncelenmesi	55
4.2.1. pH'ın Etkisi.....	55
4.2.2. Uranyum Konsantrasyonun Etkisi.....	57
4.2.3. Çalkalama Süresinin Etkisi.....	59
4.2.4. Sıcaklığın Etkisi.....	60
4.2.5. Optimum Uranyum Alım Koşulları.....	63
4.3. Geri Alım Koşullarının İncelenmesi.....	63
4.3.1. Optimum Geri Alım Koşulları	65
4.4. MgO Adsorban Üzerine uranyum Adsorpsiyona Bazı Metal İyonlarının Etkisi.....	66

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.5. MgO Nanokristalin Liç Çözeltisi Ortamındaki Davranışının İncelenmesi.....	67
4.6. Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması.....	69
4.6.1. Freundlich İzotermi	69
4.6.2. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi	70
4.7. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi.....	72
 5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	 75
 6. KAYNAKLAR DİZİNİ	 79
 7. ÖZGEÇMİŞ	 89

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 pH'in bir Fonksiyonu Olarak Sulu Çözeltide Hidrolize UO_2^{+2} Türlerinin Konsantrasyon Değişimi	17
Şekil 2.2. Kristal Boyutu ve Atom veya İyonların Fraksiyonuna Bağlı Olarak MgO Nanokristalin Spesifik Yüzey Alanının Değişimi.....	24
Şekil 2.3. Bir Çözelti İçinden Geçen Polikromatik Işın Demeti.....	41
Şekil.3.1. PAR Yöntemine Ait Kalibrasyon Grafiği	45
Şekil.4.1. Nanokristal MgO Adsorbanın SEM Görüntüsü (X15000).....	51
Şekil.4.2. Nanokristal MgO Adsorbanın SEM Görüntüsü (X50000).....	52
Şekil.4.3. Nanokristal MgO'nun XRD Patterni.....	53
Şekil 4.4.(a) $Mg(OH)_2$ ve (b) MgO XRD Patterni	53
Şekil 4.5.Uranyumun MgO'da Adsorpsiyonuna Konsantrasyonun Etkisi.....	58
Şekil.4.6.Uranyumun MgO Üzerine Adsorpsiyonuna Çalkalama Süresinin Etkisi.....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sayfa

Şekil.4.7. Uranyumun MgO nanokristalleri üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	62
Şekil.4.8 Uranyumun MgO nanokristalleri üzerine adsorpsiyonun Freundlich İzotermi.....	70
Şekil 4.9 Uranyumun MgO nanokristalleri üzerine adsorpsiyonunun Dubinin-Raduskevich (D-R) İzotermi.....	71
Şekil 4.10 Uranyumun Mgo Nanokristalleri Üzerine Adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye Karşı $\ln k_d$ Grafiği.....	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Uranyumun Fiziksel Özellikleri	11
Çizelge 2.2. Doğal Uranyumun İzotopları	12
Çizelge 2.3. Uranyumun Doğada Bulunuşu	13
Çizelge. 2.4. Magnezyum oksitinin Fiziksel Özellikleri	21
Çizelge 2.5. MgO'nun Endüstriyel ve MgO Nanopartiküllerin Uygulama Alanları	22
Çizelge 3.1 Liç İşlemi için Uygulanan Parametreler ...	49
Çizelge 3.2. Liç Çözeltilisinin Özellikleri	49
Çizelge 4.1. ASTM Kartlarından Alınan 2θ ve d Değerleri.....	54
Çizelge 4.2. Uranyumun MgO üzerine Adsorpsiyonuna Konsantrasyon Etkisi	57
Çizelge 4.3. Uranyumun MgO Nanokristalleri üzerine Adsorpsiyonuna Çalkalama Süresinin Etkisi	59
Çizelge.4.4. Uranyumun MgO Nanokristalleri üzerine Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi.....	61
Çizelge 4.5. Farklı Çözeltiler ile Gerçekleştirilmiş Geri Alım Denemelerindeki Geri Alım Yüzdeleri.....	64

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)**Sayfa**

Çizelge 4.6. Farklı Konsantrasyonlardaki NH_4Cl ve NaNO_3 Çözeltileri için Geri Alım Yüzdeleri	65
Çizelge 4.7. MgO Adsorban Üzerine Uranyum Adsorpsiyonunda Bazı Metal İyonlarının Etkisi.....	66
Çizelge 4.8. Nanokristal MgO Adsorban ile Muamele Edilen Asidik Liç Çözeltisindeki Metallerin Adsorpsiyon Yüzdesi.....	67
Çizelge 4.9. Nanokristal MgO Adsorban ile Muamele Edilen Asidik Liç Çözeltisindeki Metallerin Geri Alım Yüzdesi.....	68
Çizelge 4.10. Uranyumun MgO Nanokristalleri üzerine Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler.....	73

1.GİRİŞ

18. ve 19. yüzyılda bilimin üretimin emrine verilmesi ve yeni buluşların üretime uygulanması sağlanmış, buhar gücüyle çalışan makineler makineleşmiş endüstriyi doğurmuştur. Makineleşme Çağı, endüstrileşme sürecinin ilk basamağında enerji kaynağı ve hammadde olarak kömür ve demirin kullanılmasını sağlamıştır. Endüstrileşmenin ikinci basamağında, temel hammadde ve enerji kaynaklarında değişiklik ortaya çıkmış, kömür ve demirin yanında çelik, elektrik, petrol ve kimyasal maddeler de üretim sürecine girmiştir. Böylece endüstrileşme bugün etrafımızda gözlemlenebilen biçimini almıştır.

İngiltere’de başlayan ve Batı ülkelerinde hızlı bir şekilde gelişip devam ederek diğer dünya ülkelerine geçen seri üretim tarzı, sanayinin enerji ihtiyacını karşılamak için fosil yakıt kullanan enerji üretim tesislerinin kullanılması, nüfus artışı ve ihtiyaç fazlası tüketim, refah toplumlarının bilinçsiz ve aşırı kaynak kullanımları gibi birçok etken sonucu, insanoğlunun faydası için önemli olan sanayileşme sürecinin ifade ettiği dönüşümler, aynı zamanda üzerinde yaşadığımız dünyayı büyük ölçüde etkilemeye başlamıştır.

Üretim ve tüketim faaliyetlerinin sonucu olarak doğaya salınan atıklar, hava, su ve toprakta kirliliğe ve doğanın dengesinin bozulmasına sebep olmaktadır. Hava ve suyun akışkan olması nedeni ile belirtilen bu ortamlara deşarj edilen kirletici atıklar, stratosfer ve deniz aracılığı ile uluslararası kirliliğe yol açmakta ve kirlilikten kaynaklanan etkinin geniş alanda gözlemlenmesine neden olmaktadır.

Gün geçtikçe daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulması, geçen yüzyılın sonlarında, hem fosil yakıtların elde edildiği doğal kaynakların tükenme riski, hem de çevreye verdikleri zararlar nedeniyle kullanımı sorun haline gelmiştir. Ekolojik dengeyi tehdit eden çevre kirliliği ve küresel iklim değışikliklerinin hafifletilmesi, özellikle Avrupa Birliğı ülkelerinde enerji politikalarının sürdürülebilirliğinin sağlanmasında giderek artan bir önem kazanmıştır. Bununla birlikte sürdürülebilir bir kalkınma hem enerjiyi ekonomik olarak temin etmeyi, hem de çevreye zarar vermemeyi gerektirmektedir. Bu şartlar yeni enerji kaynakları arama zorunluluğı meydana gelmiştir.

Dünya enerji politikalarında düşük karbon ekonomisinin sağlanması doğrultusunda radikal bir değışime doğru giderken küresel ısınma ve iklim değışikliği kapsamında değerlendirildiğinde, nükleer enerji bir seçenek olarak görölmektedir.

Radyoaktivitenin 1896 yılında Henry Becquerel tarafından keşfinden bu yana radyoaktif maddeler sadece nükleer enerji hammaddesi olarak değil, başta bilimsel araştırmalar ve tıp olmak üzere, endüstri, kimya, biyoloji, metalürji, tarım, jeoloji, arkeoloji gibi birçok alanda kullanılır hale gelmiştir.

Mevcut nükleer enerji teknolojisine eşlik eden çevreye ve insan sağlığına yönelik ciddi potansiyel riskler nedeniyle, nükleer enerjinin günümüzdeki en önemli problemi kullanılmış yakıtlardan kaynaklanan radyoaktif atık sorunudur. Radyoaktif atıkların çevre ve insan sağlığını etkilememesi, insanların ve çevrenin en etkin şekilde

korunması ve de gerektiğinde işlenerek tekrardan kullanılması amacı ile çeşitli çalışmalar sürdürülmektedir. Bu çalışmalar kapsamında, en çok uygulanan yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, atık sulardan ve su stoklarından ağır metallerin ve organik kirleticilerin taşınması için ekonomik, kolay uygulanabilir alternatif bir metottur. Adsorpsiyonun önemi büyük hacimli çözeltilerden, eser miktardaki elementlerin ayrılmasıdır. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan adsorbanlar; aktif karbon, silika jel, iyon değiştiriciler, kompozit materyaller, doğal mineraller, çeşitli tarımsal artıklar, mikroorganizmalar, mikro algler, biokütle ve bitki artıklarıdır. Sıvı fazdaki çevresel örneklerde bulunan radyonüklitlerin verimli bir şekilde tutulması için hızlı ve seçici olarak davranabilen, yüksek kapasitesi olan ve ortama karşı yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık gösteren sorbentlere gereksinim vardır. Bu amaçla, kirlilik içeren çözeltilerin dekontamine edilerek güvenli olarak çevreye verilebilmesi ve de yoğunlaştırılmış atıkların son depolanması amacına yönelik olarak, yeni tip sorbentler geliştirilmesi konusunda yoğun araştırmalar devam etmektedir. Sulu çözeltilerden ağır metal ve radyonüklitlerin adsorban kullanılarak alımı ve konsantre edilmeleri ile ilgili yapılan çalışmalarda kullanılan adsorbanlardan bazıları; silika jel, reçineler, poliüretan köpük, fibroin, doğal mineraller, linyit, demir cevheri, apatit, kemik unu, yosun, saman, yün, çitosan, mikroorganizmalar, mikro algler ve çeşitli bitki artıklarıdır (Akyıl, 1996; Aslani 1996; Hiçsönmez, 1998; Karadağ, 2002; Aslani 1998).

Nanoteknoloji, çevresel kirliliğin giderilmesinde önemli avantajlar sağlayacak gelişmeler göstermektedir. Gelecekte adsorpsiyona bağlı geliştirilen yeni teknolojiler hava ve su kirliliğinin giderilmesinde, yakıtların desülfirizasyonunda, yakıt hücre uygulamaları gibi enerji ve çevresel uygulamalarda önemli bir rol oynayacaktır. Çevresel kirliliğin giderilmesi için düzenleyici kuruluşlar tarafından geliştirilen yeni proseslerde aktive edilmiş alümina ve karbon, zeolit, silika jel gibi kolay temin edilebilen adsorbanlar daha az rol alacaktır. Nanoyapılı metal oksitlerin yukarıda belirtilen uygulamalar için geçerli ve etkin adsorbanlar olarak önemli bir rol oynaması beklenmektedir. Bu amaçla, son yıllarda çevresel kirliliğin kontrolü için yapılan çalışmalarda nanokristaller sıkça kullanılmaktadır. Örneğin, yeraltı sularının, çöktitlerin ve kirli topraklardaki ağır metallerin (civa, kurşun, kadmiyum gibi), organik bileşiklerin (benzen, kreozen, toluen ve klor içeren organik solventlerin) ya da bakteri ve virüslerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Stoimenov et al. 2002). Metal oksitlerdeki reaktif nanokristaller, “yok edici adsorbanlar” olarak çoğu toksin kimyasal çeşitlerinde çok etkindir. Çevreyi kuşatan koşullarda, hava ve su arındırmasından kimyasal savaş ajanları için ayrıştırma sistemlerine kadar birçok uygulamada kullanılabilirler. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda toksin maddelerin yakılmasında alternatif olarak kullanılabilirler (Koper et al, 1997) .

Çevresel kirliliğin kontrolünde kirli ortamın türüne bağlı olarak (kontamine topraklar, çöktitler, katı atıklar, su ya da atık su) reaktif nanopartiküller, sulu çamur ya da çimento, kuru toz, peletlenmiş

malzemeler olarak veya aktif hale getirilmiş karbon, zeolit ve membranlar üzerine kompozit hale getirilerek kullanılırlar. Demir ve çinko nanokristaller sudaki klorokarbonların ayrıştırılmasına yönelik yüksek etkinlik gösterdikleri belirlenmiştir (Boronina et al, 1995).

Pensilvanya’da bulunan Lehigh Üniversitesi’nden araştırmacılar, biyolojik olarak kirlilik giderme ve sıfır değerlikli demir gibi geleneksel metotlara kıyasla suyu daha hızlı, ucuz ve etkili bir şekilde temizleyen 50 nm demir nanopartiküllerini sentezlemişlerdir. Nano düzeyde demir tabanlı nanopartiküller diğer kirlilikleri azaltmak için de kullanılabilir. Buna negatif iyonlar (perklorat, nitrat ve kromat), ağır metaller (nikel ve civa) ve radyonüklitler (uranyum dioksit) dâhildir. Demir/paladyum, demir/gümüş, çinko/paladyum gibi bimetalik nanopartiküller, çok klorlu bifenilleri, organik klor böcek zehirlerini ve halojenleştirilmiş organik çözügenlerin uzaklaştırılmasında kullanılabilir (Zhang et al. 1998). Bu gibi maddelerin trikloretilenin iyileştirilmesinde uygulanması, dikloretilenler ve vinil klor gibi bütün istenmeyen yan ürünleri yok ederler. Cam bir matristeki süper paramanyetik demir oksit partiküllerinin atık suda bulunan ağır metalleri yüksek bir kapasite ile uzaklaştırdığı belirlenmiştir. Böylece bu partiküller, güçlü bir manyetik alan sayesinde su fazından alınır ve akabinde kimyasal bir işleme ağır metallerden ayrılır (Kamat et al, 2002).

ZnO nanopartiküllerinin, klorlanmış fenollerin/karbolik asitlerin iyileştirilmesinde sensör ve foto katalizör görevi gördüğü gösterilmiştir. Titanyum dioksit nanopartikülleri, atık suların

iyileştirilmesinde başarıyla test edilmiştir. Titanyum oksit, alüminyum oksit ve silis, Cr, Cu, As, Mo ve V gibi ağır metallerin giderilmesinde etkilidir.

Nanoölçekteki titanyum oksit, silis, demir oksit ve TiO_2 katılmış bakır oksit, yanma sistemlerinden civanın uzaklaştırılmasında, yeni katalizör olarak umut verici durumdadır. Günümüzde, bu uygulama için aktif karbon kullanılmaktadır. Fakat 1 g civayı uzaklaştırmak için 3 kg karbon gerekmektedir (Skubal and Meshkov, 2002).

Koper ve arkadaşları metal oksit nanopartiküllerle havadaki kimyasal ve biyolojik kirliliklerin giderilmesindeki aktivitesini incelemişler ve bu prosesin patentini almışlardır (Koper et al, 1999; US Patent 6.057.488, 2000).

Nanokristal magnezyum, kalsiyum ve çinko oksitlerin ve gaz hidrokarbon akımından hidrojenin adsorpsiyonunu üstün bir şekilde sağladıkları belirlenmiş ve bu sistemlerin ekonomik olarak dizaynı gerçekleştirilmiştir (Douglas et al, 2002; US Patent 6447577).

Stark ve arkadaşları, sentezledikleri MgO nanokristallerin karakterizasyonu ile asetaldehit, hidrojen halid (HX), NO , SO_2 , SO_3 ve CO_2 adsorpsiyonu parametrelerini incelemişlerdir. Elde edilen bulgular MgO nanokristallerin hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyonun etkin olarak gerçekleştiğini göstermiştir (Stark et al, 1996).

Nakajima, Y., doktora çalışmasında MgO nanokristaller ile amonyak ve hidrojen adsorpsiyonun kimyasal ve fiziksel mekanizmasını incelemiştir (Nakajima 1995).

