



EGE ÜNİVERSİTESİ



DOKTORA TEZİ

**İNORGANİK VE ORGANİK KATYONLARLA
MODİFİYE EDİLEN KULA VOLKANİTLERİNİN
URANYUM ADSORPSİYONLARININ
İNCELENMESİ**

Ümit Hüseyin KAYNAR

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Meral ERAL

II. Tez Danışmanı : Yard.Doç.Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 622.01.02

Sunuş Tarihi : 23.08.2011

Bornova-İZMİR

2011

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**İNORGANİK VE ORGANİK KATYONLARLA MODİFİYE
EDİLEN KULA VOLKANİTLERİNİN URANYUM
ADSORPSİYONLARININ İNCELENMESİ**

Ümit Hüseyin KAYNAR

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Meral ERAL

II.Tez Danışmanı : Yard.Doç.Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 622.01.02

Sunuş Tarihi : 23.08.2011

Bornova-İZMİR

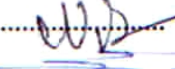
2011

Ümit Hüseyin KAYNAR tarafından Doktora tezi olarak sunulan **“İnorganik Ve Organik Katyonlarla Modifiye Edilen Kula Volkanitlerinin Uranyum Adsorpsiyonlarının İncelenmesi”** başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 23.08.2011 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/~~oyçokluğu~~ ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof.Dr. Meral ERAL
Raportör Üye : Yard.Doç.Dr. Ceren KÜTAHYALI
Üye : Yard.Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ
Üye : Prof.Dr. Mithat YÜKSEL
Üye : Prof.Dr. F. Serap EREEŞ

..
 ..
 ..
 ..
 ..

ÖZET**İNORGANİK VE ORGANİK KATYONLARLA
MODİFİYE EDİLEN KULA VOLKANİTLERİNİN
URANYUM ADSORPSİYONLARININ İNCELENMESİ**

KAYNAR, Ümit Hüseyin

Doktora Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Meral ERAL

İkinci Danışman: Yard.Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ

Ağustos 2011, 127 sayfa

Uranyum, toksisitesi ve radyoaktifliğinden dolayı en önemli ağır metallerden biridir. Teknolojik aktivitenin (maden endüstrisi, zenginleştirme faktörleri gibi) artmasıyla birlikte çevresel kirlenme de artmış ve radyonüklitlerin özellikle uranyumun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması gerçek bir problem olmuştur. Nükleer endüstriler ile uranyum ve toryum madenciliğinden kaynaklanan radyoaktif elementlerin arıtılması ve ayrılması konularında teknolojik açıdan uygulanabilir ekonomik metotlara ve gelişmiş tesislere ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu tez çalışmasında, uranyumun adsorpsiyonu için Kula volkanitleri kullanılarak, inorganik ve organik katyon modifiyeli volkanitler hazırlanmış ve elde edilen adsorbanların uranyum adsorpsiyonunda etkinliği incelenmiştir. Ayrıca, inorganik ve organik katyon modifiyeli volkanitlerin bazı yapısal özellikleri FT-IR, SEM, XRD, TGA/DTA, ZETA ve yüzey alanı analizleri ile belirlenerek karakterizasyonları yapılmıştır.

Çalışmada, inorganik ve organik katyon modifiyeli volkanitler olarak, Zn-volkanit, düz zincirli organik HDTMA-volkanit ve benzen halkalı organik BTEA-volkanit kullanılarak sulu çözeltilerden uranyum adsorpsiyonunu etkileyen; inorganik ve organik katyon konsantrasyonu, çalkalama süresi, çözelti pH'si, V/m oranı etkisi, çözeltideki uranyum konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiş ve optimum alım koşulları saptanmıştır. Elde edilen değerler sırasıyla;

HDTMA-volkanit için % 95.04 ± 0.76 ve 765 mL/g, BTEA-volkanit için % 94.13 ± 3.06 ve 542 mL/g ve Zn-volkanit için % 74.35 ± 0.43 ve 124 mL/g olarak bulunmuştur.

Uranyumun modifiye edilen volkanit üzerine adsorpsiyonu için, adsorpsiyon entalpisi (ΔH), serbest enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Üçünün de adsorpsiyon prosesinin endotermik karakterde olduğu, adsorpsiyon işleminin istemli gerçekleştiği bulunmuştur. İnorganik ve organik volkanitler ile sulu çözeltilerden adsorplanan uranyum için elde edilen deneysel verilerin Langmuir, Freundlich izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, inorganik ve organik -volkanit üzerine sulu çözeltilerden uranyum adsorpsiyonu için yüksek verim ve geri kazanımla kullanılabilirliği saptanmıştır. Geri kazanım işlemlerinde farklı konsantrasyonlarda HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ kullanılmıştır. Uranyumun geri alınmasında HDTMA-volkanit için % 86 verim ile 0.5 N HNO₃, BTEA-volkanit için % 84 verimle 0.5 N HNO₃, Zn-volkanit için % 80 verimle 1N HNO₃ en iyi desorpsiyon sonuçlarını vermiştir. Son zamanlarda, özellikle ucuz adsorban kullanımı ve farklı maddelerle modifiye edilerek aktifleştirilen adsorbanların, adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması üzerine yoğun olarak çalışılmaktadır. Çalışmamızda kullanılan Kula volkaniti daha önceki çalışmalarda yüksek oranda ağır metal adsorpsiyonu göstermiştir. Kula volkanitinin, inorganik ve organik katyonlarla modifiye edilip adsorpsiyon kapasitesinin artırılması, atık olarak giderilmesi büyük maliyetli nükleer atıkların uzaklaştırılmasında uygulanabilir ve avantajlı bir metot olabilir.

Anahtar sözcükler: Adsorpsiyon, uranyum, Kula volkaniti, HDTMA, BTEA

ABSTRACT**INVESTIGATING ADSORPTION CAPACITIES OF
URANIUM ON MODIFIED KULA VOLCANICS
WITH INORGANIC AND ORGANIC CATIONS**

KAYNAR, Ümit Hüseyin

PhD Thesis in Institute of Nuclear Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Meral ERAL

Co-Supervisor: Assos Prof. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ

August 2011, 127 pages

Uranium is one of the important heavy metals due to its radioactivity and toxicity. By increasing of the technologic activities (industry, enrichment factories, etc), environmental pollution has increased and radionuclides, especially uranium removing from aqueous solutions has become a big problem. It has been needed to the technologically applicable economic methods and developed plants for the studies of purification and separation of the radioactive elements arising from uranium and thorium mines and nuclear industry.

In this thesis, inorganic and organic-modified Kula volcanics were used for the adsorption studies. Uranium adsorption characteristics of adsorbents was investigated. Moreover, some physical properties of modified vulcanite with inorganic and organic cations were examined and their morphological characterizations were conducted by FT-IR, SEM, XRD, TGA/DTA, ZETA techniques and analysis of surface area.

In the study, the parameters effected uranium adsorption in aqueous solutions, such as organic cation concentration, contact times, pH of the solution, V/ m ratio effect, concentration of uranium and temperature were investigated by using straight-chain organic HDTMA-volcanic, organic benzene ring BTEA-volcanic and Zn-volcanit and optimum conditions for adsorption process were determined. The results have been evaluated by means of their percent adsorption percent and distribution coefficient (K_d , mL/g). under the optimized experimental conditions. The adsorption percent and distribution coffecient for HDTMA-volcanit were 95.04 % $\pm$ 0.76 and 765 mL/g ; for BTEA-volcanit uranium ions

were $94.13 \% \pm 3.06$ and 542 mL/g ; and for Zn-volcanit $74.35 \% \pm 0.43$ ve 124 mL/g , respectively.

Thermodynamic parameters such as adsorption enthalpy (ΔH), free energy change (ΔG) and entropy (ΔS) were calculated for adsorption of uranium onto modified volcanics. The thermodynamic parameters obtained for uranium adsorption onto modified volcanics show endothermic in nature and the process is spontaneous. Langmuir and Freundlich isotherm equations were applied to describe the adsorption characteristics of uranium by inorganic and organic volcanics.