Michalkova A. ve arkadaşları kuvvetli toksin özellik gösteren Sarin (GB) gazının ($C_4H_{10}FO_2P$) nanoboyuttaki magnezyum oksit üzerine adsorpsiyonunu ve ayrıştırmasını incelemişler, etkin ve ekonomik olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir (Michalkova et al, 2004).

Mar de la Fuente Garc'ia-Soto ve arkadaşları, magnezyum oksit kullanarak endüstriyel atık sulardaki bor elementinin adsorpsiyon metodu ile uzaklaştırılması için gereken fiziksel parametreleri incelemişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda, bor uzaklaştırılmasında magnezyum oksit kullanılmasının endüstriyel boyutta ekonomik olabileceğini belirlemişlerdir (Del Mar Fuente Garcia-Soto et al, 2006).

Stengl ve arkadaşları otoklav metodu ile nanokristal magnezyum oksit sentezleyerek, endüstriyel prosesler sonucunda oluşan bazı toksin kimyasalların etkisinin giderilmesinde kullanılmasını incelemişlerdir (Stengl et al., 2004).

Kakkar, asetaldehit ve asetonun magnezyum oksit nanoyüzeylerine kemisorpsiyonunun fiziksel parametrelerini incelemişlerdir (Kakkar et al, 2006).

Branda ve arkadaşları magnezyum oksit yüzeyine metanolun teorik adsorpsiyonunu çalışmışlardır (Branda et al, 2003).

Nagappa ve arkadaşları mezoporöz magnezyum oksit nanopartikülleri kullanarak, florür uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğini incelemişlerdir (Nagappa et al, 2007).

Khaleela ve arkadaşları nanokristal metal oksitlerin havadaki gaz kirliliklerin uzaklaştırılmasında yeni adsorban olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir (Khaleela et al., 1999).

Kakkar ve arkadaşları formaldehitin magnezyum oksit nanoyüzeyi üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyonun mekanizmasını inceleyerek, MgO'nun hem pozitif hem de negatif yük taşıdığını ve adsorpsiyon veriminin yüksek olduğunu göstermişlerdir. (Kakkar. et al., 2004)

Chia-Lien ve arkadaşları, deniz suyu örneğinden bazı radyonüklitlerin magnezyum oksit üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda deniz suyundan radyonüklitlerin magnezyum oksit kullanılarak adsorpsiyonunun yüksek bir konsantrasyon faktörü ile tekrarlanabilirliğini göstermiştir (Chia-Lien et al, 1997).

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, literatürdeki mevcut bilgiler değerlendirilerek, bir metal oksit olan magnezyum oksitin adsorplama yeteneğinden yola çıkılarak; magnezyum oksit nanokristallerin

sentezlenmesi ve sentezlenen bu adsorbanın $(\text{UO}_2)^{+2}$ iyonunun adsorpsiyonunda kullanabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Uranyum (Benedict et al, 1981; CRC Handbook of Chemistry, 2005)

Uranyum, 1789 yılında Alman kimyacı Martin Heinrich Klaproth tarafından; o dönemde Avusturya'nın eyaleti olan Bohemya'daki St. Joachimstal bölgesinde bulunan pitchblende cevherinin analizi esnasında, oksit formu olan UO_2 olarak keşfedilmiştir. Metal olarak izole edilmesi ise 1841 yılında Eugene-Melchior Peligot tarafından UCl_4 'in potasyum ile indirgenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Adını, 1781 yılında William Herschel tarafından keşfedilen Uranüs (Yunan mitolojisindeki gökyüzü tanrısı Uranos) gezegeninden almıştır. 1870 yılında uranyumun yeryüzündeki en ağır element olduğu belirlenmiş, Rus kimyacı Dimitri Mendeleev tarafından da kendi hazırladığı periyodik tablonun ve aktinitler grubunun en sonuna konulmuştur.

2.1.1. Uranyumun Fiziksel Özellikleri (CRC Handbook of Chemistry, 2005)

Aktinit serisinin dördüncü üyesi olan doğal uranyum, doğal ve zayıf bir şekilde radyoaktif olan ağır bir metaldir. Atom numarası 92, atom ağırlığı 238.03 g/mol'dur. Yoğun, sert ve gümüş beyazı renginde çelikten biraz daha yumuşak bir metal olan uranyumun fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Uranyumun fiziksel özellikleri (CRC Handbook of Chemistry, 2005)

Özellikler	Değerleri
Atom numarası	92
Atom ağırlığı, akb	238.03
Erime noktası, °C	1135
Kaynama noktası, °C	4131
Yoğunluk, g/cc 273K	19.045
Atomik yarıçap, pm	110
Kovalent yarıçap, pm	142
İyonik yarıçap, pm	186
Elektronik konfigürasyon, temel düzey	$Rn\ 5f^3\ 6d^1\ 7s^2$
Elektriksel İletkenlik (ohm^{-1})	0.034
Özgül Isı Kapasitesi (cal/g)	0.028
İyonlaşma Enerjileri (kJ/mol)	597.6, 1420

2.1.2. Uranyum İzotopları (Benedict et al, 1981; CRC Handbook of Chemistry, 2005)

Uranyumun kütlesi 117 ile 242 arasında toplam 25 tane radyoaktif izotopu bulunmaktadır. Doğal uranyum ise üç farklı izotop içermektedir. Bunlar birer α -yayınlayıcı olan primordial U^{238} , U^{235} ve U^{238} 'in bozunma ürünü olan U^{234} 'tür.

Çizelge 2.2. Doğal Uranyumun izotopları (CRC Handbook of Chemistry, 2005)

İzotop	Yüzde	Yarı Ömür	Alfa Bozunma Enerjisi
U^{238}	99.2742	4.47×10^9 yıl	4.268 MeV
U^{235}	0.7204	7.04×10^8 yıl	4.679 MeV
U^{234}	0.0054	2.45×10^5 yıl	4.856 MeV

2.1.3. Uranyumun Doğada Bulunuşu (Eral Ders Notları, 2007; Benedict et al, 1981)

Doğada hiçbir zaman serbest olarak bulunmayan uranyum, çeşitli elementlerle birleşerek uranyum minerallerini meydana getirir. Uranyum mineralleri genellikle kaya, toprak, su ve hava gibi doğal çevrenin her yerinde değişen miktarlarda dağılmış olmakla birlikte bitki, hayvan ve insanlarda da düşük miktarlarda bulunur. Hemen her tip kayaç içerisinde ve sulara eser miktarda da olsa bulunabilir. Doğada yaklaşık 200'den fazla mineral içerisinde majör ya da minör miktarda bulunur. Yerkabuğundaki konsantrasyonu yaklaşık 2-4 ppm'dir ve Al, W, Mo kadar boldur. Deniz suyu yalnızca 3.34×10^{-6} gU/L ihtiva etmesine rağmen, okyanusların hacmi düşünüldüğünde toplam uranyum içerikleri 4 MT olarak tahmin edilmektedir.

Çizelge 2.3.Uranyumun Doğada Bulunuşu (Kirk – Othmer, 1997)

Bulunduğu Yer	Uranyum Kons. (ppm)
<i>Volkanik Kayalar</i>	
Bazalt	0.60
Granit (normal)	4.80
Kumtaşı, kabuklar, kireçtaşı	1.20-1.30
Yer kabuğu	2.10
Deniz suyu	0.002-0.003
Meteoritler	0.05
<i>Uranyum İçeren Materyaller</i>	
Yüksek tenörlü damarlar	$(3.0-8.50) \times 10^5$
Kumtaşı cevherleri	$(0.5-4) \times 10^3$
Altın cevherleri (Güney Afrika)	150-600
Uranyum İçeren fosfatlar	50-300
Uranyum İçeren granitler	15-100

2.1.4. Uranyumun Kimyasal Reaktivitesi (Kirk-Otmer,1997; Eral, 2007)

Doğal olarak bulunan en ağır element olan uranyum aktinit grubunun bir üyesi ve neodyumun homologudur. Bazı kimyasal özellikleri tungstene benzer. En yüksek oksidasyon basamağı +6'dır. Ayrıca +3, +4 ve +5 oksidasyon durumları da vardır. Uranyum +4 ve

uranyum +6 bileşikleri daha önemlidir. Değerlik elektronları $7s^2 6d^1 5f^3$ konumundadır.

Uranyum aktif bir elementtir. Asal gazlar dışında, pratik olarak bütün kimyasal elementlerle reaksiyona girer. Elektrokimyasal seride alüminyum ve berilyumun yanında yer alır. Uranyum havada donuklaşır ve bir oksidasyon filmi ile kaplanır. Bu film oda sıcaklığında kütle halindeki uranyumun daha ileri oksidasyonunu önler. Bununla beraber, toz halindeki uranyum, oda sıcaklığında kendiliğinden yanar. Kütle halindeki uranyum ise 700°C 'de, U_3O_8 oluşturarak devamlı yanar. Kütle halindeki uranyum su ile oda sıcaklığında yavaş ve daha yüksek sıcaklıklarda kaynar su ve buhar ile hızlı reaksiyon verir. UO_2 ve UH_3 oluşur ve ısı açığa çıkar. Su soğutmalı reaktörlerde uranyum metali alüminyum, paslanmaz çelik veya zirkonyum gibi reaksiyon vermeyen bir metal ile kaplanmalıdır.

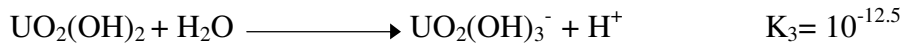
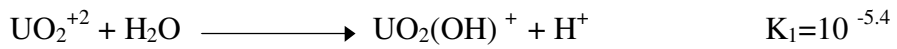
2.1.5. Uranyumun Çözelti Kimyası (Eral, 2007)

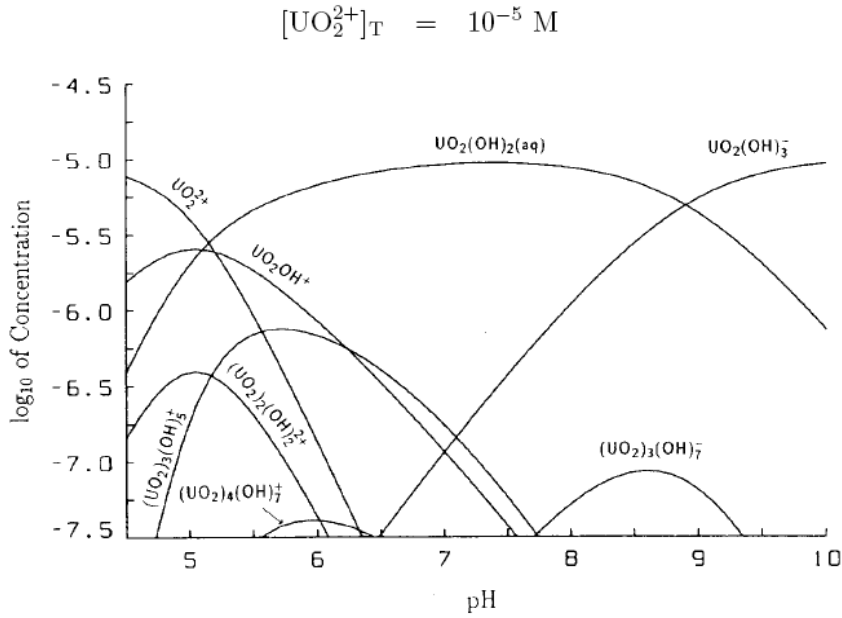
Birçok uranyum bileşiği suda ve sulu kimyasal maddelerde çözünür. Uranyumun çözelti kimyası, uranyum ihtiva eden sulu çözeltilerin davranışlarını inceler. Bu çözeltiler genellikle elektrolitlerdir ve uranyum bir katyondur. Birçok uranyum tuzu alkoller, eterler, ketonlar ve esterler gibi oksijenli organik sıvılarda yüksek çözünürlük gösterir. Bu organik sıvılar sulu çözeltilerden uranyumu seçimli olarak ekstrakte ederler, böylece uranyumun saflaştırılmasını önemli derecede etkilerler. Uranyumun moleküler

organik bileşikleri ve çok az sayıda moleküler inorganik bileşiği bulunmaktadır. Sulu çözeltide uranyum +3, +4, +5 ve +6 değerliklidir. U^{+3} , U^{+4} , UO_2^{+} , UO_2^{+2} basit iyonları şeklindedir. Uranyumun çözelti kimyasında yalnızca U^{+4} (uranous) ve UO_2^{+2} (uranil) iyonları önemlidir. Üç değerli U^{+3} iyonu suyu hidrojene indirger. Böylece, kararlı trivalent uranyum bileşiklerinin sulu çözeltileri hazırlanamaz. Tetravalent uranyum bileşikleri Zr veya Th'un +4 değerlikli bileşiklerine benzer. Yalnızca, bazı uranyum bileşikleri heksavalent hale oksitlenebilir. Pentavalent uranyum bileşikleri kolay ve orantısız olarak bozunduğu için önemi azdır. Heksavalent uranyumun özellikleri genel olarak, heksavalent Mo veya tungsten bileşiklerine benzer. Sulu çözeltide heksavalent uranyum, uranil iyonlarını oluşturur. Sulu çözeltide +6 değerlikli uranyum, fluoresans özellik gösteren sarı renkli uranil iyonları komplekslerini oluşturur. Spektroskopik ve kristalografik veriler uranil iyonunun lineer olduğunu gösterir. Nitrat çözeltileri HNO_3 'ün metale veya herhangi bir okside etkimesi ile elde edilir. Bilinen inorganik asit tuzlarının çoğunluğu çok çözüdür.

Uranil nitrat, metal uranyum veya uranyum oksitlerin nitrik asitte çözünmesi ile elde edilir. Saf uranil nitrat hazırlamada iyi oluşum gösteren uranil nitrat hekza hidrat kristallerinden ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) yararlanılır. Genelde UNH olarak adlandırılır. UNH, H_2O_2 , NaOH veya NH_4OH ile uranil peroksit $UO_2(O_2) \cdot 2H_2O$, sodyum diuranat ($Na_2U_2O_7$) veya amonyum diuranat ($(NH_4)_2U_2O_7$) halinde çökelekler oluşturur.

Uranil iyonu birçok anyonla kompleks oluşturur. Uranil iyonlarının sulu çözeltilerdeki davranışları kompleks bir olaydır. UO_2^{+2} iyonları, farklı kompozisyonlardaki iyonlar olarak bulunabilirler ya da farklı aktivite dereceleri gösterebilirler. Hidrolize UO_2^{+2} iyon türlerinin yüzdeleri şu dengelerden hesaplanabilir ve karşılık gelen hidroliz sabitleri şöyledir:





Şekil 2.1 pH'in bir fonksiyonu olarak sulu çözeltide hidrolize UO_2^{+2} türlerinin konsantrasyon değişimi (Wanner, et al 2004).

pH 1-4 arasında H_3O^+ ve UO_2^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda bir yarışma söz konusudur. Sulu çözeltinin pH'i 1'den 4'e artarken H_3O^+ iyonlarının adsorpsiyonu azalır, UO_2^{+2} iyonlarının artar. pH 4 üzerinde UO_2^{+2} iyonları, $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ve $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ gibi hidrokso iyonlar oluştururken hidrolize olmaya başlar. Bu hidrokso iyonlar, UO_2^{+2} iyonları ile karşılaştırıldığında daha zayıf adsorplanır ve UO_2^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu düşmeye başlar. pH 6'nın üzerinde UO_2^{+2} iyonları izlenemez, çünkü hidroksit iyonlarının oluşumu nedeniyle çökme başlar.

Şekil 2.1'den görüldüğü gibi, $\text{pH} < 5$ olduğunda baskın tür UO_2^{+2} 'dir. $\text{pH} = 5$ 'de ise $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ kompleksi maksimum konsantrasyon değerine ulaşmaktadır. $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ $\text{pH} = 4$ ile 10 gibi geniş bir aralıkta baskın tür olduğu belirtilmiştir. $\text{pH} = 8$ ile 9 arasında $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ kompleksi ortamda ihmal edilebilecek kadar azdır. $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ kompleksi ise $\text{pH} = 6.5$ 'dan sonra hızlı bir artış göstererek $\text{pH} = 10$ 'da maksimum konsantrasyon değerine ulaşır ve $\text{pH} = 9$ 'dan sonra $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ kompleksinin hidrolize uğraması ile birlikte ortamda tek baskın kompleks olarak bulunur (Wanner et al, 2004).

2.2. Metal Oksit Nanokristaller ve Magnezyum Oksit (Rodríguez and García, 2007; Klabunde, 2001; Sergeev, 2006)

Nanokristaller, $1-100$ nm arasındaki geniş bir aralıkta değişen tek ya da kristal nanoyapılardır. Alüminyum magnezyum ve silika gibi bazı metal oksitler özgül yüzey alanı yüksek olarak kararlı bir halde kolayca hazırlanabilirler. Bu oksitler, teknik açıdan önemleri nedeniyle pek çok temel ve uygulamalı araştırmada belirgin yer tutmuşlardır. Krom, demir, nikel, titanyum ve çinko oksitler gibi diğer oksitler de özgün adsorplayıcı özellik ve katalitik etkinlik gösterirler. Bu oksitler de çok son dönemde oldukça ilgi toplamakta ve farklı alandaki adsorpsiyon özellikleri yoğun olarak incelenmektedir. Oksit adsorplayıcılar amorf olabildikleri gibi kristal halde de bulunabilirler. Bunların hepsi de koordinasyon yoluyla kararlılığa ulaşabilmek amacıyla yüzey hidratasyonu ya da hidroksilasyonuna uğrama eğilimindedirler. Farklı yüzey ligandlarının varlığı da infrared

spektroskopisiyle belirlenmiştir. Yüzey hidroksillerinin varlığı nedeniyle pek çok polar adsorplayıcı molekül yüzeyle özel bir biçimde etkileşebilir. Bazı hallerde yüzeyin dehidratasyonu güçlü katyonik bölgelerin etkin hale gelmesine yol açarken yüzeyin diğer bölgeleri daha az reaktif hale gelebilir. Özel etkileşmelerde H-bağları ve Lewis elektron alışverişi yer almaktadır. En aktif oksit adsorplayıcılar genellikle çok gözeneklidir.

Nanokristal toprak alkali metaller, çeşitli toksik gazların (CO_2 , SO_2 , CFC vb.) organik maddelerin, ağır metallerin kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonunda sıkça kullanılan bir sorbentlerdir. Nano yapıda bulunan bu adsorbanların avantajı, geniş yüzey alanına ve dar gözenek boyutuna sahip olmasıdır. Sadece yüzeyde değil, hacim içersinde de adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Pek çok metal oksit ve karışımları uygun şekilde hazırlanıp aktive edildiğinde yüzey kimyası değişikliğe uğrayarak adsorban olarak da davranmaktadır.

Nanokristal metal oksitlerin, yüksek yüzey aktivitesinin başlıca nedenleri şunlardır;

- 1- Kümelenmelerin ve kristallerin olağandışı morfolojisi; normal kristallerin aksine, oksit nanokristaller, normal yüzeyden daha reaktif kristal yüzeyleri içermesi,

- 2- Kenar iyonlarının yüzey iyonlarına göre yüksek oranda bulunması,
- 3- Kafes (lattice) düzensizliği ve eksikliği; TEM, XRD, AFM ölçümleriyle yapılan morfolojik çalışmalara göre nanokristaller, mikrokristallere kıyasla daha çok boşluk içermektedir; bu boşluklar ya da köşeler, kristal yüzeylerinde ya da uçlarında olağandışı konumlanması,
- 4- Daha küçük partikül boyutu; ayrıca moleküllerinin difüzyonu nanokristal oksitlerle daha kolaylaşmaktadır. Partikül boyutu küçüktür. Sadece kümeleşmiş nanokristallerin en üst tabakalarıyla yapılan difüzyon partiküllerin çekirdeğine için yeterlidir.

Magnezyum oksit, periklas olarak da bilinen, ampirik formülü MgO olan beyaz renkli bir katıdır. Doğada genelde dolomit ve brusit karışımı şeklinde metamorfik kayalarda bulunur. Periklas ilk olarak 1840 yılında A. Scacchi tarafından, İtalya'nın Vesivius bölgesinde bulunan bir demir oksit mineralinin içeriğinden belirlenmiştir. Genel olarak $Mg(OH)_2$ veya $MgCO_3$ 'ın kalsinasyonu ile elde edilir. MgO, yüzey merkezli kübik yapıda inorganik bir bileşiktir. Bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.4'de görülmektedir.

Çizelge. 2.4. Magnezyum oksitin fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler	
Mol Kütlesi	40.3044 g/mol
Yoğunluk	3.58 g/cm ³
Erime Noktası	2800 °C
Kaynama Noktası	3600 °C
Çözünürlük	0.0086 g /100 mL

Magnezyum oksit genellikle pigment endüstrisinde katalizör ve adsorban olarak kullanılır. Seramik ve refraktör madde sanayinin majör komponentidir. Ayrıca optik, elektronik, besin sanayi, ilaç yapımında en çok kullanılan kimyasallardan biridir. Magnezyum oksit sahip olduğu basit stokiometri, kristal yapı ve iyonik yapısına bağlı karakteristik olarak spesifik optik, elektronik, magnetik, termal ve mekanik özellikler sergiler. MgO nanokristalleri bilim ve endüstride oldukça önemli bir materyaldir. Nano boyuttaki (1-100 nm) karakteristik büyük yüzey alanı ve yüksek porözite nedeni ile toksik kimyasalların uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmaktadır. Çizelge 2.5’de MgO’nun endüstriyel ve MgO nanopartiküllerin uygulama alanları verilmiştir.

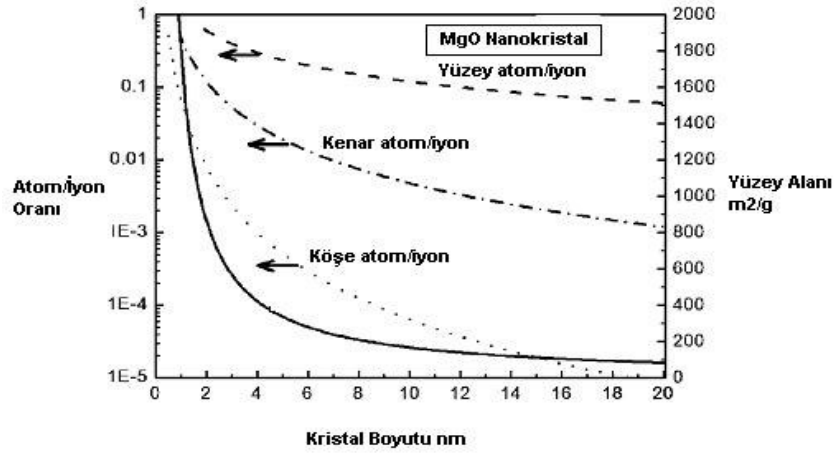
Çizelge 2.5. MgO'nun endüstriyel ve MgO nanopartiküllerin uygulama alanları (Klabunde, 2001)

Endüstriyel Uygulama Alanları	MgO Nanopartiküllerin Uygulama Alanları
Optik Sanayi	Katalizör ve Kataliz destekleyici
İnşaat-Yapı Sanayi	Kimyasal savaş ajanları gideriminde
Refraktör ve seramik sanayi	Nanokompozitler
Gübre Sanayi	Atık su İşleme
Cam ve Çelik Sanayi	İleri magnezyum birleşikleri için çıkış maddesi
Plastik ve Polimer Sanayi	Toksik atıkların giderilmesi

MgO, basit bir kristal yapısına sahip olduğu için nanokristal metal oksitler için iyi bir modeldir. Geniş bir yüzey alanı aralığında hazırlanabilir. MgO'nun kristal boyutunun azalması ile adsorpsiyon verimi artmaktadır. Nanometre ölçeğinde MgO'nun adsorpsiyon verimi en yüksek değere ulaşmaktadır. Önceki çalışmalar MgO nanokristallerinin gösterdiği dikkate değer kimyasal reaktivitesini ve adsorpsiyonun kapasitesini kristal boyutunun yanı sıra; beş ana özelliğe bağlamışlardır.

- a) Yüksek porözite,
- b) Büyük yüzey alanı,
- c) Yüzey ve kenardaki düşük koordinasyonlu gruplarının konsantrasyonu ile artan yüksek iyonik karakter,
- d) Homojen morfolojinden
- e) Yüzeydeki yapısal boşlukların fazla olmasından ileri gelmektedir (Khairallah et. al, 2007).

Şekil 2.2’de kristal boyutu ve atom veya iyonların fraksiyonuna bağlı olarak MgO nanokristalin spesifik yüzey alanının değişimi verilmiştir.



Şekil 2.2. Kristal boyutu ve atom veya iyonların fraksiyonuna bağlı olarak MgO nanokristalin spesifik yüzey alanının değişimi (Klabunde, 2001)

Literatürde nanoölçüdeki MgO kristallerinin sentezlenmesi için birçok metot mevcuttur. Sol-gel, hidrotermal, piroliz, kimyasal gaz depozisyonu, surfactant, otoklav metod bunlardan en çok tercih edilenlerindendir. Hidrotermal metod, laboratuvar imkânları dâhilinde kolay ve ucuz bir yöntem olduğu için tercih edilmiştir (Khairallah et al, 2007).

2.3. Adsorpsiyon

2.3.1. Adsorpsiyon ile İlgili Kavramlar (Sarıkaya, 1997; Gregg and Sing, 1967)

Adsorpsiyon, bir çözültide çözünmüş halde bulunan maddelerin, uygun bir ara yüzey üzerinde toplanması işlemidir. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı ya da bir diğer sıvı arasında olabilir. Atık su arıtımı ile ilgili olarak adsorpsiyon ise atık sularda çözünmüş olan bazı kirleticilerin, uygun bir katı yüzey üzerinde tutulması olarak tanımlanabilir.

Sabit basınçta bir gaz veya buhar aktıftanmış katı ile temasa getirildiğinde gazın hacminin küçüldüğü, aynı işlem sabit hacimde yapılırsa bu kez gazın basıncının düştüğü gözlenir. Bu gözlemler sonucunda görülmektedir ki gaz veya buharın bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu olay iki şekilde olabilir; gaz veya buhar molekülleri katının iç tarafına girebilirler veya katının yüzeyinde tutunurlar. Birinci olay absorpsiyon, ikinci olay ise adsorpsiyon olarak adlandırılır. Tutunan maddelerin yüzeyden ayrılmasına geri alım, katıya adsorban (adsorban), katı yüzeyine tutulan maddeye ise adsorplanan (adsorplanan) adı verilir. Her iki olay birlikte oluşuyorsa bu kez sorpsiyon olayından söz edilir. Adsorpsiyon olayı ilk defa, 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Abbe Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyonun terim olarak tanımlanması ise 1881 yılında Kayser tarafından gerçekleştirilmiştir.

Adsorplanan gazın basıncı adsorplanan maddenin denge buhar basıncına yakın bir değerde ise bu durumda çok fazla adsorpsiyon meydana gelir, bu durumda meydana gelen adsorpsiyon çok tabakalı adsorpsiyon olarak adlandırılır. Bu bakımdan adsorpsiyon iki şekilde ele alınır. Adsorplanan madde adsorban üzerinde tek moleküllü bir tabaka oluşturacak şekilde tutulmuş ise buna tek moleküllü veya tek tabaka adsorpsiyonu, madde çok tabaka oluşturacak şekilde tutulmuş ise buna çok moleküllü adsorpsiyon ya da çok tabaka adsorpsiyonu adı verilir. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tipi tanımlanmaktadır.

2.3.2. Adsorpsiyon Türleri (Sarıkaya, 1997)

2.3.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonun kısaltılmış şekli olan fizosorpsiyonda adsorplayıcı ile adsorplanan madde arasında dispersiyon veya dipolar etkileşme türünden bir Van der Waals etkileşmesi vardır. Van der Waals etkileşmeleri uzun mesafelidirler, zayıftırlar ve örgü titreşimleri halinde adsorbe edilerek termal hareket biçiminde değerlendirilebilirler. Fiziksel adsorpsiyon entalpisi, ısı kapasitesi bilinen bir numunenin sıcaklığındaki yükselme kaydedilmek suretiyle ölçülebilir. Tipik entalpi değerleri 10–20 kJ/mol aralığındadır. Bu

küçük entalpi değişimi bağ kırılmasına yol açmaya yeterli değildir ve dolayısı ile fiziksel olarak adsorbe olmuş bir molekül tarafından rahatsız edilmiş olsa dahi kendi kimliğini korur. Adsorplanan molekül arasında genellikle Van der Waals kuvvetleri oluşacağından, fiziksel adsorpsiyona çoğunlukla adsorplanan maddenin çok tabakalı bir yapı oluşturması durumunda rastlanır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta ve hızlı meydana gelir, olay dönüşümlüdür. Bu nedenle, gaz basıncı veya derişimi düşürülerek adsorplanan moleküller kolaylıkla yerlerinden oynatılabilirler. Gazların fiziksel adsorpsiyonunda kondensasyona benzer kuvvetler oluşur. Aynı moleküllere ilişkin adsorpsiyon ısısı genellikle kondensasyon ısısına yakın bir değer alır.

2.3.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kemisorpsiyon ya da kimyasal adsorpsiyon olayında yüzeye bağlanan tanecikler genellikle bir kovalent bağ oluşturmak suretiyle alıkonurlar ve adsorplanan madde ile olan koordinasyon sayısını maksimum kılacak merkezler bulma eğilimine girerler. Kimyasal adsorpsiyon entalpisi, fiziksel adsorpsiyon entalpisinden çok büyüktür ve tipik değerler $20-200 \text{ kJmol}^{-1}$ aralığındadır. Özel haller dışında kimyasal adsorpsiyonun ekzotermik olması beklenir. Kimyasal adsorpsiyonda spesifik kimyasal bağlar yüzeydeki gelişigüzel alanlarda meydana gelir. Adsorplanan moleküller, komşu alanları

işgal etme eğiliminde değildirler ve yüzey tamamen örtüldüğünde adsorpsiyon tamamlanır. Fiziksel adsorpsiyonda ise bağlar daha zayıftır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olabilir. Adsorplanan moleküller bir diğerine bağlanabileceği için, ilk tabaka tamamlanmadan ikinci bir tabaka oluşturmaya başlar. Bütün yüzey alanları bağ yapmaya devam eder. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir.

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılmaktadır.
2. Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesinde.
3. Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.

4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisi belirler.
5. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
6. Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü biçiminde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilir.
7. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış faz sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kemisorplanmış bir gazın geri alımı çok zordur ve geri alım ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir.

Sonuç olarak, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırabilmek için deneysel veriler elde edilerek, adsorpsiyon entalpisinden yararlanılmaktadır.

2.3.2.3. Yer Değiştirme Adsorpsiyonu

Adsorplanan ile yüzey arasındaki elektriksel çekim nedeniyle olmaktadır. Bir başka ifade ile adsorban üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Negatif yüklü adsorban parçacıkları ile pozitif

yüklü adsorplanan iyonları arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır. İyon değişimi bu sınıfa dâhil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Adsorpsiyonu üç çeşit olarak ayırmamıza rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. Genelde bir adsorpsiyon işleminde birden fazla adsorpsiyon çeşidinin yer aldığı görülür.

2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi (Sarıkaya, 1997)

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağlantılarla ifade edilir. Çözeltide kalan madde konsantrasyonu C_e ile adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı q_e arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak tanınır. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermi, adsorbanın, adsorplanan ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonları için gereklidir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç

olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/L, mol/L, ppm vs.).