According to the results, uranium adsorption efficiency from aqueous solutions on inorganic and organic volcanics was very high. Different concentrations of HCl, HNO_3 and H_2SO_4 were used to recovery processes. The best desorption results were obtained with a uranium recovery yield of %86 for HDTMA-volcanics by 0.5 N HNO_3 solution and %84 for BTEA-volcanics by 0.5 N HNO_3 solution and %80 for Zn-volcanite by 1N HNO_3 solution. Current studies are especially on using cheap adsorbents and modifying the adsorbents with different chemicals for increasing adsorption capacities. Kula volcanics used in our study was showed high heavy metal adsorption capacity in previous studies. By increasing the adsorption capacity of Kula volcanics modification with inorganic and organic cations, became very advantageous method for removing of the nuclear waste.

Keywords: Adsorption, Uranium, Kula volcanite, HDTMA, BTEA

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarım süresince danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarım süresince her türlü yardım ve ilgisini gördüğüm, yapıcı eleştirileri ile beni sürekli yönlendiren, büyük bir sabır göstererek destekleyen, akademik yaşantım boyunca kendisini daima minnetle hatırlayacağım tez danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Meral ERAL'e, bu çalışma döneminde bilgi birikimleri, tecrübeleri ve deneysel çalışmalardaki destekleri ile sürekli yanımda olan II. Tez danışmanım değerli hocam Sayın Yard.Doç.Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ'e şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamda bana her türlü olanağı sunan Enstitü Müdürü Sayın Prof.Dr. Perihan ÜNAK'a, her zaman bilgilerine başvurduğum ve desteklerini gördüğüm, tezime emeği geçen hocalarım Sayın Prof. Dr. Şule AYTAŞ'a Sayın Doç.Dr. Mahmoud A.A. ASLANI'ye, ICP-OES analizleri için Uzman Dr. Şenol SERT'e ve arkadaşlarım Yard.Doç.Dr Özgül BİREL ve Yard.Doç. Dr. Süleyman KOÇAK'a

Çalışmalarım boyunca desteği ve yardımlarını eksik etmeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Şule AYCAN ve Prof Dr. Nihat AYCAN'a

Çalışmalarımın her aşamasında emek ve desteği ile yanımda olan eşim Sermin ÇAM KAYNAR'a ve beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan canım ANNEM ve BABAM'a, Sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

Ümit Hüseyin KAYNAR

Ağustos-2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
ABSTRACT.....	VII
TEŞEKKÜR	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XV
ÇİZELGELER DİZİNİ	XXI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XXV
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Uranyum ve Özellikleri.....	5
2.1.1. Uranyumun izotopları	5
2.1.2. Uranyumun doğada bulunuşu	6
2.1.3. Uranyumun kimyasal özellikleri.....	6
2.1.4. Uranyumun kimyasal reaktivitesi.....	7
2.1.5. Uranyumun çözelti kimyası.....	7
2.2. Volkanitler	11
2.2.1. Kula volkanitleri hakkında genel bilgi	12
2.2.2. Kula volkanitleri'nin çeşitleri.....	14

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.2.3. Kula volkanitinin kullanım alanları.....	16
2.3. Adsorpsiyon	17
2.3.1. Adsorpsiyonun tipleri.....	19
2.3.2. Adsorpsiyona etki eden etmenler.....	21
2.3.3 Adsorbanlarda modifikasyonu işlemleri	23
2.3.4. Adsorpsiyon izotermi ve denklemleri	25
2.3.5. Adsorpsiyon uygulamaları	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM	30
3.1. Materyal ve Kullanılan Cihazlar.....	30
3.2. Adsorbanın Hazırlanması	30
3.3. Deneysel Yöntemler.....	32
3.3.1. Uranyum alım denemeleri.....	32
3.3.2. Arsenazo-III yöntemi ile spektrofotometrik uranyum tayini	33
3.4. Kullanılan Cihazlar.....	34
3.4.1. Spektrofotometre.....	34
3.4.2. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR).....	36
3.4.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).....	38
3.4.4. X – Işınları Floresans Spektrum (XRF).....	39

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.4.5. X-Işını kırınımı (XRD).....	41
3.4.6. Termal analiz metotları.....	42
3.4.7. Zeta potansiyeli.....	43
3.4.8. Yüzey alanının belirlenmesi.....	45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	46
4.1 İnorganik ve Organik Modifiyeli Volkanitin Yapısal Karakterizasyonu	46
4.1.1. Volkanit örneklerinin XRF ile yapısal analizi.....	46
4.1.2. FTIR analizleri.....	46
4.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları.....	48
4.1.4. X- Işını kırınımı (XRD) sonuçları.....	53
4.1.5. TGA-DTA.....	56
4.1.6. Zeta ölçümleri.....	57
4.1.7. Organik ve inorganik volkanit adsorbanın yüzey alanı ölçülmesi.....	59
4.2. Optimum Uranyum Alım Koşullarının İncelenmesi.....	62
4.2.1. Farklı konsantrasyonda organik ve inorganik katyon yüklemeleri.....	62
4.2.2. Çalkalama süresinin etkisi.....	64
4.2.3. pH etkisi.....	66

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.4. V/m oranının etkisi.....	68
4.2.5. Uranyum adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.....	69
4.2.6. Sıcaklık etkisi.....	71
4.3 Optimum Uranyum Alım Koşulları ve Standart Sapma Değerleri	73
4.4. Uranyum Adsorpsiyonunda Termodinamik Özelliklerin İncelenmesi.....	74
4.5. Uranyum Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması.....	77
4.6. Uranyum Geri Alım Denemeleri.....	81
4.7. Matriks İyonların Uranyum Adsorpsiyonuna Etkisi.....	85
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	87
KAYNAKLAR DİZİNİ	92
ÖZGEÇMİŞ	105

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. pH'ın bir fonksiyonu olarak sulu çözeltide hidrolize UO_2^{2+} türlerinin yüzdesel dağılımı	9
2.2. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması	24
2.3. Yüzey aktif maddenin yapısı	24
2.4. Organik katyonların yüzeye bağlanması	25
3.1. HDTMA molekül şekli	31
3.2. BTEA molekül şekli	32
3.3. Spektrofotometrik arsenazo-III yönteminde kullanılan uranyum kalibrasyon grafiği	34
3.4. Bir spektrofotometre'nin temel bileşenleri	35
3.5. Zeta potansiyelinin şematik gösterimi	44
3.6. İzoelektrik noktasının ve yayılmanın kararlı olmasının beklendiği pH değerlerini gösteren tipik bir zeta potansiyeline karşı pH grafiği	45
4.1. HDTMA-volkanitinin FT-IR grafiği.....	47
4.2. BTEA-volkanitinin FT-IR grafiği.....	47
4.3. Zn-volkanitinin FT-IR grafiği.....	48
4.4. Yüklenmemiş ham volkanitin SEM görüntüsü.....	49
4.5. Yüklenmemiş ham volkanitin EDS dağılımı.	49

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.6. HDTMA -volkanitin SEM görüntüsü	50
4.7. HDTMA- volkanitin EDS dağılımı.....	50
4.8. BTEA -volkanitin SEM görüntüsü	51
4.9. BTEA-volkanitin EDS dağılımı.	51
4.10. Zn -volkanitin SEM görüntüsü.....	52
4.11. Zn-volkanitin EDS dağılımı.	52
4.12. HDTMA- volkanit ve yüklenmemiş ham volkanitin XRD sonuçlarının karşılaştırılması.....	53
4.13. BTEA- volkanit ve yüklenmemiş ham volkanitin XRD sonuçlarının karşılaştırılması	54
4.14. Farklı konsantrasyonlu HDTMA- volkanit ve yüklenmemiş ham volkanitin XRD sonuçlarının karşılaştırılması.....	54
4.15. Farklı konsantrasyonlu BTEA- volkanit ve yüklenmemiş ham volkanitin XRD sonuçlarının karşılaştırılması.....	55
4.16. Ham-volkanit adsorbanının termogramı.....	56
4.17. HDTMA-volkanit adsorbanının termogramı.....	56
4.18. BTEA-volkanit adsorbanının termogramı.....	57
4.19. Zn-volkanit adsorbanının termogramı	57
4.20. Modifiye edilmemiş ham volkanit adsorbanının zeta potansiyeli üzerine pH etkisi.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.21. HDTMA- volkanit adsorbanının zeta potansiyeli üzerine pH etkisi.	58
4.22. BTEA-volkanit adsorbanının zeta potansiyeli üzerine pH etkisi	59
4.23. Uranyumun organik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda organik konsantrasyon etkisi.....	63
4.24. Uranyumun Zn-volkanite adsorpsiyonunda çinko konsantrasyonu etkisi.....	64
4.25. Uranyumun organik ve inorganik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi	65
4.26. Uranyumun inorganik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi	66
4.27. Uranyumun organik ve inorganik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda pH etkisi	67
4.28. Uranyumun organik ve inorganik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda pH etkisi	68
4.29. Uranyumun organik ve inorganik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda V/m etkisi	69
4.30. Uranyumun organik ve inorganik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda konsantrasyon etkisi.....	71
4.31. Uranyumun organik ve inorganik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda Sıcaklığın etkisi	73
4.32. Uranyumun HDTMA-volkanit üzerine adsorpsiyonun da $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği	74

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.33. Uranyumun BTEA-volkanit üzerine adsorpsiyonun da $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği..	75
4.34. Uranyumun Zn-volkanit üzerine adsorpsiyonun da $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği	75
4.35. Uranyumun HDTMA-volkanit üzerine Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	78
4.36. Uranyumun BTEA-volkanit üzerine Langmuir adsorpsiyon izotermi...	78
4.37. Uranyumun Zn-volkanit üzerine Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	78
4.38. Uranyumun HDTMA-volkanit üzerine Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	79
4.39. Uranyumun BTEA-volkanit üzerine Freundlich adsorpsiyon izotermi..	80
4.40. Uranyumun Zn-volkanit üzerine Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	80
4.41. Farklı türde ve konsantrasyonda geri alım reaktifleri ile uranyum yüklü HDTMA-volkanit'ten uranyumun geri alımına etkisi.....	82
4.42. Farklı türde ve konsantrasyonda geri alım reaktifleri ile uranyum yüklü BTEA-volkanit'ten uranyumun geri alımına etkisi.....	83
4.43. Farklı türde ve konsantrasyonda geri alım reaktifleri ile uranyum yüklü Zn-volkanit'ten uranyumun geri alımına etkisi.....	84
4.44.HDTMA-volkanit adsorbanlarına matriks iyonlarının etkisi	85
4.45.BTEA-volkanit adsorbanlarına matriks iyonlarının etkisi.....	85
4.46.Zn-volkanit adsorbanlarına matriks iyonlarının etkisi.....	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Doğal uranyumun izotopları	5
2.2. Uranyumun doğada bulunuşu	6
2.3. Uranyum oksitlerin ΔH ve ΔG değerleri.	7
2.4. Magmanın fiziksel davranışını etkileyen temel özellikler	12
4.1. Adsorban olarak kullanılan volkanitin kimyasal bileşimi	46
4.2. Modifiye edilmemiş ve organik modifiyeli volkanilerin yüzey alanı verileri	60
4.3. Modifiye edilmemiş ve organik modifiyeli volkanilerin gözenek hacmi verileri	61
4.4. Modifiye edilmemiş ve organik modifiyeli volkanilerin gözenek büyüklüğü verileri	61
4.5. Uranyumun organik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda organik konsantrasyon etkisi	62
4.6. Uranyumun inorganik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda inorganik konsantrasyon etkisi	63
4.7. Uranyumun organik ve inorganik katyonlu-volkanite adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi	65
4.8. Farklı pH değerlerinde organik ve inorganik katyonlu volkanitlerin U adsorpsiyonu.....	67
4.9. Farklı V/m değerlerinde organik ve inorganik katyonlu volkanitlerin U adsorpsiyonu.....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.10. Uranyumun HDTMA-volkanitine adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi	70
4.11. Uranyumun BTEA-volkanitine adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi.....	70
4.12. Uranyumun Zn-volkanitine adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi...70	70
4.13. Uranyumun HDTMA –volkanit ve BTEA-volkanit’e adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	72
4.14. Uranyumun Zn-volkanitine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	72
4.15. Uranyumun adsorpsiyonunda optimum alım koşulları.	73
4.16. Uranyum adsorpsiyonunun standart sapma değerleri.....	74
4.17. Uranyumun HDTMA-volkanit ile adsorpsiyonunda termodinamik parametreler	75
4.18. Uranyumun BTEA-volkanit ile adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.	76
4.19. Uranyumun Zn-volkanit ile adsorpsiyonunda termodinamik parametreler	76
4.20. Değişik türde ve konsantrasyonda geri alım reaktifleri ile HDTMA - volkanitten uranyumun geri alımı	81
4.21. Farklı türde ve konsantrasyonda geri alım reaktifleri ile BTEA-volkanitten uranyumun geri alımı	82

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)ÇizelgeSayfa

- 4.22. Değişik türde ve konsantrasyonda geri alım reaktifleri ile uranyum
yükü Zn-volkanit'ten uranyumun geri alımı. 84

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angtrom
C	: Konstrasyon
C0	: Baslangıç konsantrasyonu
Ce	: Denge konsantrasyonu
Q	: Adsorplanan madde miktarı
V	: Hacim
T	: Sıcaklık
ZP	: Zeta potansiyeli
s.y.n.	: Sıfır yük noktası
i.e.p.	: İzoelektrik nokta
XRF	: X-Ray Floresansı
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
XRD	: X-Işını Kırınımı
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TGA	: Termogravimetrik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
HDTMA	: Hegzadesiltrimetil amonyum
BTEA	: Benziltrietyl amonyum
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
R ²	: Korelasyon sabiti
t	: Zaman

1. GİRİŞ

Çevre sorunlarının oldukça büyük boyutlara ulaştığı günümüzde, atıkların ortamdaki uzaklaştırılması ve geri kazanımı ile ilgili çalışmalar artmıştır. Bu alanda yapılan çalışmaların önemli bir kısmını ise içme sularından ve atık sulardan ağır metallerin giderilmesi oluşturmaktadır. Özellikle gelişmişlik kriteri sayılan nükleer endüstrinin büyümesi sonucunda meydana gelen kirlenmenin giderilmesi önem kazanmıştır.

Ağır metal ve radyonüklitlerin giderilmesinde kimyasal çöktürme, koagülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, biyosorpsiyon vb. kullanılan en etkin yöntemlerdir. Adsorpsiyon yöntemiyle metallerin arıtılmasında inorganik adsorban malzeme olarak killerin kullanılması, killerin ülkemizde bol miktarda bulunması ve ucuz olması nedeniyle dikkat çekmektedir. Ağır metaller, doğal ve atık sulardan oksit tipi mineraller ve benzeri karma adsorbanlar (kil, kırmızı çamur, uçucu kül vb.) ile adsorplanarak giderilebilir (Apak vd., 1998).

Kütahyalı ve Eral (2004), kimyasal aktivasyon ile mangal kömüründen elde edilen aktif kömür, Mellah ve ark. (2006) Merck firmasından temin edilen aktif karbon (size>2mm, 965 BET (965 m²/g) üzerine sulu çözeltilerden U(VI) adsorpsiyonunu incelemişlerdir.