Gaz fazından ve çözeltiden adsorpsiyon için adsorplanan madde miktarları denel yoldan belirlenerek sıra ile

$$n/\text{mol g}^{-1} = f(p) \text{ yada } n/\text{mol g}^{-1} = f(p/p^0)$$

$$n/\text{mol g}^{-1} = f(c) \text{ yada } n/\text{mol g}^{-1} = f(c/c^0)$$

adsorpsiyon izotermi çizilir. Buradaki p denge basıncını, p^0 adsorplanan madde sıvısının sabit tutulan adsorpsiyon sıcaklığındaki buhar basıncını, p/p^0 değeri 0 ile 1 arasında değişen bağıl denge basıncını, c çözeltiden adsorpsiyon sırasındaki denge derişimini, c^0 ise aynı çözeltilin doymuluk derişimini göstermektedir. Gaz adsorpsiyonundan p izotermi çizilebildiği halde buhar adsorpsiyonunda n - p izotermi yanında n - p/p^0 izotermi de çizilebilmektedir.

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında basınç da sabit tutulduğunda adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağlı olmaktadır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izobarı denir. Denel verilerden yola çıkılarak $n/\text{mol g}^{-1} = f(T)$ adsorpsiyon izobarı kolaylıkla çizilebilir.

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu korelasyon katsayısı R^2 nin 0.95'den büyük olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Adsorpsiyon bir ya da daha fazla izoterme de uyabilir.

2.3.3.1. Langmuir Modeli (Gregg and Sing, 1967)

Langmuir izotermi, üç temel kabul üzerine oturtulmuş basit ve fiziksel olarak oldukça mantıklı bir adsorpsiyondur. Bu kabuller: (1) Adsorpsiyonda adsorban yüzeyi tek tabakalı kaplanmadan öteye gidemez. (2) Adsorbanın tüm yüzey gözenekleri eşittir ve en fazla bir adet adsorplanan molekülü için yerleşime elverişlidir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. (3) Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorplanan iyonlarına karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olamaz. Yani bir molekülün gözeneğe bağlanması, komşu gözeneğin bir molekül tarafından doldurulup doldurulmadığından bağımsızdır. Adsorbant, adsorbanın homojen yüzeyini denge anına kadar doldururlar. Denge anında ise maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olur.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe

olmuş adsorplanan miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorplanan konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Geri alım hızı ise yüzeyde adsorplanmış adsorplanan miktarı ile doğru orantılıdır.

Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi;

$$C_e / q_e = 1 / b q_{\max} + C_e / q_{\max}$$

burada b ve $q_{\max}$ değerleri Langmuir sabitleri olarak tanımlanırlar. Langmuir denkleminde yer alan C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirilirse, grafiğin kayma miktarı $1/b q_{\max}$, eğimi ise $1/q_{\max}$ olur. Bulunan bu değerler de Langmuir izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda aydınlatıcı olmaktadır. Bu sabitleri kısaca;

$q_{\max}$: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verir. (Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz).

b : Adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. L/mg veya L/mol cinsinden ifade edilir. Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de artar.

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti, C_0 : Başlangıç derişimi (mg/L) olmak üzere

$$R_L = 1 / (1 + b C_0)$$

formülü ile hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

$R_L > 1$ Elverişli Olmayan, $R_L = 1$ Lineer

$0 < R_L < 1$ Elverişli, $R_L = 0$ Tersinmez

2.3.3.2. Freundlich Modeli (Gregg and Sing, 1967)

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir.

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

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

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

K_F : Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorplanan ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir [(mg/g) (L/mg)^{1/n}]. K_F 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunu göstergesidir.

n : Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerlerinin 1–10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunu bir göstergesidir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0–1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir. Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirilirse:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. Bulunan bu

değerler de Freundlich izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda açıklayıcı olmaktadır.

2.3.3.3. Dubinin-Radushkevich-Kagener (DRK) Modeli (Sarıkaya, 1997; Gregg and Sing, 1967)

Özgül gözenek hacmi Polanyi potansiyeline karşı grafiğe geçirildiğinde sıcaklıktan bağımsız olan Polanyi karakteristik eğrisini Dubinin- Radushkevich mikrogözeneklerin hacim dağılımını gösteren bir Gauss dağılımı olduğunu ileri sürmüşler ve bu eğrinin denklemini

$$V=V_{mi}\exp (-k\epsilon^2/\beta^2)= V_{mi} \exp [(-k/\beta^2)R^2T^2\ln^2(p^o/p)]$$

şeklinde göstermişlerdir. Bu denklemin logaritması alınıp yeniden düzenlenerek aşağıdaki eşitliklere ulaşılır.

$$\ln V= \ln V_{mi}-(B/\beta^2)T^2\ln^2(p^o/p)$$

$$\ln V= \ln V_{mi}-D\ln^2(p^o/p)$$

buradaki $B=kR^2$ adsorplayıcı maddeye, β ise adsorplanan maddeye bağlı bir sabiti, $D=(B/\beta^2)T^2$ adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklığa da bağlı bir sabiti göstermektedir (Dubinin 1966, Bering and Serpinsky 1966, Dubinin 1967). Bu eğrinin doğrusal kısmının

uzantısından $\ln V_{mi}$ değeri bulunur ve V_{mi} özgül mikrogözenek hacmine geçilir. Bu yöntemin uygulanabilmesi için DRK doğrusunun elde edilmiş olması gerekir. Bu doğru elde edilemiyor ise adsorplayıcı mikrogözenekli değildir. Kagener, dolan mikrogözeneklerin içindeki adsorplanan madde miktarının ancak gözenek yüzeylerinin tek tabaka ile kaplanmasına yetecek kadar olduğunu ve tek tabaka kapasitesinin mikrogözenekleri dolduran adsorplanan madde miktarına eşit alınabileceğini göstermiştir.

2.3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği (Yang, 2003)

Adsorpsiyonda madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalmaktadır. İç enerji değişimi ve entalpi değişimi reaksiyonun kendiliğinden meydana gelip gelmeyeceği hakkında bir fikir verebilir ancak tam bir ölçüt olamaz. Entropi değişmesi ise bir sistemin dengede veya istemli bir dönüşmede olup olmadığını bildiren genel bir termodinamik denge kriteridir. Fakat denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir.

Genel olarak sabit basınç (Gibbs serbest enerjisi) ve sabit hacim (Helmholtz serbest enerjisi) işlemlerine uygulanan iki tür serbest enerjiden söz edilir. Buna göre, kendiliğinden meydana gelen olaylarda sistem; enerjisini minimum yaparak en kararlı hale geçmek

ve entropisini en yüksek değere çıkarmak ister. Genelleme yapmak gerekirse, kendiliğinden meydana gelen kimyasal reaksiyonlarda ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart ΔG^0 negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG^0 sıfırdır. ΔG^0 'nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu ise reaksiyonun zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir. Kısaca, enerjinin tamamı “entalpi (H)”, kullanılabilen enerji “serbest enerji (G)” ve kullanılamayan enerji de “entropi (S)” ile sistemin sıcaklığının (T) çarpımıdır.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

ΔG^0 : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol), ΔH^0 : Standart Entalpi değişimi (kJ/mol), ΔS^0 : Standart Entropi değişimi (kJ/mol K), T: Mutlak sıcaklık (Kelvin), R: Evrensel gaz sabiti (J/mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K = C_q / C_e$$

K: Adsorpsiyon denge sabiti

C_q : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve kesişim noktası ise ΔS° 'i verecektir.

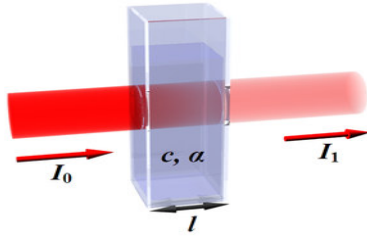
$$\ln K = [(\Delta S^\circ - \Delta H^\circ) / R] 1/T$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

2.4. Spektrofotometre (Skoog, 2002)

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Optik spektroskopi, en eski spektroskopi dalıdır. Optik spektroskopi yöntemlerinin her biri maddenin bir fiziksel özelliğe üzerine kurulmuştur. Bu fiziksel özellikler; absorpsiyon, floresans, fosforesans, saçılma, emisyon, kemilüminesanstır. Ultraviyole ve görünür alan moleküler absorpsiyon spektroskopisi, maddede bulunan elektronların elektromagnetik ışının madde ile etkileşime girerek absorpsiyonuna dayanır. UV ve görünür alan spektrofotometreler genel olarak dalga boyları 110 ile 800 nm arasında değişen ışınlarla tarama yapar. Bu sistemde ışık kaynağından çıkan ışık önce slitten geçerek ışık bölücüye kadar gelir. Burada ışık iki eşit parçaya bölünerek uygun optik sistem yardımıyla referans ve örnek küvetine ayrı ayrı gönderilirler. Küvetlerden çıkan ışık detektörlere gelir ve burada bu ışık şiddetleri ölçülür ve kaydedilir. Daha sonra elde edilen veriler absorbansa karşı dalga boyu grafiğine geçirilir ve gerekli hesaplamalar grafik yardımı ile yapılır. Yapı tayininde, kalitatif ve kantitatif analizde çok kullanılan bir metottur.

Bir maddenin çözeltisinden polikromatik bir ışın demeti geçirilirse, demette bulunan bazı ışınlar madde tarafından absorplanır ve ışın demeti çözeltiden şiddetinden bir miktar kaybederek çıkar. (Şekil 2.3)



Şekil 2.3. Bir Çözelti İçinden Geçen Polikromatik Işın Demetinin Davranışı
(<http://en.wikipedia.org/>)

Bunun sonucunda çözeltiden geçen ışın demetinin şiddeti I_0 'dan I 'ya düşmüş olur. Buna göre ışın demetinin çözeltiden geçme oranı I/I_0 olur. Bu orana geçirgenlik (T) denir.

$$T = I / I_0$$

Bir maddenin ışın absorbansı A ile gösterilir ve

$$A = -\log T = -\log (I / I_0)$$

şeklinde formüle edilir. Bu bağıntı, absorbansın çözeltiden geçen ışın demeti şiddetinin azalması ile artacağını gösterir. α dalga boyuna bağlı molar soğurma katsayısı, ϵ dalga boyundan bağımsız molar soğurma katsayısı olmak üzere, absorbans

$$A = a(\lambda) * l * c \text{ (b) bağıntısı ile gösterilir.}$$

(a) ve (b) bağıntılarının eşitliğinden yola çıkılarak

$$-\log(I / I_0) = A = \alpha * l * c$$

$I = I_0 e^{-\alpha lc}$ şeklinde yazılarak absorpsiyon ışının çözelti içinde aldığı yolla (l) ve çözeltide absorpsiyon yapan taneciklerin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Konsantrasyon ve absorpsiyon arasındaki bağıntı Beer yasası olarak adlandırılmaktadır.

Beer yasası ile bir çözeltiden geçen ışının ne kadar soğurulduğu spektrofotometrik olarak saptanması için kullanılan cihazın başlıca beş kısmı bulunmaktadır. Bunlar: 1) devamlı ışın demeti gönderen bir kaynak, 2) ölçü yapılacak spektral bölge için tek dalga boylu ışın veren dalga boyu selektörleri, 3) örnek koymak için çok iyi geçirgen bir kap, 4) ışın enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren dedektör, 5) Cihaz tarafından gönderilen sinyali belirleyen sinyal işlemcisidir.

UV ve görünür alan absorpsiyon spektroskopisi kantitatif analizlerde en çok kullanılan metotlardan birisidir. Bunun nedeni hem organik hem de inorganik maddelere kolaylıkla uygulanabilmesi, 10^{-4} - 10^{-5} M ve bazı durumlarda 10^{-6} - 10^{-7} M derişimdeki örneklerin analizlenebilmesi, %1-3 bağıl hata ile sonuçlarının doğruluk derecesinin yüksek olması, oldukça spesifik ve tekrardan uygulanabilirliğinin olması ve modern cihazlarla spektrofotometrik ölçümler kolay ve hızlı şekilde yapılabilmesi, analiz bilgilerinin kolay değerlendirilmesidir.

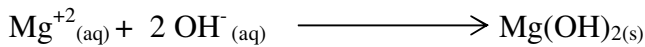
3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

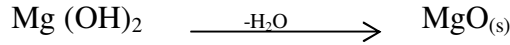
Bu çalışmada, inorganik adsorban olarak kullanılan MgO nanokristalleri hidrotermal metod ile sentezlenmiştir. Çalışmada kullanılan tüm kimyasal reaktifler Merck firmasından temin edilmiş olup analitik saflıktadır. Denemelerde kullanılan uranyum çözeltileri Merck marka $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak hazırlanmıştır.

3.1.1. MgO Nanokristallerin Sentezlenmesi (Ding et al, 2001)

Adsorbanın sentezlenmesi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada magnezyum klorür ile alkali sodyum hidroksitin çöktürme reaksiyonu ile $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kristalleri elde edilmiş, ikinci basamakta gerçekleşen çökme sonucu elde edilen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kristallerin termal dekompozisyonu ile MgO kristalleri elde edilmiştir. Hidrotermal metod ile $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hazırlanmasında, 100 mililitrelik bir beherde 2 M NaOH çözeltisi, 1 M MgCl_2 çözeltisine yavaş yavaş ilave edilmiş, çözelti NaOH ilavesi sırasında elle hızlıca karıştırılmıştır. Bu karışım, 80°C sıcaklıkta iki saat su banyosunda sabit devir ile karıştırılmış ve oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletilmiştir. IKA-Yellow Line marka magnetik karıştırıcıda şiddetli olarak bir saat boyunca karıştırılmıştır.



Çökelek Whatman No. 44 filtre kâğıdı ile ayrılmış, deiyonize su ve mutlak alkol ile nötral oluncaya kadar yıkanmış ve dört saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Elde edilen magnezyum hidroksit çökeleği, Eurotherm marka kül fırınında 5°C/dk olacak şekilde ısıtılarak 250°C'de 1 saat, 370°C'de 2 saat ve 435°C'de 3 saat tutulmuştur. Kül fırını 1°C/dk olacak şekilde soğutarak oda sıcaklığına getirilmiştir. MgO kristalleri elde edilmiştir.



3.1.2 MgO Nanokristallerin Karakterizasyonu

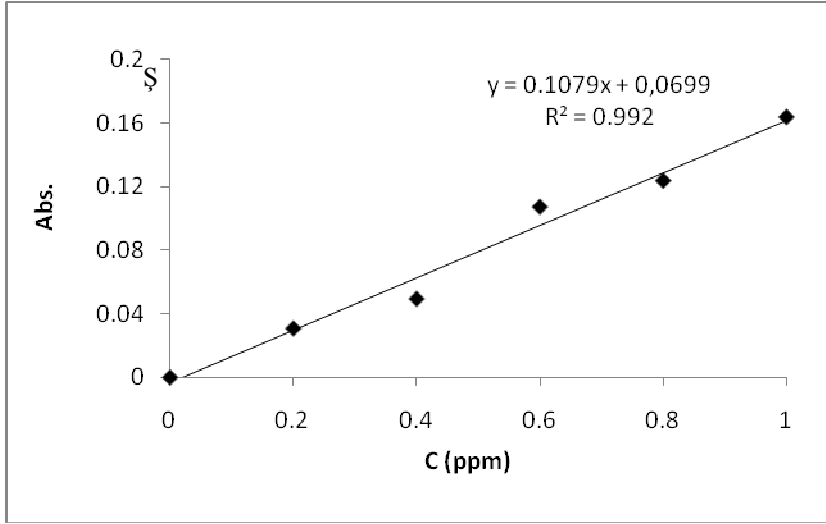
Sentezlenen MgO nanokristallerin, boyut ve morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), kimyasal ve kristal özellikleri X-Işını Difraktometresi (XRD), yüzey özellikleri ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile incelenmiştir.

3.2. Deneysel Metot

3.2.1. PAR Yöntemi ile Spektrofotometrik Uranyum Tayini (Onishi, 1989)

PAR (1,2 Pyridylazo Resorcinol) uranyum (VI) iyonlarının spektrofotometrik tayininde kullanılan reaktiflerden biridir. pH 3-10 arasında uranil iyonları ile reaksiyon verir. Maksimum absorbansı 510

nm'dedir. Bu dalgaboyunda saptanan absorbans değeri okunarak konstrasyon tayin edilir. Şekil 3.1'de PAR yöntemine ait kalibrasyon grafiği görülmektedir.