Kil mineralleri izomorfik substitüsyonlarından dolayı, yapısal iskeletlerinde sürekli bir negatif yük taşırlar (Grim, 1968). Kullandığımız volkanitin Zeta potansiyeli negatif yüklü olduğundan, yük değeri açısından killere benzerlik göstermektedir. Bu maddeler yapılarındaki bu pozitif yük eksikliğini, dıştan gelen eşdeğer miktardaki inorganik katyonların sorpsiyonu ile dengelerler. Pozitif yüklü organik maddeler de aynı yolla silikat tabakalarının anyonik iskeletini nötralize etme yeteneğine sahiptir (Günhan, 2006).

Killerin adsorpsiyonunu arttırmak için gözeneklerinin açılması ve çeşitli maddelerle modifiye edilmesi işlemleri uygulanmaktadır. Özellikle asidik ve bazik çözeltilerle yıkama, inorganik katyonların etkisi ve kalsinasyonunun yanı sıra organik katyonlarla da modifiye edilerek oluşturulan organokiller ile adsorpsiyon kapasitesi arttırılmaktadır.

Organik katyonlardan uzun zincirli kuaterner amin katyonik tuzları killere yüklendiğinde, metal iyonlarının adsorpsiyonu için daha hirofobik hale gelir. Bununla birlikte, yapı hidrofilik silika yüzeyden organofilik yüzeye dönüşür. Bu tür uzun zincirli organik katyonların pozitif yükleri ile adsorban yüzeyindeki negatif yükler arasındaki elektrostatik kuvvetlerle organik katyon adsorban yüzeyine kolaylıkla modifiye olur (Barrer, 1989).

Krishna ve arkadaşları (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) ile modifiye edilen montmorillonite kil yüzeyine, ağır metallerden Cr(VI)'nın adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermine uyduğu saptanmıştır.

Bentonit ve bazaltik kil üzerine hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) ve feniltrimetilamonyum (TPMA) ile modifiye edilerek oluşturulan organo-modifiye kil üzerine fenol adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon izotermine, HDTMA modifiyeli killerde Freundlich'e ve TPMA modifiyeli killerde ise Langmuir'e uyduğu saptanmıştır (Richards et al., 2007).

Lee ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) ile organobentonit kullanılarak kurşun ve klorobenzen sorpsiyonu incelenmiştir. Bu çalışmaya göre HDTMA/Bentonit oranının artması ile klorobenzen sorpsiyonu artmış ancak kurşun adsorpsiyonu azalmıştır.

Alkali amonyum katyonlarından hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) ve feniltrimetilamonyum (PTMA) ile modifiye edilen montmorillonite yüzeyine ağır metallerden Pb(II) ve Hg(II) adsorpsiyonu çalışılmıştır (Guzman ve ark. 2006). Bazik karaktere sahip volkanik bir taş olan pumice (Konya yöresine ait morgen adında bazik bir taş) yüzeyine hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) modifiye edilip pestisit adsorpsiyonu incelenmiştir (Akbal ve ark. 2000). HDTMA modifiye edilen kil üzerine pestisit adsorpsiyonunu arttırdığı FT-IR'da spektroskopik olarak bulunmuştur.

Wingenfelder ve arkadaşları (2006) tarafında yapılan bir çalışmada, hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) ile modifiye edilen zeolit üzerine farklı konsantrasyonlarda antimonat adsorpsiyon verimi % 94, desorpsiyon verimi ise % 15 bulunmuştur. Diğer bir çalışmada (Yusof et al., 2009),

hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) ile modifiye edilen zeolit Y üzerine sulu çözeltiden arsenik(V) ve Krom(VI) adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon verimleri Cr(VI) için % 51 verimle pH 3'te ve As(V) için % 54 verimle pH 8'de elde edilmiştir.

Etilhekzadesildimetilamonyum (EHDDMA), hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) ve $Al_2(SO_4)_3$ ile modifiye edilen bazaltik lav yapısındaki doğal zeolit üzerine arsenik adsorpsiyonu incelenmiştir (Campos ve ark, 2007). Adsorpsiyon verimi $HDTMA-HSO_4 > EHDDMA > ALUM$ olarak gözlenmiştir. Diğer bir çalışmada (Dakovic et al., 2007), amonyum bileşikli organik katyonlardan oktadesildimetilbenzilamonyumklorür (ODMBA-Cl) ile aktifleştirilen doğal zeolitik tüf üzerine mikotoksin özellikte difenolik bir bileşik olan zearalenone (Mikotoksin) adsorpsiyonu yapılmıştır.

Quaternar amonyum bileşiklerinden hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) ve benzyltriethylammonium (BTEA) ile modifiye edilen bentonit kili ile ağır metal ve benzen adsorpsiyonu incelenmiştir. Her iki organokil yapısı da karşılaştırıldığında HDTMA-bentonit yapısının daha iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur (Oyanedel-Craver et al., 2007).

Jurcek ve arkadaşları (1998) tarafından yapılan bir çalışmada doğal bentonit içinde, Cs-134 ve Sr-85'un sorpsiyon ve difüzyon prosesi üzerinde çalışılmıştır. K_d (dağılım katsayıları) belirlenmiştir ve sırası ile 31.5- 34.9 mL/g bulunmuştur. Farklı pH aralıklarında sodyum bentonit üzerine, Se(IV) ve U(VI)'nin sorpsiyonu araştırmıştır. En kuvvetli sorpsiyon Se(IV) için pH 8 ve U(VI) için pH 5 olduğu gözlenmiştir (Boult et al., 1998).

Heulandit ve clinoptilolit ile zengin volkanik tüf üzerine hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) modifiye edilerek yapılan organokil yüzeyine U(VI) adsorpsiyonu incelenmiş ve adsorpsiyonda artışlar gözlenmiştir. pH 6'da zeolitik tüfün farklı sürfaktant miktarlarında çalışıldığında uranyum adsorpsiyon verimlerinin % 36.5 (2.41 mg/g)'den % 97.7 (4.66 mg/g)'a ulaştığı belirtilmiştir (Matijasevic et al., 2006).

N,N' -dimethyl- N,N' -dibuthyl malonamide (DMDBMA) ve chloromethylated polystyrene-divinyl benzene polimeri ile sentezlenen fonksiyonize yapının U(VI) ve Th(IV) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir.

Metal tutma kapasitesi 3 M HNO₃ ortamında U(VI) için 18.78 ± 1.53 mg/g ve Th (IV) için 15.74 ± 1.59 mg/g bulunmuştur (Ansari et al., 2007).

Hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) ile bentonit modifiye edilerek oluşturulan organobentonit üzerine U(VI) adsorpsiyonu ve karakterizasyonu incelenmiştir (Majdan et al., 2009).

Kula ve çevresinde bol miktarda bulunan alkali bazaltik ve poröz yapıdaki Kula volkanik curuf daha önceki çalışmalarda adsorban malzemesi olarak kullanılmıştır. Özellikle ağır metallerin adsorpsiyonunda verimli sonuçlar alınmıştır. Kaynar ve Aycan (2000), Kula volkanik kili üzerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda en uygun pH aralığı olarak 5-6 değerleri saptanmış ve % 98 verimlere ulaşılmıştır. Koçak ve Aycan (2000), Zn ile aktifleştirilen kile Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda pH aralığı 5-7 ve verim ise % 95 bulunmuştur. Hiçsönmez ve Arkadaşları (2005) tarafından aynı curufun uranyum adsorpsiyonunun incelenmesi çalışmasında ise adsorpsiyon verimi düşük bulunmuştur. Ancak kavrulmuş örneklerin adsorbsiyonunda artma görülmüştür

Bu doktora tez çalışmasında, uranyumun adsorpsiyonu için, ekonomik ve bol miktarda bulunan, alkali bazaltik yapıdaki Kula volkaniti, inorganik ve organik katyonlarla modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır. İnorganik ve organik- volkanit hazırlanarak bazı yapısal karakteristik özellikleri incelenmiş, sulu çözeltilerden uranyum giderilmesi ve ayrılmasında inorganik ve organik yüklü volkanitlerin kullanılabilirliği araştırılarak, adsorpsiyon prosesi üzerinde rol oynayan deneysel parametreler ve adsorpsiyon mekanizmaları incelenmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verilerinin adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu araştırılmış, termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Yüklü volkanitden uranyum iyonlarının geri alınabilmesi için, geri alım reaktifleri araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Uranyum ve Özellikleri (Benedik et al., 1981; Eral Ders Notları, 2007; Katz and Rabinowitch, 1951; Kirk-Othmer, 1997; Lide, 2005)

Uranyum, 1789 yılında Alman kimyacı Martin Heinrich Klaproth (1743-1817) tarafından; Avusturya'nın eyaleti olan Bohemya'daki St.Joachimstal bölgesinde bulunan demir ve çinko cevheri olarak bilinen 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 gezegeninden almıştır. 1870 yılında uranyumun yeryüzündeki en ağır element olduğu belirlenmiş, Mendeleyev tarafından hazırladığı periyodik tablonun ve aktinitler grubunun en sonuna yerleştirilmiştir.

Uranyumun atom numarası 92, atom ağırlığı 238.03 g/mol'dur. Yoğun, sert ve gümüş beyazı renğinde çelikten biraz daha yumuşak bir metal olan uranyumun erime noktası $1135^{\circ}C$, kaynama noktası $4131^{\circ}C$ ve yoğunluğu 19.045 g/cm^3 (298 K) dir.

2.1.1. Uranyumun İzotopları

Uranyumun kütlesi 117 ile 242 arasında toplam 25 tane radyoaktif izotopu bulunmaktadır. Doğal uranyum ise üç farklı izotop içermektedir. Bunlar birer α -yayınlayıcı olan promordial U^{238} , U^{235} ve U^{238} 'in bozunma ürünü olan U^{234} 'tür. Çizelge 2.1'de doğal uranyumun izotopları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Doğal Uranyumun İzotopları (Lide, 2005).

İzotop	Bolluk (%)	Yarı ömür (yıl)	α -Bozunma Enerjisi (MeV)
^{238}U	99.274	4.47×10^9	4.15
^{235}U	0.7202	7.08×10^8	4.29
^{234}U	0.0057	2.45×10^5	4.78

2.1.2. Uranyumun Doğada Bulunuşu

Uranyum doğada serbest olarak bulunmaz. 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 düşük miktarlar da bulunur. Doğada yaklaşık olarak 200'den fazla mineral, önemli miktarda ya da majör bileşen olarak uranyum içerir.

Çizelge 2.2'ye göre, uranyumun yer kabuğundaki konsantrasyonu 2-4 ppm'dir ve Cd, Ag, Hg gibi elementlerden daha 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 2.2. Uranyumun Doğada Bulunuşu (Kirk-Othmer, 1997).

Yer	Uranyum Konsantrasyonu (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 içeren fosfatlar	50-300
Uranyum içeren granitler	15-100

2.1.3. Uranyumun Kimyasal Özellikleri

Taze kesilmiş uranyum metali, dış görünüşü ile çeliğe benzeyen parlak gümüşümsü beyaz bir metaldir. Birkaç saat içinde, metal çeşitli renklere ve en sonunda siyaha dönüşür. 298 K'de uranyum metalinden oksitlerin oluşumunun entalpi ve serbest enerjileri Çizelge 2.3'de verilmektedir.

Çizelge 2.3 Uranyum Oksitlerin ΔH ve ΔG Değerleri.

Oksitler	ΔH kJ/mol	ΔG kJ/mol
UO_2	-1084	-1029
U_3O_8	-3565	-3360
UO_3	-1218	-1138

2.1.4. Uranyumun kimyasal reaktivitesi

Doğal olarak bulunan en ağır element olan uranyum, aktinit grubunun bir üyesidir. En yüksek oksidasyon basamağı +6'dır. Ayrıca +3, +4 ve +5 oksidasyon durumları da vardır. Uranyum +4 ve uranyum +6 bileşikler daha önemlidir.

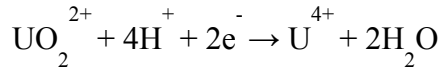
Uranyum aktif bir elementtir. Asıl gazlar dışında pratik olarak bütün elementlerle reaksiyona girer. Metalik uranyum havada bir oksidasyon filmiyle kaplanır ve bu film oda sıcaklığında kütle halindeki uranyumun daha ileri oksidasyonunu önler. Toz halindeki uranyum oda sıcaklığında kendiliğinden yanar. Kütle halindeki uranyum ise, 700°C'de U_3O_8 oluşturarak devamlı yanar. Ayrıca su ile oda sıcaklığında yavaş ve daha yüksek sıcaklıklarda hızlı reaksiyon vererek UO_2 ve UH_3 oluşur ve ısı açığa çıkar. Bunun için su soğutmalı reaktörlerde uranyum metali alüminyum, paslanmaz çelik veya zirkonyum gibi reaksiyon vermeyen bir metal ile kaplanır.

2.1.5. Uranyumun çözelti kimyası

Birçok uranyum bileşiği suda ve sulu kimyasal maddelerle 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 bileşikler ve çok az sayıda moleküler inorganik bileşiği bulunmaktadır. Sulu çözeltide uranyum +3, +4, +5 ve +6 değerliklidir. U^{+3} , U^{+4} , UO_2^{+} ve UO_2^{+2} basit iyonları şeklindedir. Üç değerlikli

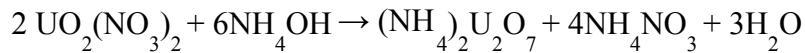
U^{+3} iyonu suyu hidrojene indirger. Böylece kararlı trivalent uranyum bileşiklerinin sulu çözetileri hazırlanamaz. Tetravalent uranyum bileşikleri Zr veya Th'un +4 değerlikli bileşiklerine benzer. Yalnızca, bazı uranyum bileşikleri hegzavalent hale oksitlenebilir. Pentavalent uranyum bileşikleri kolay ve orantısız olarak bozunduğu için önemi azdır. Hekzavalent uranyumun özellikleri genel olarak, hegzavalent Molibden veya tungsten bileşiklerine benzer. Sulu çözeltide hegzavalent uranyum, uranil iyonlarını oluşturur. Sulu çözeltide +6 değerlikli uranyum, floresans özellik gösteren sarı renkli uranil iyonları komplekslerini oluşturur. Spektroskopik ve kristalografik veriler uranil iyonunun lineer olduğunu gösterir.

Uranyum çözelti kimyasında yalnızca U^{+4} (uranous) ve UO_2^{+2} (Uranil) iyonları önemlidir. Dört değerlikli uranyum tuzlarının çözeltileri uranil bileşiklerinin indirgenmesiyle hazırlanır.



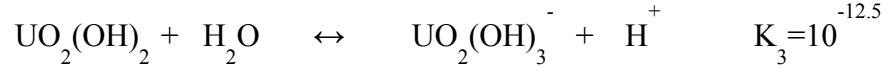
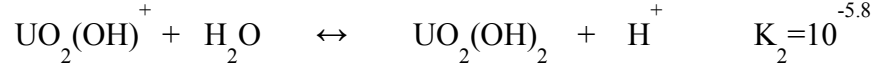
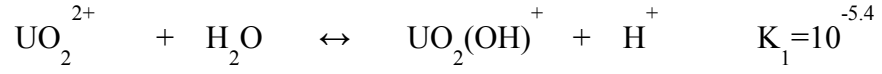
Uranil tuzlarının çözeltileri, UO_3 'in uygun bir asitte çözülmesiyle hazırlanabilir. Uranil iyonunun nitrat, sülfat, asetat, florür, klorür, bromür ve iyodür kompleks tuzları çok çözünürdür. Uranil nitrat, uranyum metalinin ya da oksitlerinin nitrik asitle çözünmesiyle hazırlanabilir. Sarı uranil nitrat hegzahidrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ olarak çözeltiden kristallenir.