Şekil.3.1. PAR yöntemine ait kalibrasyon grafiği

Kullanılan Reaktifler:

- %0.01'lik PAR çözeltisi
- Borat/Borik Asit Tampon çözeltisi

İşlem:

Bu yöntemin duyarlılığı 0.02 µg U/ mL'dir. 25 mL'lik çözeltide 2-400 µgU(VI) konsantrasyon aralığında analiz yapılabilinmektedir. 25 mL'lik balon jöjeye 2 mL PAR çözeltisi konulur ve üzerine 10 mL

borat/borik asit tampon çözeltisi eklenir. Uranyum tayini yapılacak çözeltiden 2 mL alınarak hazırlanan PAR-tampon çözeltisi içine eklenir. Üzerine tekrardan 5 mL borat/borik asit çözeltisinden eklenir. Saf su ile 25 mL'ye tamamlanır. 510 nm'de kör çözeltiye karşı absorbanı ölçülür.

3.3. Alım Denemeleri

Çözeltiden uranyum alım denemeleri kesikli (batch) sistem kullanılarak, GFL-1083 model termostatlı, su banyolu çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla değişik konsantrasyon ve pH'daki 10 mL hacimde U(VI) çözeltisi, farklı süre ve sıcaklıklarda 0.01 g MgO adsorban ile temas ettirilmiştir. Alım denemelerinden sonra, adsorban Whatman No:41 süzgeç kâğıdı ile çözeltiden ayrılmıştır. Çözeltide kalan U(VI) miktarı Shimadzu UV-1601 UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak PAR yöntemi ile saptanmıştır. Adsorpsiyon parametreleri incelenirken, yapılan denemeler en az iki kez tekrarlanmış olup elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır.

Adsorplanan uranyum miktarı, başlangıçtaki ve dengedeki konsantrasyon farkından hesaplanarak adsorpsiyon yüzdesi (%) ve dağılma katsayısı (K_d) hesaplanmıştır. K_d , şu formüle göre hesaplanmıştır.

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (\text{mL/g})$$

burada, C_i başlangıçtaki U (VI) miktarı (mg), C_e dengedeki U (VI) miktarı (mg), V çözelti hacmi (mL), m ise adsorban miktarı (g)'dir.

$$\% \text{Adsorpsiyon} = \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100$$

burada, m_i başlangıçta çözeltideki uranyum miktarını (μg), m_s adsorpsiyondan sonra dengedeki çözeltide kalan uranyum miktarını (μg) göstermektedir.

3.4. Geri Alım Denemeleri

Geri alım denemeleri 0.1 M'lık EDTA, NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NH_4OH , CH_3COONa , NaOH , NH_4Cl , NaNO_3 ve bidistile H_2O çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. U(VI) yüklenmiş 0.01 g adsorban ile bu çözeltiler kesikli (batch) sistem kullanılarak, GFL-1083 model termostatlı, su banyolu çalkalayıcıda temas ettirilmiştir. Alım denemelerinden sonra, adsorban Whatman No:41 süzgeç kâğıdı ile çözeltilerden ayrılmıştır. Çözeltide kalan U(VI) miktarı spektrofotometrik olarak PAR yöntemi ile saptanmıştır. En yüksek geri alım verimi gösteren çözelti ile farklı konsantrasyon ve süredeki geri alım denemeleri gerçekleştirilmiştir. Çözeltiye geçen U(VI) miktarı spektrofotometrik olarak PAR yöntemi ile saptanmıştır.

3.5. MgO Nanokristalinin Liç Çözeltisi Ortamında Adsorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi

Bu çalışmada, MgO nanaokristal adsorbanın uranyum ile birlikte yarışmalı olarak diğer elementleri de adsorplanabileceği bir matriks ortamda uranyum alım davranışının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, Köprübaşı uranyum cevherinden elde edilen liç çözeltisi denemelerde kullanılmıştır. Salihli-Köprübaşı radyoaktif bölgesi ortalama %0.05 (500 ppm) U_3O_8 tenörlü 3040 ton U_3O_8 rezervi ile Türkiye'nin en büyük uranyum havzasıdır. Köprübaşı bölgesi minerolojik farklılık gösteren 3 ayrı cevher tipi arz eder. Bu cevher tipleri için laboratuvar şartlarında liçing, ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon işlemleri Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi tarafından uygulanmış ve maksimum verimde çalışacak proseslerin tesbiti ve uygulamaları yapılmıştır (Uzmen ve ark., 1983).

250 g Köprübaşı uranyum cevheri daha önceden tespit edilen ve Çizelge 3.1'de verilen koşullarında liç işlemine tabi tutulmuştur (Uzmen ve ark., 1983). Elde edilen liç çözeltisinin özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir:

Çizelge 3.1 Liç İşlemi İçin Uygulanan Parametreler

Cevher miktarı:	250 g
Katı/sıvı oranı:	2/3
Karıştırma süresi:	3 saat
H₂SO₄ konsantrasyonu:	175 g/kg cevher
Sıcaklık:	24°C

Çizelge 3.2. Liç Çözeltilisinin Özellikleri

Hacim (liç+yıkama):	500 mL
pH (liç sonrası):	-0.50
mV(liç sonrası):	420

Liç çözeltisinden alım denemeleri kesikli (batch) sistem kullanılarak, GFL-1083 model termostatlı, su banyolu çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, pH 5.0'de 10 mL hacimde liç çözeltisi U(VI) 0.01 g MgO adsorban belirlenen sıcaklık ve sürede temas ettirilmiştir. Alım denemesinde sonra, yüklü adsorban Hettich Rotofix-32 marka santrifüj cihazı kullanılarak 4000 rpm devirde 10 dk. santrifüjlenerek çözeltiden ayrılmıştır. Çözeltide kalan U(VI)

ve diğ er metallerin miktarı Perkin Elmer Optima 2000 DV ICP-OES ile saptanmıştır.

Geri alım iş lemi için liç ç özeltisi ile muamele edilmiş yüklü adsorban, seç ilen geri alım reaktifi ile belirlenen sıcaklık ve sürede temas ettirilmiş tir. Ç özelti 4000 rpm devirde 10 dk santrifüjlenerek yüklü adsorbandan ayrılmıştır. Ç özeltiye geçen U(VI) ve diğ er metallerin miktarı Perkin Elmer Optima 2000 DV ICP-OES ile saptanmıştır.

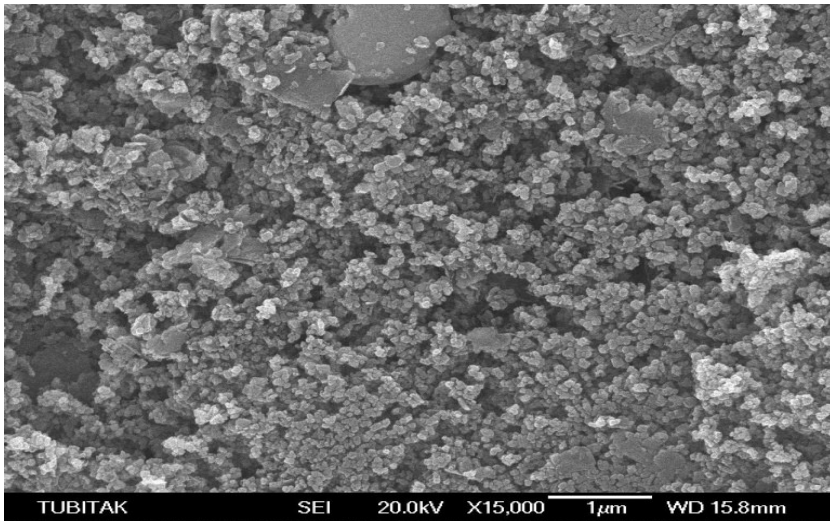
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. MgO Adsorbanın Yapısal Analizi

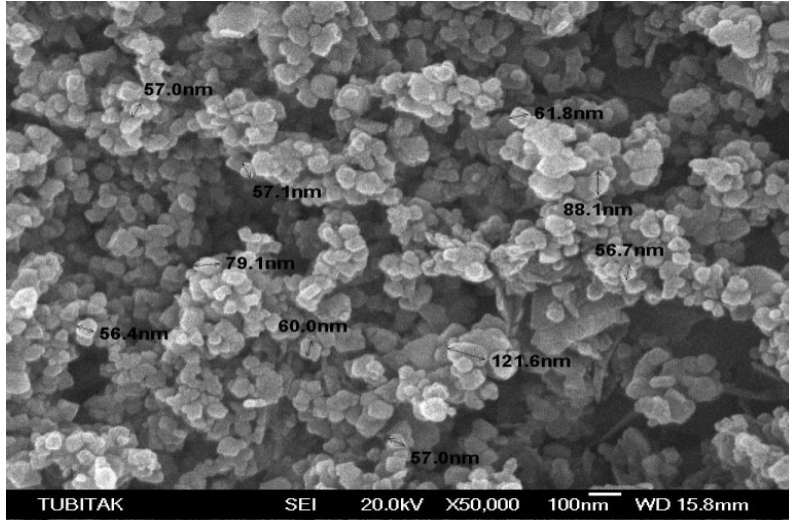
Sentezlenen MgO nanopartiküllerin yapısal analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-Işını Difraktometresi (XRD) ile, yüzey alanı ölçümü ise Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile yapılmıştır.

4.1.1. MgO Adsorbanın SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Görüntüleri

Sentezlenen nanokristal MgO adsorbanın JEOL 6335F marka taramalı elektron mikroskobu ile alınan görüntüleri farklı boyutları ile Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Nanokristal MgO adsorbanın SEM görüntüsü (x15000).

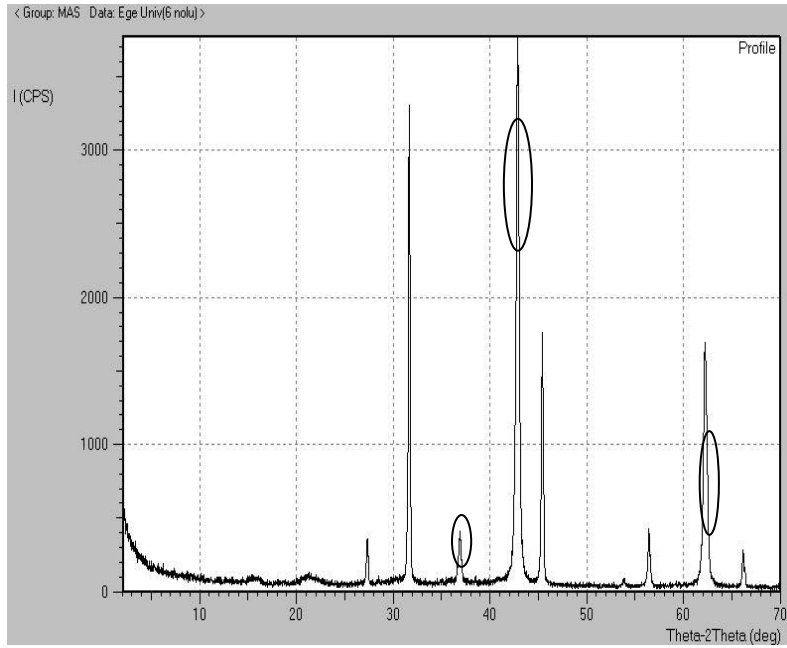


Şekil 4.2. Nanokristal MgO adsorbanın SEM görüntüsü (x50000).

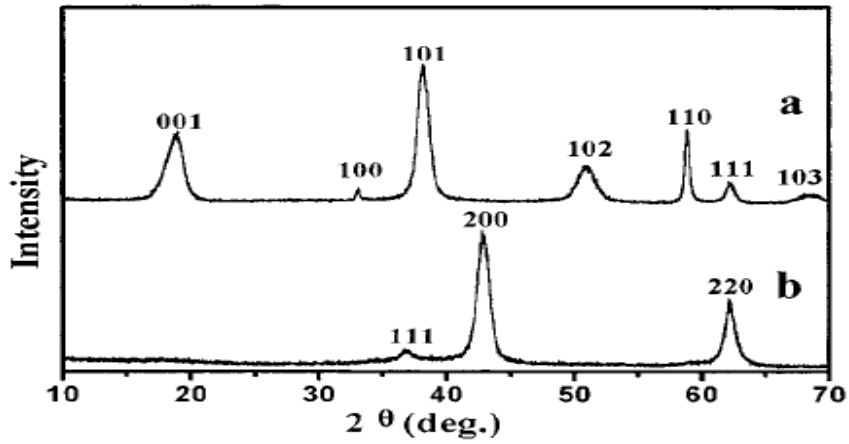
Şekil 4.1.'den MgO adsorbanın homojen bir sentezinin gerçekleştirildiği düşünülmektedir. Şekil 4.2'de de kristal boyutunun nanometre ölçeğinde olduğu görülmektedir.

4.1.2. MgO adsorbanın XRD (X-Işını Difraksiyonu) Paterni

MgO adsorbanın XRD analizi Shimadzu XRD-6000 Marka difraktometre ile yapılmıştır. Elde edilen patern Şekil 4.3'de verilmektedir.



Şekil 4.3. Nanokristal MgO'nun XRD patterni.



Şekil 4.4. (a)Mg(OH)₂ ve (b) MgO XRD patterni (Ding et al, 2001)

Çizelge.4.1. ASTM kartlarından alınan 2Θ ve d değerleri

$2\Theta(\text{deg})$	Pik konumu d (Å)
36.8858	2.436
42.8367	2,108
62.2216	1.492

XRD analizi kristal yapıların analizi için en iyi yöntemdir. Şekil 4.3'de görülen XRD paternindeki piklerin, çizelge 4.1'de verilen ASTM kartlarından alınan 2Θ ve d değerleri ve şekil 4.4'de verilen literatürdeki pattern ile karşılaştırılması sonucu magnezyum oksitin başarı ile sentezlendiği görülmüştür. Piklerin keskinliği adsorbanın kristal yapıda sentezlendiğini desteklemektedir.

4.1.3. MgO Adsorbanın Yüzey Alanının Ölçülmesi

Sentezlenen MgO adsorbanın yüzey alanı ölçümü Quantachrome NovaWin2 marka cihaz ile yapılmıştır. Adsorbanın Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı, $13.22 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak saptanmıştır. Hidrotermal metotta dezavantajı olan bu durum, çöktürmenin hızlı yapılması ve kalsinasyon işlemi nedeni ile MgO nanokristallerin yüzey alanının istenilen büyüklükte elde edilememiştir.

4.2. Optimum Uranyum Alım Koşullarının İncelenmesi

4.2.1. pH'ın Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında, en önemli faktörlerden birisi pH'dır. Karmaşık bir olay olan metal iyonu adsorpsiyonunun pH'a bağlılığı, katılar üzerinde metal iyonu adsorpsiyonunu etkiler (Donat, 2003).

MgO nanopartikülleri ile yapılan adsorpsiyon işlemine, pH'ın etkisini incelemek ve optimum pH değerini belirlemek üzere, pH= 2-7 aralığında olacak şekilde 50 µg/mL'lik uranil nitrat çözeltileri hazırlanmıştır. 0.1 g adsorban, 50 µg/mL'lik 10 mL uranil nitrat çözeltisi ile 25°C'de 2 saat süre ile temas ettirilmiştir.

pH ayarlamaları Aon M18100 marka pH metre kullanılarak Na₂CO₃ ve HNO₃ çözeltileri ile yapılmıştır. Ancak adsorpsiyon süresinin sonunda her bir çözeltinin son pH'nın 10 olduğu saptanmıştır. Yapılan denemelerde pH'ın ilk birkaç dakika içerisinde 10'a ulaştığı gözlenmiştir. pH etkisinin incelenmesinde, tampon çözeltileri kullanılarak pH ayarlaması yapılması düşünüldüyse de her bir pH aralığında tampon çözeltileri içindeki iyon içeriklerinin değişmesi ve her bir iyonun adsorpsiyon prosesinde farklı iyon şiddeti etkisi göstereceği düşünülerek tampon çözeltisi kullanılmasından vazgeçilmiştir. Ayrıca bazı pH'lar için hazırlanan tampon çözeltilerinin adsorbanı çözücü etki gösterdiği de saptanmıştır.