Uranil nitrat çözeltisindeki uranyum, hidrojen peroksit ilavesiyle saflaştırılabilir. Böylece açık sarı uranil peroksit $UO_2(O_2) \cdot 2H_2O$ çöker. Uranil nitrat çözeltisine sodyum hidroksit ilavesiyle sodyum diuranat ($Na_2U_2O_7$), amonyum hidroksit ilavesi ile de amonyum diuranat çöker.

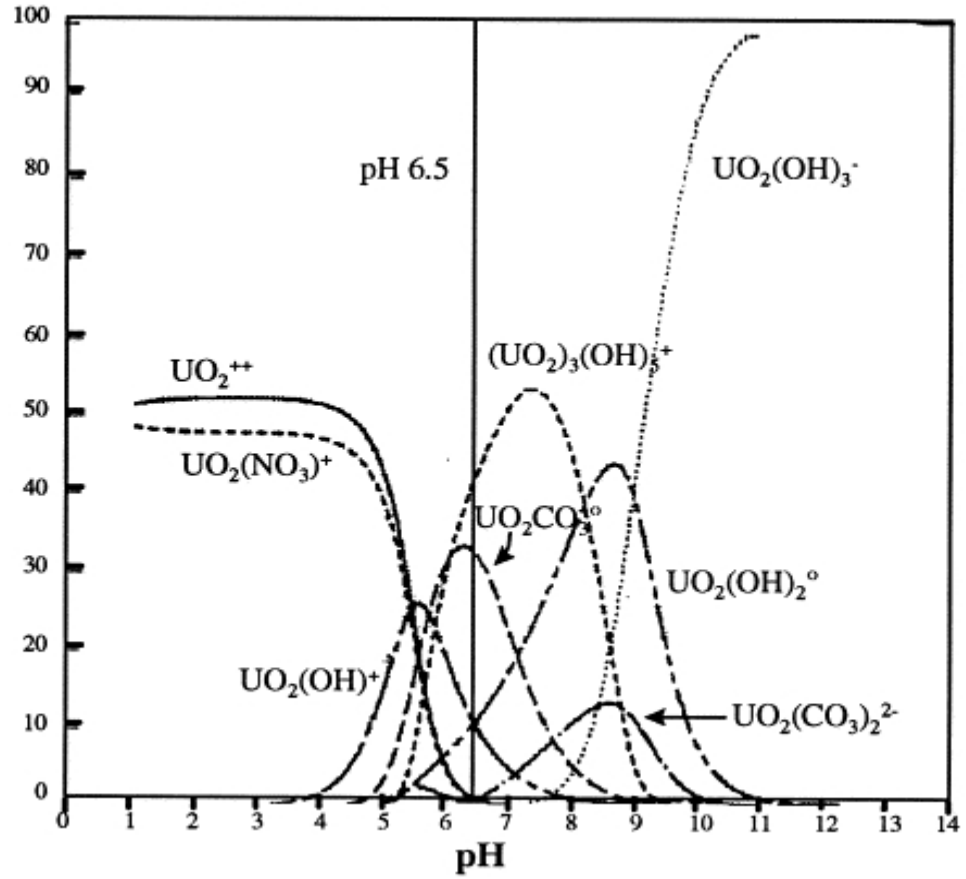


Uranil iyonu birçok anyonla kompleks oluşturur. UO_2^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerdeki davranışları kompleks bir olaydır. UO_2^{2+} iyonları, farklı kompozisyonlardaki iyonlar olarak bulunabilirler ya da farklı aktivite dereceleri

gösterebilirler. Hidrolize UO_2^{2+} iyon türlerinin yüzdeleri şu dengelerden hesaplanabilir ve karşılık gelen hidroliz sabitleri şöyledir:



UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ve $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ türlerinin farklı fonksiyona bağlı kimyasal dağılımları ve Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. pH'nin bir fonksiyonu olarak sulu çözeltide hidrolize UO_2^{2+} türlerinin yüzdesel dağılımı (Piron et al., 1997)

Şekil 2.1'den de açıkça görülüyor ki, pH 1-4 aralığında baskın tür UO_2^{2+} ve $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$ dır. pH 4'te UO_2^{2+} iyonları %52 ve $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$ iyonları %46

oranında bulunur. $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ yüzdesi pH 4'te çok düşük iken ve pH 5 civarında maksimum değeri ulaşır pH<10'da $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ baskın türdür (Piron et al., 1997).

pH 1-4 arasında H_3O^+ ve UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda bir yarışma söz konusudur. Sulu çözeltinin pH'ı 1'den 4'e artarken H_3O^+ iyonlarının adsorpsiyonu azalır, UO_2^{2+} iyonlarınınki artar. pH 4'ün 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 iyonları 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.

2.2. Volkanitler : (Doyuran, 1980; Helvacı, 2001; Yiğitbaşoğlu, 2000)

Magmanın, yerkabuğunun zayıf kısımlarından sızarak yeryüzüne doğru yükselmesine ve faaliyet göstermesine *volkanizma* denir. Magma ile dolu olan yer altı çatlaklarına *dayk* denir ve buradan magma yeryüzüne ulaşır ve püskürmeye başlar. Püskürmenin meydana geldiği dağlara *volkanik dağ* adı verilir.

Zaman zaman püskürmekte olan yanardağlara aktif yanardağ, faaliyeti durmuş olanlara *sönmüş volkan* adı verilir. Volkanların ağzına *krater* denir. Sönmüş volkanlarda kraterler yağmurlar nedeniyle suyla dolar bunlara da krater gölü denir. Yüzeysel volkanizma sırasında gaz patlaması sonucu oluşan çukurluklara *maar* denir. Volkanlar püskürdüğü zaman dışarı fırlayan akışkanlara *lav*, katı parçacıklara ise *tüv* adı verilir. Püskürmenin sonucunda yeryüzüne çıkan magmanın donmasıyla *bazalt taşı* meydana gelir. Volkanik sahalar mineralce zengin olduklarından tarıma elverişlidirler.

Günümüzden 61000 yıl önce başlayan volkanik etkinlik, aralıklarla 22000 yıl öncesine kadar devam etmiştir. Bu dönemde andezitik lavlar ve piroklastik materyal (tefra) çıkışı olmuştur. İkinci volkanik evre günümüzden yaklaşık 22000 yıl önce başlamıştır ve daha güçlü patlamalarla bazaltik, andezitik ve dazitik karakterde lav akıntıları oluşmuştur. Üçüncü evre yaklaşık 15000 yıl öncesinde başlamış ve günümüzden 5000 yıl öncesine kadar devam etmiştir. Bu evrenin başlıca volkanik ürünleri bazaltik lav akıntıları ve volkan cürufudur. Dördüncü ve son evre 2500 yıldan beri sürmektedir (Yiğitbaşoğlu, 2000).

Piroklastik materyal olan gözenekli volkanit bazalt tüfleri ise çok az sütunsal özellik göstermesine karşılık magmanın hızlı soğuması ile bünyesindeki gazların ayrılması sonucu bol miktarda gaz boşluğu içeren, bloklu bir yapı hakimdir. Gaz boşluğu çok fazla ve boyutları 1-15 mm arasında olup boşluklar birbirleri ile bağlantılıdır. Bazı kayaç örnekleri çok ince, mikron düzeyinde veya farklı büyüklükte boşluklu ve pumice stone, bims stone ve sünger taşı olarak da bilinmektedir. Sertliği 5-6 (Mohs skalasına göre), yoğunluğu yaklaşık 10 g/cm³ den küçük olan bir volkanik kayadır. Volkandan çıkan lavlarda ölçülen sıcaklık aralığı 1000-1200 °C'dir. Sıcaklık arttıkça baziklik yükselmektedir (Çizelge 2.4). Gözenekli bazaltlar fiziksel ve kimyasal etkilere karşı iyi bir dayanım göstermektedir (TSE, 6918., 1989).