Çözeltilerin son pH'ı hiçbir şekilde dengelenememiştir. Donat tarafından yapılan bir çalışmada önerildiği üzere uranyum çözeltisinin pH'ı ani yükseldikten sonra tekrardan asit ile pH dengelemesi yapılmış ancak pH'ın tekrar yükseldiği saptanmıştır (Donat R., 2003). 50 µg/mL ile gerçekleştirilen adsorpsiyon denemesinde adsorpsiyon verimi %88 olarak tespit edilmiştir.

MgO hidrate olarak $Mg(OH)_2$ formuna dönüşerek dengeye ulaşmıştır. pH 10'da ortamda bulunan hidroksil iyonları ile MgO arasında $Mg(OH)_2 + OH^- \longrightarrow MgO_2^{-2} + 2H_2O$ reaksiyonu gerçekleşerek, ortamdaki hidrolize olmuş MgO_2^{-2} 'in kation değiştirici gibi davranmasına neden olmuştur. pH 10'da karbonatsız sularda hidroksil kompleksleri (kasyonları) UO_2OH^+ , $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$, $(UO_2)_3(OH)^{+5}$ oluşur. Ortamdaki bu monovalent ve multivalent kasyonlar MgO_2^{-2} , $Mg(OH)_2^{-4}$ ve $Mg(OH)_2$ tarafından kation değiştirici olarak davranarak adsorplanacaktır. pH 4'ün üzerinde UO_2^{+2} iyonları, $UO_2(OH)^+$, $UO_2(OH)_2$ ve $UO_2(OH)_3^-$ gibi hidrokso iyonlar oluştururken hidrolize olmaya başlar. Bu hidrokso iyonları, UO_2^{+2} iyonları ile karşılaştırıldığında daha zayıf adsorplanır ve UO_2^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu düşmeye başlar. pH 7'nin üzerinde UO_2^{+2} iyonları izlenemez, çünkü hidroksit iyonlarının oluşumu nedeniyle çökme başlar.

Bu sonuçlardan, MgO nanopartikülleri ile farklı pH'larda hazırlanan çözeltiler ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında, herbiri için son pH'ın 10 olmasından dolayı pH'ın etkisi incelenmemiştir.

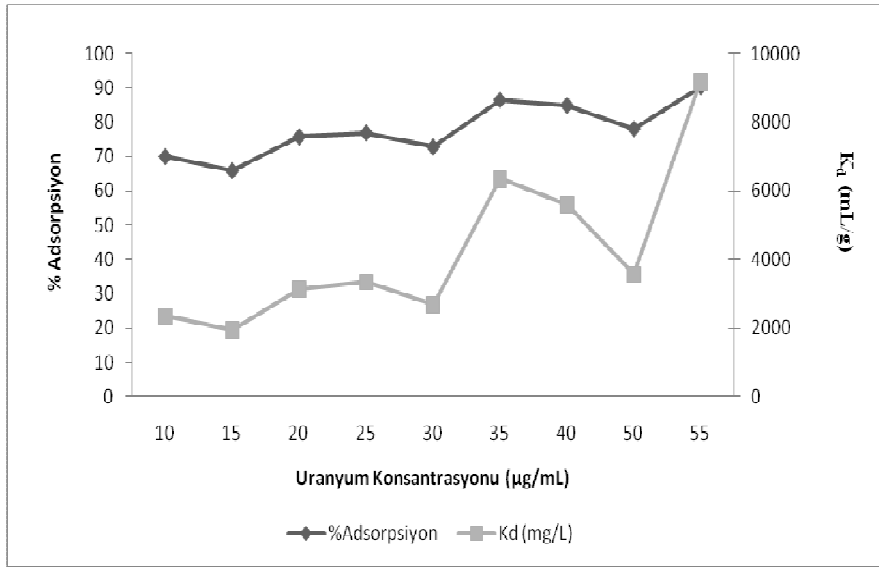
4.2.2 Uranyum Konsantrasyonunun Etkisi

0.01 g adsorban, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 ve 55 $\mu\text{g/mL}$ 'lik uranyum konsantrasyonuna sahip çözeltilerle 25°C sıcaklık ve 2 saat süre ile temas ettirilerek, adsorpsiyona çözeltideki uranyum konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bu konsantrasyonlarda MgO nanokristal adsorban tarafından tutulan uranyum miktarları ile hesaplanan dağılma katsayısı (K_d) değerleri Çizelge 4.2 ve Şekil 4.5'de görülmektedir. Seçilen 40 $\mu\text{g/mL}$ 'lik uranyum konsantrasyonunda adsorpsiyon prosesi sırasında aniden yükselen pH değeri nedeniyle, ulaşılan son pH değerinde bir çökme olup olmadığı incelenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda, bu konsantrasyonda yükselen pH değeriyle bir çökmenin meydana gelmediği saptanmıştır.

Çizelge 4.2 Uranyumun MgO üzerine Adsorpsiyonuna Konsantrasyon Etkisi.

(m: 0.01 g, v:10 mL, Sıcaklık: 25°C , Süre:120 dk.)

Başlangıç U miktarı (μg)	Çözeltilde Kalan U(VI) (μg)	Adsorplanan U(VI) (μg)	% Adsorpsiyon	K_d (mL/g)
100	29.95	70.05	70	2339
150	51.09	98.91	66	1936
200	48.42	151.57	76	3130
250	57.67	192.32	77	3335
300	81.56	218.44	73	2678
350	47.67	302.33	86	6342
400	60.67	339.33	85	5593
500	109.51	390.49	78	3566
550	53.91	496.09	90	9202



Şekil 4.5. Uranyumun MgO'de adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.

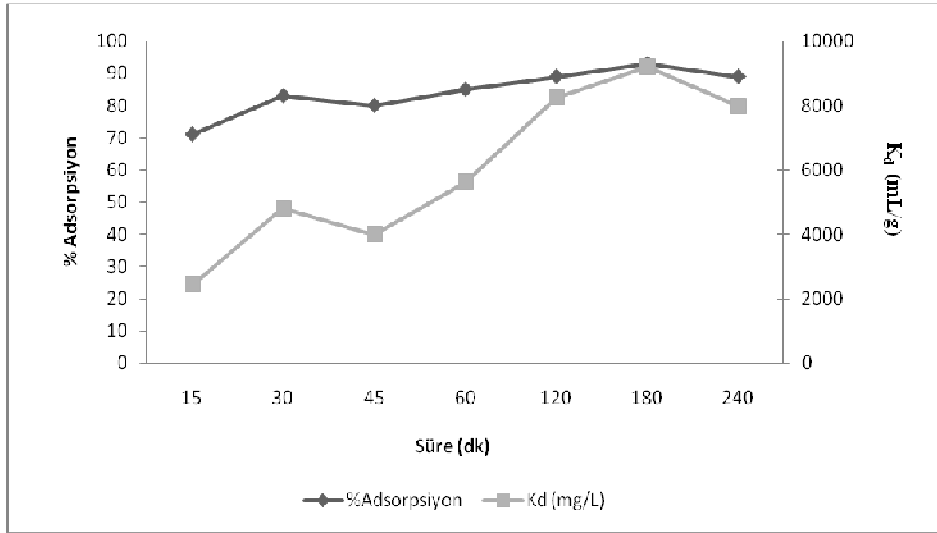
Çizelge 4.2 ve Şekil 4.5'den de görüldüğü gibi, U(VI) konsantrasyonu 55 µg/mL olduğunda en yüksek alım verimi ve K_d değeri elde edilse de bu konsantrasyonda pH yükselmesinden kaynaklanan çökme olasılığı vardır. Bu yüzden hem daha düşük konsantrasyon değeri hem de en yüksek alım verimi ve K_d değeri olan 35 ve 40 µg/mL değerleri belirlenmiştir. İki konsantrasyon için elde edilen yüzde verim birbirine çok yakın olduğu için, 40 µg/mL'lik U(VI) konsantrasyonunda çalışılmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır. Daha sonraki parametreler için uranyum konsantrasyonu 40 µg/mL olarak belirlenmiştir.

4.2.3. Çalkalama Süresinin Etkisi

Adsorpsiyonda etkili parametrelerden biri olan çalkalama süresinin etkisinin incelenmesi 40 µg/mL'lik uranyum çözeltisinin 10 mL'si, 0.01 g MgO adsorban ile 15-240 dk'lık zaman aralığında muamele edilerek gerçekleştirilmiştir. Çalkalama süresinin değişmesiyle MgO nanokristal adsorban üzerine çözeltiden uranyum adsorpsiyonun ve dağılma katsayısının değişimi Çizelge 4.3 ve Şekil 4.6 'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Uranyumun MgO Nanokristalleri üzerine Adsorpsiyonuna Çalkalama Süresinin Etkisi: (m: 0.01g, U(VI) Kons: 40 µg/mL, V: 10 mL, T: 25⁰C)

Çalkalama Süresi (dk)	Çözeltide Kalan U(VI) (µg)	Adsorplanan U(VI) (µg)	% Adsorpsiyon	Kd (mL/g)
15	116.78	283.22	71	2425
30	68.87	331.13	83	4808
45	79.96	320.04	80	4002
60	60.29	339.71	85	5634
120	43.27	356.73	89	8244
180	27.47	372.53	93	13561
240	44.55	355.45	89	7978



Şekil.4.6. Uranyumun MgO üzerine adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi.

Elde edilen veriler incelendiğinde, MgO nanokrisal adsorbanın 180 dakikalık çalkalama süresinde uranyum alım verimi %93 olarak görülmektedir. Fakat hem 120 ve 240 dakikalık çalkalama süresinde alım verimi ve K_d değerlerinin yakın olması, hem de prosesin ekonomik olmasına ve dengenin kısa sürede sağlandığına dikkat edilerek, 120 dakikalık çalkalama süresi uygun süre olarak alınmıştır.

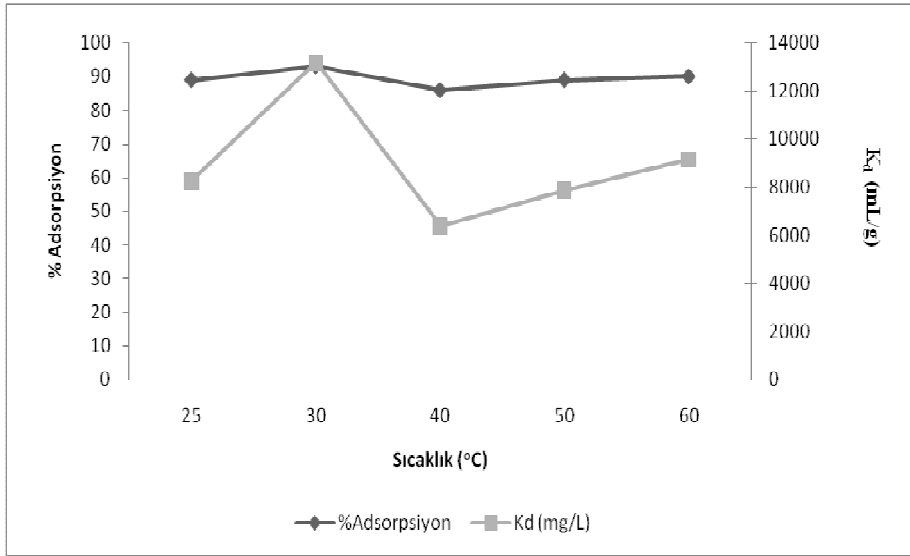
4.2.4. Sıcaklığın Etkisi

Uranyumun MgO nanokristal adsorban tarafından alımına ortam sıcaklığının etkisini incelemek için 40 $\mu\text{g/mL}$ 'lik uranyum çözeltisinin 10 mL'si, 0.01 g MgO adsorban ile 25, 30, 40, 50, 60°C'lik sıcaklıklarda 120 dk süre ile termostatlı su banyosunda

çalkalanmıştır. Sıcaklık değişmesiyle MgO adsorban üzerine çözüldüğü uranyum adsorpsiyonunun ve dağılım katsayısının değişimi Çizelge 4.4 ve Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Uranyumun MgO Nanokristalleri üzerine Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi: (m: 0.01g, U(VI) Kons: 40 µg/mL, V: 10mL, süre:120dk)

Sıcaklık (°C)	Çözeltide Kalan U(VI) (µg)	Adsorplanan U(VI) (µg)	% Adsorpsiyon	Kd (mL/g)
25	43.27	356.73	89	8244
30	28.20	371.80	93	13183
40	54.17	345.83	86	6384
50	45.03	354.97	89	7882
60	39.35	360.65	90	9164



Şekil 4.7. Uranyumun MgO nanokristalleri üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.7'den de görüldüğü gibi MgO nanokristal adsorbanın 30°C'deki uranyum verimi %93, dağılma katsayısı 13183 iken, sıcaklığın arttırılması ile adsorpsiyon veriminin çok fazla değişmediği görülmektedir. Prosesin ekonomik olması da göz önüne alınarak optimum çalışma sıcaklığı 25°C olarak belirlenmiştir.

4.2.5. Optimum Uranyum Alım Koşulları

Nanokristal MgO adsorban kullanılarak, sulu çözeltilerden uranyum(VI) iyonları için optimum alım koşulları; çözeltideki uranyum iyonu konsantrasyonu: 40 µg/mL, karıştırma süresi: 120 dakika, sıcaklık: 25°C olarak belirlenmiş olup, bu koşullardaki maksimum adsorpsiyon verimi %87.61±3.10, dağılma katsayısı 7541±2358 olarak bulunmuştur.

4.3. Geri Alım Koşullarının İncelenmesi

Geri alım koşullarının belirlenmesi için maksimum derişimde U(VI) iyonları adsorplamış MgO nanokristal adsorban (327 µgU/ 0.01 g adsorban) geri alım işleminde kullanılmıştır. Geri alım işlemi için 0.1 M'lık EDTA, NaHCO₃, Na₂CO₃, NH₄OH, CH₃COONa, NaOH, NH₄Cl, NaNO₃ ve bidistile su ile yapılmış olup çözeltiliye geri alınan U(VI) miktarı spektrofotometrik olarak PAR metodu ile ölçülmüş ve bulunan sonuçlar Çizelge 4.5'de verilmiştir. Yüzde geri alım şu eşitliğine göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Geri Alım} = \frac{\text{Çözeltiliye geçen U(VI)}}{\text{Adsorbanda yüklü U(VI)}} \times 100$$

Çizelge 4.5. Farklı Çözeltiler ile Gerçekleştirilmiş Geri Alım Denemelerindeki Geri Alım Yüzdeleri

Çözelti	% Geri Alım
0.1 M EDTA	1
0.1 M NaHCO ₃	3
0.1 M Na ₂ CO ₃	5
0.1 M NH ₄ OH	12
0.1 M CH ₃ COONa	13
Bidistile H ₂ O	18
0.1 M NaOH	57
0.1 M NH ₄ Cl	100
0.1 M NaNO ₃	100

Elde edilen verilerden de görüldüğü gibi yüksek bir geri alım yüzdesi ile NH₄Cl ve NaNO₃ çözeltileri geri alım çözeltileri olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu geri alım çözeltilerinin 0.01, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2 M'lık konsantrasyondaki geri alımın yüzdeleri belirlenmiştir ve elde edilen veriler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı Konsantrasyonlardaki NH_4Cl ve NaNO_3 Çözeltileri için Geri Alım Yüzdeleri

Geri Alım Reaktifleri	% Geri Alım
0.01 M NH_4Cl	65
0.05 M NH_4Cl	100
0.075 M NH_4Cl	100
0.1 M NH_4Cl	100
0.2 M NH_4Cl	100
0.01 M NaNO_3	75
0.05 M NaNO_3	100
0.075 M NaNO_3	100
0.1 M NaNO_3	100
0.2 M NaNO_3	100

4.3.1. Optimum Geri Alım Koşulları

Yüklü nanokristal MgO adsorbandan U(VI) 'nin geri alım denemeleri sonucunda, 0.05 M NH_4Cl ve 0.05 M NaNO_3 çözeltileri ile tek kademede, 120 dk, 25°C 'de gerçekleştirilen denemelerde adsorban üzerindeki U(VI) 'nin %100 verim ile geri alındığı görülmüştür. Yüklü adsorbandan geri alım çalışmalarının yüksek verim ile tek kademede olması, geri alım işleminin ekonomik bir şekilde gerçekleştirilebileceğini ortaya koymuştur.