Çizelge 2.4. Magmanın fiziksel davranışını etkileyen temel özellikler (Helvacı, 2001).

Bileşim		Sıcaklık	Yoğunluk	Viskozite
Sınıflama	SiO₂	Yapılan ölçümlere göre asitlik arttıkça sıcaklık azalmaktadır.	Bileşim sıcaklık Magma karışımı ile ilişkilidir.	SiO ₂ içeriği ve viskozite doğru orantılıdır.
Silisik veya asidik	>%63			Viskoziteyi kontrol eden faktörler
Ortaç	%52- %63	Güncel volkanlardan çıkan lavlarda ölçülen sıcaklıklar:		Basınç
Bazik	%45 -%52	Riyolit: 700-900 °C		Sıcaklık
Ultrabazik	<%45	Dasit: 800-1100 °C		Uçucu içeriği
		Andasit: 950-1200 °C		Kimyasal bileşimi
		Bazalt:1000-1200 °C		Kristal içeriği
				Gaz boşluğu miktarı

Türkiye'deki volkanik bölgeler;

Doğu Anadolu Bölgesi ; Ağrı, Tendürek, Süphan, Nemrut.

İç Anadolu Bölgesi ; Erciyes, Hasan dağı, Melendiz dağı, Karadağ,

Akdeniz Bölgesi ; Hassa Yöresi (Hatay) ve Ceyhan (Adana) çevresidir

Güney D. Anadolu Bölgesi ; Karacadağ

Ege Bölgesi ; Kula volkanları

Karadeniz Bölgesi ; Köroğlu Dağları (Hem volkanik, hem de kıvrım dağdır)

2.2.1. Kula volkanitleri hakkında genel bilgi (Bunbury, 1996; Can, 1966;

Ercan ve ark., 1979; Taşkın, 1974; Washington, 1894)

Kula volkanitleri en genç volkanizma olup tamamen bazaltik lav akıntılarından oluşurlar. Özellikle, Kula (Manisa) ilçe merkezi çevresinde geniş bir alanda yayılmıştır. İlk çalışmalar Washington (1894 ve 1900), tarafından yapılmış ve hornblend minerali ile karakterize edilen Kula bazaltlarına "Kulaite" adı verilmiştir ve uluslararası literatüre Kula bu tanımlama ile girmiştir. Volkanların oluşturduğu Kula bazaltik lavlarının hacmi yaklaşık 2.3 km³ olarak tesbit edilmiştir (Bunbury, 1996).

Kula ilçe merkezinden batıya doğru Demirköprü baraj gölüne kadar olan 30-35 km uzunlukta ve 10-15 km genişlikte bir alanda volkan konileri, aktüel volkan görünümündedirler. Son derece ilginç olan bu volkanizma Türkiye'nin kuvaterner yaşlı genç volkanizmasının ender olarak görüldüğü alanlardan

birisidir. 2000 yıl kadar önce bu yöreyi dolaşan ünlü Yunanlı tarihçi Strabon, Kula bölgesine “Katakekaumene” (Yanık ülke) adını vermiş ve daha sonra pek çok sayıda araştırmacı bu bölgeyi ziyaret etmiştir.

Kula ilçesi merkezinden başlayarak Demirköprü barajının batısına kadar uzanan bu volkanik alan, çoğu 600-700 m yükseklikte bir yayla üzerine yerleşmiştir. Bu yayla kuzeyde Gediz nehri ve güneyde ise Alaşehir-Salihli grabeni'nin kuzey kısmı ile sınırlıdır. Bu alanda volkan konileri irili ufaklı bir şekilde dizilmektedirler. Bölgede kırkbeşten fazla volkan konisi saptanmış olup konilerin bir kısmı iyice aşınmışlardır. Volkan konilerinde sık aralı lav püskürmeleri olmuş ve bazı bacalar kapanmış olup konilerin çoğunluğu çöküp kırılmışlardır. Volkan konileri, yaşları ve aşınma dereceleri bakımından farklılıklar gösterirler. Bu bazaltik tefra (piroklastikler) konilerinin en yeni evreye ilişkin olanları aktüel koni görünümünde olup, en eski evreye ilişkin olanları ise çoğu ayrılmış ve kraterleri belirsizleşmiştir. Özellikle yaşlı konilerde, kraterler daha iri olup, daha genç konilerde kraterler nispeten daha küçüktür. Konileri lav, lapilli, sünger taşı ve çeşitli irilikte volkan bombaları gibi piroklastikler oluşturmaktadır.

Kuvaterner yaşlı Kula volkanitleri manto kökenli ve Rifli türü karakterize ederler. Bu taşlar alkali bazaltik lavlarla temsil edilmekte olup yapılan radyometrik yaş tayininde 1.7 milyon–25000 yıl arasında değerler elde edilmiştir.

Bu yöre ile ilgili bazı çalışmalar;

- Erinç (1970); Kula volkanitlerinde jeomorfolojik araştırmalar yapmış, volkan konilerinin yaş, yapı ve aşınma dereceleri bakımından birbirinden farklı gruplar meydana getirdiklerini, eski kraterlerde çapların büyük, yeni kraterlerde daha küçük olduğunu, volkan konilerinin yapısının piroklastik olup lapilli, sünger taşı, volkan bombası gibi unsurlardan meydana geldiklerini, tüm sahada 68 adet koni bulunduğunu saptamıştır. Araştırmacı son evre lavların yaklaşık 10000 yıl önce oluştuklarını da öne sürmüştür.
- Çelik (1972); Kula çevresindeki bazaltik cürüfları inceleyerek bunların ekonomik olduğunu ve çimento sanayinde, tuğla ve kiremit imalinde duvar arası dolgu maddesi olarak kullanılabileceğini ve sadece Demirköprü barajı yakınlarında 30 000 ton rezerv olduğunu öne sürmüştür. Tekkaya (1976),

aynı bölgede bazaltik litik tüfler üzerinde ilk insanlara ait ayak izleri bulunmuştur. İzlerin 12.000 yıl yaşlı olduğunu ileri sürmekte olup, ayak izlerinin dünyada dördüncü buluntu olması yönünden çok ilginç olduğunu öne sürmüştür.

- Ercan (1979); Batı Anadolu, Trakya ve Ege adalarındaki Senozoik volkanizmasını incelemiş ve Kula volkanitlerinde yaptığı petrokimyasal çalışmalar sonucu bunların alkali olivin bazalt olduklarını, bir kısmının sadik alkali, bir kısmının da Potassik alkali lavlar olduklarını ve sadik olanların alkali bazalt, Hawaiiit ve Mujeorit; potassik olanlarında traki bazalt olarak adlandırılması gerektiğini öne sürmüştür.
- Borsi vd. (1972); Batı Anadolu'daki genç volkanitler de jeokronolojik ve petrografik çalışmalar yapmış Kula bölgesindeki en yaşlı volkanizmanın 1.1 milyon yıl yaşta olduklarını saptayarak, lavların Nefelinli Havvaiit ve nefelinli trakiandezit olarak adlanabilecekleri öne sürmüştür.

2.2.2. Kula volkanitleri'nin çeşitleri (Ercan ve ark. 1980; Günay ve ark., 1983)

Kula volkanitleri üzerinde yapılan çalışmalar sonucu bu volkanitlerin 3 ayrı evrede etkin oldukları saptanmıştır. Bunların adları aşağıda verilmektedir. Ancak Petrografik açıdan her üç evrenin lavları da bir farklılık göstermezler. Sahadaki jeomorfolojik özellikleri farklı olup, bu özelliklerle birbirlerinden ayrılmıştır.