4.4. MgO Adsorban Üzerine Uranyum Adsorpsiyonunda Bazı Metal İyonlarının Etkisi

Uranyum iyonunun MgO nanokristalleri tarafından adsorpsiyonunda ortamdaki farklı metal iyonlarının etkisini incelemek için, sabit konsantrasyonda 20 µg/mL'lik Al^{+3} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Pb^{+2} iyonları içeren standart bir çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu matriks çözeltiye, sabit konsantrasyonda 40 µg/mL'lik uranyum çözeltisi de ilave edilerek 0.01 g nanokristal MgO ile 25°C'de muamele edilmiş, matriks metal iyon etkisi incelenmiştir. Ayrıca çözeltide kalan metal iyonlarının her birinin miktarları ayrı ayrı belirlenerek, adsorban tarafından adsorplanan metal iyonlarının adsorpsiyon verimi hesaplanmıştır. Çözeltide kalan metal iyonlarının konsantrasyonu Perkin Elmer marka ICP-OES, Optima 2000 DV model spektrometre ile saptanmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. MgO Adsorban Üzerine Uranyum Adsorpsiyonunda Bazı Metal İyonlarının Etkisi

Metal İyonu	Başlangıç Konsantrasyonu (µg/mL)	Çözeltide Kalan (µg/mL)	% Adsorpsiyon Verimi
U^{+6}	40	1.40	97
Al^{+3}	20	-	100
Cd^{+2}	20	3.00	85
Cu^{+2}	20	-	100
Fe^{+3}	20	0.40	98
Ni^{+2}	20	3.00	85
Pb^{+3}	20	-	100

4.5. MgO Nanokristalinin Liç Çözeltisi Ortamında Adsorpsiyon Davranışının İncelenmesi

Asit liç çözeltisinin nanokristal MgO'nun ile muamelesinden önce ve sonraki kimyasal kompozisyonu ve bu iyonların adsorpsiyon verimi Çizelge 4.8'de verilmektedir. Çizelge 4.9'da ise geri alım denemelerinden sonra elde edilen geri alım verimi görülmektedir. MgO'in liç çözeltisi ile muamelesinden sonra, adsorpsiyon sonrası çözelti pH'ı 5 olarak ölçülmüştür. Uranyum adsorpsiyonu denemelerinde adsorpsiyon sonrasında kısa sürede pH değeri artarken matriks ortamda fazla bir yükselme göstermemektedir.

Çizelge 4.8. Nanokristal MgO Adsorban ile Muamele Edilen Asidik Liç Çözeltisindeki Metallerin Adsorpsiyon Yüzdesi

Metal İyonu	Başlangıç Konsantrasyonu (µg/mL)	Çözeltide Kalan (µg/mL)	% Adsorpsiyon Verimi
U ⁺⁶	237.50	64.34	73
Ca ⁺²	784.40	60.05	92
Al ⁺³	204.00	5.40	97
Cu ⁺²	19.01	8.17	57
Fe ⁺³	124.60	-	-
Mg ⁺²	217.10	152.50	30

Çizelge 4.9. Nanokristal MgO Adsorban ile Muamele Edilen Asidik Liç
Çözeltilisindeki Metallerin Geri Alım Yüzdesi

Metal İyonu	Adsorplanan Metal Miktarı (µg)	Çözeltiye Geçen (µg/mL)	% Geri Alım Verimi
U ⁺⁶	173.2	0.7	0.4
Ca ⁺²	724.3	43.7	6
Al ⁺³	198.6	2.6	1
Cu ⁺²	10.8	1.6	15
Mg ⁺²	64.6	11.1	17

Asitli liç çözeltisi ile yapılan adsorpsiyon denemesi sonucunda matriks ortamda MgO adsorbanı çözeltide bulunan iyonların birçoğuna karşı yüksek adsorplama özelliği gösterdiği saptanmıştır. Çözelti ortamında sadece uranyum bulunduğu %87 olan adsorpsiyon verimi matriks ortamda %73'e düşmektedir. Matriks ortamda tayin edilen uranyum konsantrasyonunun adsorpsiyon denemelerinde çalışılan uranyum konsantrasyonundan çok yüksek olmasına rağmen adsorpsiyon sonrası ölçülen son pH'ın 5 olması nedeniyle elde edilen adsorpsiyon verimi çökmeden kaynaklanmamaktadır. Elde edilen bu sonuç, MgO'in matriks çözeltilerinden uranyumun giderilmesinde etkin olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Nanokristal MgO, uranyum yanında ortamda bulunan diğer iyonlara karşı da ilgi göstermektedir. Ca^{+2} ve Al^{+3} yüksek bir adsorpsiyon verimiyle ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Cu^{+2} için ise %57'lik bir adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Fe^{+3} için elde edilen %100'lük adsorpsiyon veriminin pH 5'de Fe^{+3} 'ün çökmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapısında bulunmasına rağmen Mg^{+2} 'a karşı da adsorbanın düşük bir selektiflik gösterdiği gözlenmiştir.

Şekil 4.9. görülen geri alım prosesinden elde edilen sonuçlara göre, çözeltide bulunan iyonların hepsi için düşük geri alım verimi elde edilmiştir. Optimum geri alım koşullarında, uranyum için elde edilen %100'lük geri alım verimi matriks ortamda çok düştüğü gözlemlenmiştir.

4.6. Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması

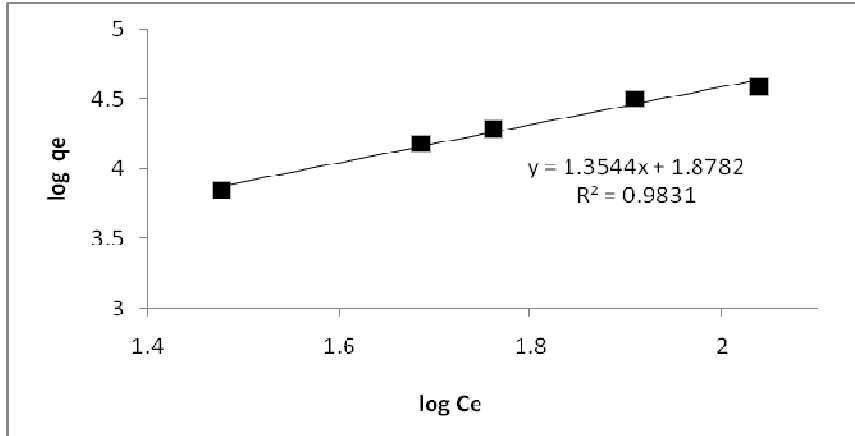
MgO nanokristalleri kullanılarak, 10-55 $\mu\text{g/mL}$ U(VI) konsantrasyon aralığında ve sabit sıcaklıkta elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermlerine uygunluğu incelenmiştir. Verilerin Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermlerine uyduğu saptanmıştır.

4.6.1. Freundlich İzotermi

Uranyum adsorpsiyonuna Freundlich izotermi aşağıdaki denklem ile uygulanmıştır.

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e$$

q_e sorbentin birim miktarı başına adsorplanan U(VI) iyonu ($\mu\text{g/g}$), C_e denge derişimi ($\mu\text{g/mL}$), K_f adsorbanın kapasitesi ($\mu\text{g/g}$) ve n Freundlich sabiti olarak tanımlanmıştır. Elde edilen bu verilerden $\log C_e$ absise, $\log q_e$ değeri de ordinata konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi $1/n$ değerini vermektedir. Buradan $K_f = 3.17 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ ve $n = 0.74$ olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısı $R^2 = 0.9831$ 'dir. Şekil 4.8'de, adsorpsiyon verilerinin Freundlich tipi izotermine uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8. Uranyumun MgO nanokristalleri üzerine adsorpsiyonun Freundlich İzotermi.

4.6.2. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

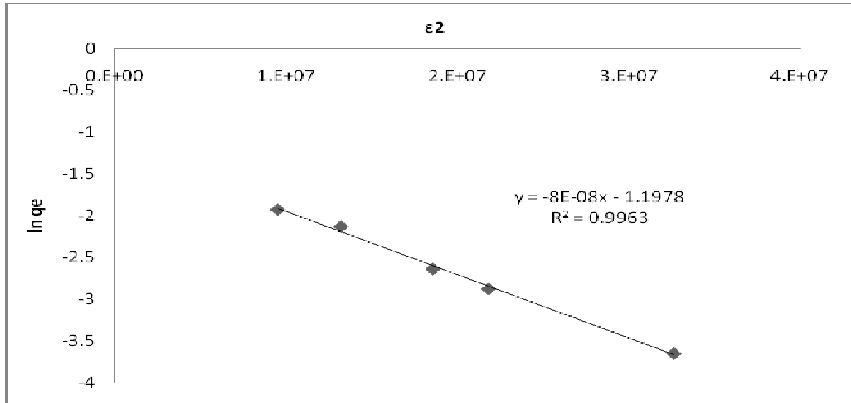
Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi oluşturmak için öncelikle Polanyi Potansiyeli olan ϵ aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$\varepsilon = R T \ln (1 + 1/ C_e)$$

Burada; T: Mutlak sıcaklık (Kelvin), R: Evrensel gaz sabiti (J/mol K), C_e : Denge derişimi ($\mu\text{g/mL}$) göstermektedir.

$$\ln q_e = \ln X_m - \varepsilon^2 \beta$$

ε^2 değeri apsise, $\ln q_e$ değeri ise ordinata yazılarak elde edilen grafiğin eğiminden, X_m maksimum sorpsiyon kapasitesi ve β ortalama sorpsiyon enerjisi değeri hesaplanmıştır. Buradan $\beta = 8 \times 10^{-8}$ ve $X_m = 0.342$ mmol/g olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.9'de, adsorpsiyon verilerinin Dubinin-Raduskevich (D-R) tipi izoterme uygun olduğu görölmektedir.



Şekil 4.9. Uranyumun MgO nanokristalleri üzerine adsorpsiyonunun Dubinin-Raduskevich (D-R) İzotermi

Dubinin-Raduskevich izotermine göre mikrogözenekler düşük bağıl denge konsantrasyonlarında mezogözeneklere göre önce dolarlar. Böylece mikrogözenek hacmi tek tabaka kapasitesine eşit sayılmaktadır.

4.7. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

MgO adsorban üzerine uranyumun adsorpsiyonunda; adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0), serbest enerji değişimi (ΔG^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) olmak üzere temel termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar için;

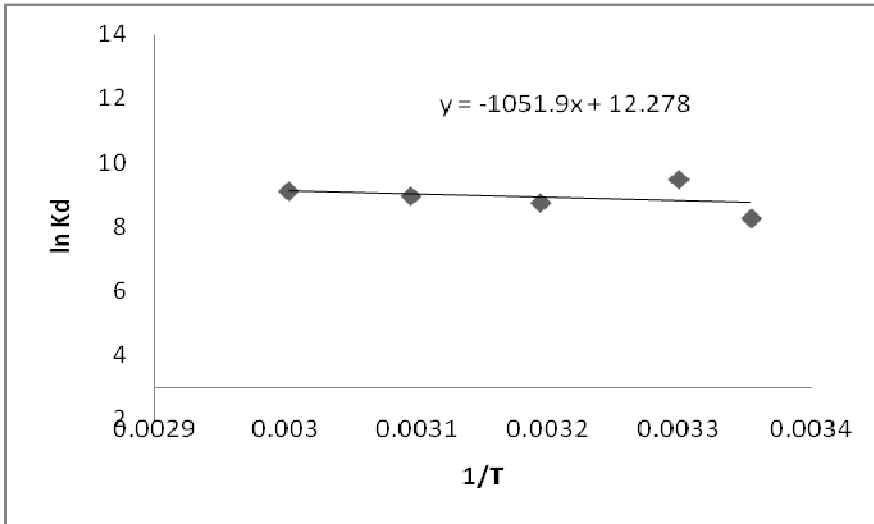
$$\Delta G^0 = - R T \ln K \text{ denklemi,}$$

$$K = e^{-\Delta G^0 / RT} \text{ olarak yazılabilir.}$$

Termodinamiğin temel eşitliklerinden biri olan $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ eşitliğinde faydalanarak,

$$\ln K_d = [(\Delta S^0 - \Delta H^0) / R] 1/T \text{ yazılabilir.}$$

Şekil 4.10'da MgO adsorban için $1/T$ değerine $\ln K_d$ karşı grafiğe geçirilmiş (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğiminden ΔH^0 'ı ve kesişim noktasından ise ΔS^0 hesaplanmış Çizelge 4.10'da sonuçlar verilmiştir.



Şekil 4.10 Uranyumun Mgo Nanokristalleri Üzerine Adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye Karşı $\ln K_d$ Grafiği

Çizelge 4.10. Uranyumun MgO Nanokristalleri üzerine Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler

ΔH° , kJ.mol^{-1}	ΔS° , $\text{kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	ΔG° , kJ.mol^{-1}				
		298K	303K	313K	323K	333K
8.738	0.102	-21.68	-22.19	-23.21	-24.23	-25.25

Fiziksel adsorpsiyonun ΔH° değeri 40 kJ/mol'den düşüktür. Çizelge 4.10'da hesaplanan ΔH° parametresine göre, uranyumun nanokristal MgO üzerine adsorpsiyonu fiziksel bir süreçtir. Fiziksel adsorpsiyonun ΔG° değerinin -20 ve 0 kJ/mol arasında ve kimyasal adsorpsiyonun ΔG° değerinin ise -80 ile -400 kJ/mol arasındadır (Wu et al, 2006). Yine Çizelge 4.4'de hesaplanan ΔG° parametresine göre uranyumun nanokristal MgO üzerine adsorpsiyonun fiziksel bir süreç olduğu bir kez daha kanıtlanmaktadır. ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olduğunu, ΔH° 'nin pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik karakterli olduğunun bir göstergesidir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı-çözelti ara yüzünde adsorpsiyon boyunca düşen düzensizliğin kanıtıdır (Shahwan et al., 2002; Yusan ve Akyıl, 2008).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalarla elde edilen sonuçlar özetlenerek önerilerle birlikte aşağıda verilmiştir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, uranyumun sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesinde kullanılan nanokristal magnezyum oksit hidrotermal metot ile hazırlanmıştır.

Hazırlanan nanokristal adsorbanın yapısı, SEM görüntülenmesi, X-ışını difraksiyon analizi ile belirlenmiştir. Nanokristal adsorbanın yüzey alanı BET yöntemi $13 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Hidrotermal metot ile gerçekleştirilen sentezde yüksek sıcaklıkta kalsinasyon yapılmasının adsorbanın yüzey alanını düşürdüğü gözlemlenmiştir.

Sulu çözeltilerden uranyum adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelenmiş ve optimum alım koşulları saptanmıştır. Optimum alım koşullarında nanokristal adsorban tarafından adsorpsiyona etki eden farklı metal iyonlarının etkisi de incelenmiştir.

Uranyumun nanokristal MgO adsorban üzerine adsorpsiyonuna pH'nın etkisi, farklı pH'larda hazırlanan çözeltiler ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde her bir çözelti için son pH'nın 10 olmasından dolayı incelenmemiştir.

Uranyumun nanokristal MgO adsorbanı üzerine adsorpsiyonuna uranyum konsantrasyonunun etkisi, 10-55 µg/mL'lik uranyum konsantrasyonuna sahip çözeltilerle 25°C sıcaklık ve 120 dk süre ile temas ettirilerek incelendiğinde, 40 µg/mL'lik uranyum konsantrasyonunda çalışmanın uygun olduğuna karar verilmiştir.

Uranyumun nanokristal MgO adsorbanı üzerine adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi, 15-240 dakika aralığında değişen zaman aralıklarında incelenmiş ve 120 dakikalık temas süresi optimum süre olarak belirlenmiştir.

Uranyumun nanokristal MgO adsorbanı üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, 25-60°C arasındaki sıcaklık değerlerinde incelenmiştir. Uranyum alım veriminin sıcaklık ile çok fazla değişmediği gözlemlenmiştir. Prosesin ekonomik olmasına dikkat edilerek 25°C'lik sıcaklık, optimum çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Optimum adsorpsiyon koşulunda, sulu çözeltilerden uranyum (VI) iyonlarının nanokristal MgO adsorban üzerine adsorpsiyonunun verimi % 87.60 ± 3.10 olarak hesaplanmıştır.

Nanokristal adsorban üzerine uranyum adsorpsiyonunun bağlanma şeklini ve adsorpsiyon işleminden uranyumun geri alınabilirliğinin incelenmesi amacı ile geri alım çalışmaları yapılmıştır. Kullanılan farklı geri alım çözeltileri ile geri alım işlemi yapılmış, elde edilen sonuçlardan, geri alım işleminin 0.05 M NaNO₃

ve NH_4Cl ile tek kademe %100 verim ile gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Düşük derişimde geri alım işleminin yapıyor olması, U(VI) iyonlarının nanokristal MgO 'ya zayıf kimyasal bağlarla bağlandığını düşündürmektedir.

Nanokristal adsorban üzerine uranyum adsorpsiyonuna farklı metal iyonlarının etkisi, sabit konsantrasyonda metal iyonları içeren çözelti ile yapılan adsorpsiyon işlemi ile incelenmiştir. Deneme sonucunda, diğer metal iyonları varlığında uranyum alım veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Yüksek adsorpsiyon verimine karşılık, adsorbanın, çalışılan bu konsantrasyon aralığındaki matris iyonları ve uranyum arasında seçici davranmadığı görölmüştür.

10-55 $\mu\text{g/mL}$ uranyum konsantrasyonu aralığında ve sabit sıcaklıkta elde edilen adsorpsiyon verileri ile Langmuir, Freunlich ve Dubinin-Raduskevich (D-R) adsorpsiyon izotermeleri oluşturulmuştur. Bu izotermelere göre, uranyumun sulu çözeltilerden nanokristal MgO ile adsorpsiyonunun Freundlich izotermine ($R^2=0.9831$) ve Dubinin-Raduskevich ($R^2=0.9963$) izotermine uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Adsorpsiyonun bu iki izoterme olan uygunluğu, adsorbanın gözenekli ve heterojen bir yüzeye sahip olduğunu ve bu gözeneklerin küçükten büyüğe doğru dolduğunu göstermektedir.

Nanokristal adsorban üzerine uranyum adsorpsiyonu için adsorpsiyon entalpisinin (ΔH°) değeri 8.738 kJ/mol, entropi değişimi

(ΔS) -0.102 kJ/molK olarak bulunmuştur. Sıcaklık artışı ile ΔG° 'nin daha küçük negatif değerlere ulaştığı saptanmıştır. Elde edilen veriler ile nanokristal adsorban üzerine uranyum adsorpsiyonun fiziksel bir adsorpsiyon olduğu, kendiliğinden geliştiği ve endotermik karakterli olduğu görülmüştür.

Uranyum iyonunun nanokristal MgO tarafından adsorpsiyonunda ortamdaki farklı metal iyonlarının etkisini incelendiğinde; matriks metal iyonları ve uranyum için yüksek bir adsorpsiyon veriminin olduğu açıktır. Yüksek adsorpsiyon verimine karşılık, adsorbanın çalışılan bu konsantrasyon aralığındaki matriks iyonları ve uranyum arasında seçici davranmadığı görülmektedir. Matriks ortamda geri alım verimi de oldukça düşük olarak saptanmıştır.

Elde edilen sonuçlardan, MgO adsorbanının ortamdan uranyumun giderilmesinde etkin, ucuz ve kolay elde edilebilir bir adsorban olduğu, geniş bir pH aralığında çalışma olanağı ile diğer adsorbanlara alternatif olabileceği, uranyum alımının çok yüksek olmasına rağmen desorpsiyon veriminin matriks ortamlarda düşük olması nedeniyle atıklardan uranyumun giderilmesinde bir saklama materyali olarak kullanımının uygun olacağı söylenilebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Akyıl, S., 1996, Uranyumun Ayrılmasında Kompozit İyon Değiştiricilerin Geliştirilmesi ve Çeşitli Uygulama Alanlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir.

Aslani, M., 1996, İpek Fibroin ile Toryum Sorpsiyonu ve Düşük Düzeydeki Atıklarda Kullanabilirliğinin İncelenmesi, Doktora tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir.

Aslani, M., Eral, M., Akyıl, S., 1998, Seperation of Thorium from Aqueous Solution Using Silk Fibroin, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 238(1,2): 123-127 p

Bakardjieva, S., Šubrt1, J., Štengl, V., Opluštil, F. and Olšanská, M., 2004. Magnesium Oxide Nanoparticles as Destructive Sorbent for Toxic Agents, *Microscopy and Microanalysis*, 10(2): 476 – 477 p.

Benedict, M., Pigford, T.H., Levi, H.W., 1981, Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company, New York.

Bering, B. P., Dubinin, M. M. and Serpinsky, V.V., 1966, Theory of Volume Filling for Vapor Adsorption, *Journal of Colloid and Interface Sciences*, 21, 373-393 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Boronina, T., Klabunde, K. J., Sergeev, G., 1995, Destruction of Organohalides in Water Using Metal Particles: Carbon Tetrachloride/Water Reactions with Magnesium, Tin, And Zinc, *Environmental Science & Technology*, 29(6): 1511-1517 p.

Branda, M., Ferullo, R.M., Belevi, P. G., Castellani, N.J., 2003, Methanol Adsorption on Magnesium Oxide Surface with Defects: a DFT study, *Surface Science*, 527, (1-3): 89-99 p.

Chia-Lien, T., Jem-Mau Lo, Si-Jung Yeh, 1987, Separation of Radionuclides from Water by Magnesium Oxide Adsorption, *Analytical Sciences*, 3: 437-440 p.

David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, <http://www.hbcpnetbase.com>

Ding Y., Zhang G., Wu H., Hai B., Wang, L. Qian Y., 2001, Nanoscale Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide Powders: Control over Size, Shape and Structure via Hydrothermal Synthesis, *Chemistry of Materials*, 13, 435-440 p.

Donat R., 2003, Uranyumun Ayrılmasında Alg-Kil Kompozit Adsorbanların Geliştirilmesi ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Douglas, E., Aaron, A., Araujo, M., 2002, Method for Removing H_2S and CO_2 from above Ground Hydrocarbon Streams, *United States Patent*, Patent No: 6447577.

Dubinin, M. M., 1967, Adsorption in Micropores. *Journal of Colloid and Interfaces Sciences*, 23, 487- 499 p.

Dubinin, M. M., 1966, The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surces. *Chemical Review*, 60, 235-241 p.

Eral, M., Nükleer Yakıt Teknolojisi, Ders Notları, 2007

Fedorov, P. P., Tkachenko E. A., Kuznetsov S. V., Voronov V. V., Lavrishchev S. V., 2007, Preparation of MgO Nanoparticles, *Inorganic Materials*, 43 (5) 502–504 p.

Giorgi R., Bozzi C., Dei L., Gabbiani C., Ninham W., Baglioni P., 2005, Nanoparticles of $Mg(OH)_2$: Synthesis and Application to Paper Conservation, *Langmuir*, 21, 8495-8501 p.

Gregg, S.J. and Sing, K. S. W., 1967, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Henrista C., Mathieua J.P., Vogelsb C., Rulmonta A., Cloots R., 2003, Morphological Study of Magnesium Hydroxide Nanoparticles Precipitated in Dilute Aqueous Solution, *Journal of Crystal Growth*, 249, 321–330 p.

Hiçsönmez, Ü., 1998, Toryumun ve Nadir Toprak Elementlerinin Kazanılmasında Organik Çözücü Yüklü Silikajelin Kullanabilirliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü.

http://en.wikipedia.org/wiki/Beer's_law

Kakkar R., Kapoor P.N., Klabunde K.J., 2004, Theoretical Study of the Adsorption of Formaldehyde on Magnesium Oxide Nanosurfaces: Size Effects and The Role of Low-Coordinated and Defect Sites, *The Journal of Physical Chemistry. B*, 108 (47), 18140-18148 pp.

Kakkar R., Kapoor P.N., Klabunde K.J., 2006, First principles Density Functional Study of the Adsorption and Dissociation of Carbonyl Compounds on Magnesium oxide Nanosurfaces, *Journal of Physical Chemistry, B*, 110 (51), 25941-25949 p.

Kamat, P. V., Huehn, R., Nicolaescu, R., 2002, A “Sense and Shoot” Approach for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, 788-794 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Karadağ, M., 2002, Uranyumun Geri Kazanılmasında Serbest ve İmmobilize Edilmiş Alglerin Biyosorbent olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir.

Khairallah, F., Glisenti, A., 2007, Synthesis, Characterization and Reactivity Study of Nanoscale Magnesium Oxide, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 274: 137–147 p.

Khaleela, A., Lucas E., Decker, S., Seitz, A., Fultz, S., Ponce, A., Li W., Carnes C., 2001, Nanocrystalline Metal Oxides as Unique Chemical Reagents/Sorbents, *Chemistry - European Journal*, 7(12): 2505-2510 p.

Khaleela, A., Kapoora, P. N., Klabunde, K.J., 1999, Nanocrystalline Metal Oxides as New Adsorbents for Air Purification, *Nanostructured Materials*, 11 (4): 459-468 p.

Kirk-Othmer, 1997, Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley-InterScience Publication, Fourth Ed., Vol:24, USA.

Klabunde K. J., Jeevanandam P., 2002, A Study on Adsorption of Surfactant Molecules on Magnesium Oxide Nanocrystals Prepared by an Aerogel Route , *Langmuir*, 18, 5309-5313 p.

Klabunde Kenneth J. Ed., 2001, Nanoscale Materials in Chemistry, John Wiley & Sons, Inc..

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Koper O., Klabunde K. J., 2000, Nanoparticles for the Destructive Sorption of Biological and Chemical Contaminants, *United States Patent*, Patent No: 6057488.

Koper, O.B., Lagadic, I., Volodin, A., Klabunde, K.J., 1997, Alkaline-Earth Oxide Nanoparticles Obtained by Aerogel Methods. Characterization and Rational for Unexpectedly High Surface Chemical Reactivities. *Chemistry of Materials*, 9(11): 2468-2480 p.

Mar de la Fuente Garc'ia-Soto, Eugenio Camacho M., 2006, Boron Removal by Means of Adsorption with Magnesium Oxide, *Separation and Purification Technology*, 48(1), 36-44 p.

Marcos Fernández-García, José A. Rodríguez, 2007, Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials, JohnWiley & Sons, Inc, Canada.

Michalkova, A., Ilchenko, M., Gorb, L., Leszczynski, J., 2004, Theoretical Study of the Adsorption and Decomposition of Sarin on Magnesium Oxide, *The journal of Physical Chemistry B*, (108): 5294 p.

Nagappaa, B., Chandrappa, G.T., 2007, Mesoporous Nanocrystalline Magnesium Oxide for Environmental Remediation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 106 (1-3)1, 212-218 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Nakajima, Y., 1995, Theoretical Study of Hydrogen and Ammonia Adsorption on Magnesium Oxide (100) Surfaces. Thesis (PH. D.) University of Delaware, *Dissertation Abstracts International*, B, 56 (12): 6767 p.

Onishi, H., 1989, Photometric Determination of Traces Metals, Fourth Edition, Part II B, John Wiley, USA.

Richardsa R. , Ravichandra S.M., Mishakovb I., Chesnokovb V., Volodinb A., Zaikovskib V., Suna N., 2001, Nanocrystalline Ultra High Surface Area Magnesium Oxide As A Selective Base Catalyst, *Scripta Materials*, 44, 1663–1666 p.

Rodríguez, José A.,ed, 2007, Synthesis Properties and Applications of Oxide Nanomaterials, JohnWiley & Sons, Inc, Canada.

Sarıkaya, Y., 1997. Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi. Ankara.

Saxena S., Prasad M., F. D’Souza S., 2006, Radionuclide Sorption onto Low-Cost Mineral Adsorbent, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 9122-9128 p.

Sergeev G.B., 2006, Nanochemistry, Elsevier Science & Technology Books, London.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Shahwan T., Erten H.N., 2002, Thermodynamic Parameters of Cs^+ Sorption on Natural Clays, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 253 (1), 115-120 p.

Shand, Mark A., 2006, The Chemistry and Technology of Magnesia, Wiley-Interscience.

Skoog - Holler – Nieman, 2002, Enstrümantal Analiz İlkeleri, Çev. Ed.: Esmâ Kılıç. Bilim Yayıncılık, Ankara.

Skubal, L.R., . Meshkov, N.K., 2002, Reduction and Removal of Mercury from Water Using Arginine-Modified TiO_2 , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148(1,3), 211-214 p.

Stark J.V., Park D.G., Lagadic I., Klabunde K. J., 1996, Nanoscale Metal Oxide Particles/Clusters as Chemical Reagents. Unique Surface Chemistry on Magnesium Oxide As Shown by Enhanced Adsorption.

Stark, J.V., Klabunde, K.J., 1996, Nanoscale Metal Oxide Particles/Clusters as Chemical Reagents. Adsorption of Hydrogen Halides, Nitric Oxide, and Sulfur Trioxide on Magnesium Oxide of Acid Gases (Sulfur Dioxide and Carbon Dioxide) and Pressure Dependence, *Chemistry of Materials*, 8 (8), 1904–1912 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Štengl V., Bakardjieva S., Maříková M., Šubrt J., Opluštil F. and Olšanská M., 2004, Aerogel Nanoscale Magnesium Oxides as a Destructive Sorbent for Toxic Chemical Agents, *Central European Journal of Chemistry*, 2(1): 16-33 p.

Stoimenov, P.K., Klinger, R.L., Marchin, G.L., Klabunde, K.J., 2002, Metal Oxide Nanoparticles as Bactericidal Agents, *Langmuir*, 18(17); 6679-6686 p.

Thomas W.J., Crittenden B., 1998, Adsorption Technology and Design, Elsevier Science & Technology Books.

Treushchenko N.N., Dmitrevskii B.A., Mishina D.R., Popov A. Yu., Galkin B.Ya., Treushchenko V.A, 2004, Synthesis of Magnesium Oxide with High Adsorptive Properties, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 77(9): 1430 -1433 p.

Uzmen, R., Cincim, K., Kopuz, H., 1983, Kasar ve Taşharman Utanyum Cevherleri Üzerine Teknolojik Çalışmalar, Türkiye'nin Uranyum ve Toryum Kaynaklarının Değerlendirilmesi Semineri, 52p

Wanner H., Isabelle Forest, ed., 2004, Nuclear Energy Agency Organisation for Economic Co-Operation and Development.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

<http://www.nea.fr/html/dbtdb/pubs/uranium.pdf>, 25.12.2008.

Yang R.T., 2003, Adsorbents: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Inc., Canada.

Yu Jimmy C., Xu A., Zhang L., Song R., Wu L., 2004, Synthesis and Characterization of Porous Magnesium Hydroxide and Oxide Nanoplates, *Journal of Physical Chemistry. B*, 108(1), 67-70 p.

Yusan, (Doyurum) S., Akyıl, S., 2008, Sorption of Uranium (VI) from Aqueous Solutions by Akagenite, *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3): 388-395 p.

Zhang, W., Chuan-Bao, W., Hsing-Lung Lien, 1998, Treatment of Chlorinated Organic Contaminants with Nanoscale Bimetallic Particles, *Catalysis Today*, 40(4): 387-395 p.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Zeyneb CAMTAKAN

Doğum yeri: İzmir

Doğum tarihi: 23.09.1984

Öğrenim Durumu:

Lisans: 2001-2006 Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü..

2006-..... Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitime devam etmektedir.