Burgaz volkanitleri

Kula volkanitlerinin oluşmasında etken olan ilk evre volkanizma faaliyeti ürünleri olup lavların 1.1 milyon yıl önce oluştukları kabul edilir. Birinci evre bazalt lav ve cüruf yayımları ile ikinci devre volkan kayaları arasında aşınma dönemi yaşanmış ve yöre röliyepli bir yapı kazanmıştır. Demirköprü baraj gölü yakınlarında Akçaköy-Ocaklar köyleri arasında bir bazalt platosu vardır. Koni ve krater yeri aşınmadan dolayı saptanamamıştır. Tamamen 20-30 m kalınlıkta bir lav akıntısı şeklinde olup bazı özellikleri ile 2. evreye bazaltik lavlarına da benzerlik göstermektedir.

Lav akıntıları yer yer t f ve aglomeralar ile bir arada görülür. Bazalt c r fları ve aglomeralarda tane büyüklüğü farklıdır ve katman halindedir. Lav sıcaklığı ile pi mi  kesimlerde 2-3 m kalınlıkta bir kızıl pi me zonuna rastlanmaktadır. Lavların morfolojik g r n   leri plato şeklindedir. Burgaz volkanitleri yoğunluklarının ağır olması, kalınlıklarının düşük o u u, bazalt c r fu y  ınları belirli sınırlar ile muhafaza edemeyi i nedenleri ile konu amacına cevap verecek nitelikte kabul edilmemiş ve numune alımına uygun bulunmamıştır.

Elek tepe volkaniti

Kula volkanitlerinin ikinci evresinde o u mu  lavlardan ve piroklastiklerden meydana gelmiştir. Birinci ve ikinci evre arasında oldukça fazla miktarda tersiyer   keltleri a ındı ından r liyefte bir alçalma olmuş ve ikinci evre lavları daha alçak düzeylerde o u mu lardır. Olasılıkla 200-300 bin yıllık kabul edilir. Elek tepe volkanitlerini o u turan volkan konileri ve kraterler daha az a ınmı  ve daha iyi korunmu lardır, ilk ve son volkanizma ürünlerinden farklı olarak BASE-SURGE varlığını bu evre volkanitleri içermektedir. Base Surge; yoğunluk akıntıları, sı  patlamalar buhar er psiyonlarının buhar- sıvı- katı ürünlerinin t rb len karışımı olarak o u urlar. Elek tepe volkanitleri 20 km boyunda bir alanda yayılmı lardır. Lav akıntıları ve bazalt c r fu yayılmaları büyük kütleler olarak göze çarpar. Elek tepe mevkiindeki ikiz kriterden çıkan lavlar çok geniş bir alanda yayılmış olup her yöndeki yayılma Derek y ne, Gediz nehrine, Kula vadisine kadar ulaşmıştır.

Divlittepe volkanitleri

Kula volkanitlerinin 3. ve en son evresini o u turan Divlittepe volkanitlerine ilişkin volkan konileri, kraterler ve lav akıntıları tamamen aktüel görünümündedir. Vadi içerisinde yaklaşık 60 km²'lik alanı kaplayan bu volkanitler üzerinde yürümek çok güçtür. Koyu siyah renk hakimdir. Lavların yüzeyinde o u an gaz kaybı çok çabuk olmuş olmalıdır. Gaz boşlukları ve kabartılarını (Hornitos)  e itli boyutlarda bazen de lav tünellerini i lerinde bulundururlar. Son derece akıcı bazaltlardan o u mu lardır. Bu nedenle çok uzun mesafeler kat etmişler.

Bölgenin en batısında Demirköprü baraj gölünün batı yakasında Çakallar mevkiinde Divlit tepe ve Küçük Divlit tepe adlı iki kraterden çıkan lavlar ilk üç bölgeden çıkan lavlardan daha az bir yer kaplar. Bu bölgede lav akıntılarının yüzeylerindeki kabartılar, bugün baraj gölünün yüzünde küçük adacıklar oluşturmaktadır. Her bir kraterden, başlangıçta piroklastikler püskürtülmüş ve volkanizma suskunluk evresine girmiştir. Bu esnada, piroklastikler yağın yağmurla çevredeki gyansların kırıntıları ile karışıp "lahar"lar şeklinde etkin olmuşlar ve rastlantı sonucu bu çamurlar katılmış olarak bulunmuştur.

2.2.3. Kula volkanitinin kullanım alanları

Manisa ili sınırları içerisinde oldukça geniş yaygınlığa ve büyük rezerve sahip olan tamamen bazalt cürufu yığınları, dış görünüşü ile yanmış taş kömürü atığına benzemektedir. Gevrek görünüşe sahip olan cüruflar irili ufaklı parçalardan ibarettir. Bazalt cürufları sert fiziksel özellik gösterirler. Tuğla fabrikaları tarafından ufak parçalara getirildikten sonra kompres makineleri ile kalıplandığı bilinmektedir. Zayıf darbeler ile parçalara ayrılan cüruf briket, toprak yol, bataklık kurutucu, stabilize, çimento imali gibi işlerde kullanıldığını aydınlatan yöre ocaklarını halen muhafaza edilmektedir. Malzemeler büyük bir rezerve sahip olup ulaşım ve her mevsim işletme şartlarına müsaittir. Açık ve dozer işletmeciliğine uygundur.

İnşaat sektörü açısından değerlendirilmesi amacıyla Gökçeören köyü ile Kenger köyü arasında yol kenarında yer alan Uşak paftasındaki Koca Tepe mevkiindeki büyük ocaktan numuneler alınmıştır. Sonuçta bu malzemenin hafif yapı malzemesi olarak kullanılması olumlu sonuçlar verdiği ve teknolojik açıdan analizlendiğinde inşaat sektöründe tüketim hammaddesi olarak kullanılmasının uygun olduğu belirtilmiştir. Yapı malzemesi olarak kullanılması için şu sonuçlar çıkarılmıştır.

* Hafif yapı malzemesi imalinde hafif "agrega" olarak kullanılmaya elverişlidir.

* Puzolanik aktivite deneyi sonucunda, eğilme ve baskı dayanım değerleri standart değerlerden düşük olduğundan numune porland çimentosu katkı maddesi olarak kullanılmaya elverişli değildir.

* Bazalt cürufu numuneleri ile beton yapım çalışması deneylerinde; normal beton fazla dayanım isteyen durumlarda, özellikle yük taşıyan yapı elemanlarında kullanılan önemli bir yapı malzemesi olabilir, buna karşılık ağırdır. Hafif betonlar belli bir dayanım için yoğunluğunun az olması istenilen durumlarda tercih edilen malzemelerdir.

2.3. Adsorpsiyon (Awwa, 1999; Clark, 1989; Ho, 1994; Gregg, 1982; Kumar, 2004; Ng, 2003; Pekin, 1985; Sarıkaya, 1993, 2004; Satterfield, 1980; Tunay, 1996; Weber, 1972; Wu, 2006)

Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A. Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Saussure yapmış, adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür.

Gaz, buhar ya da sıvı fazından veya herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon adı verilmektedir. Adsorpsiyon genel olarak iki faz arasındaki ara yüzeyde bir gaz veya çözünenin birikimi, bir başka deyişle de ara yüzeyde derişim değişmesidir. Adsorbanın yüzeyinde derişimin artması “pozitif adsorpsiyon”, azalışı ise “negatif adsorpsiyon” olarak bilinir. Yüzeyde derişimi artan cisme (gaz veya çözünen madde) “adsorplanmış madde”, bunları adsorplayan katı veya sıvıya da “adsorban” (adsorplayıcı) denir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise “adsorpsiyon sistemi” adı verilir.

En iyi adsorplayıcıların yapısı deniz süngerini andıran geniş gözenekli yüzeye sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan adsorplayıcılara örnek olarak salisilik asit, magnezyum silikat, alümina, silikajeller, aktif kömür, MgO, kaolin, bentonit, kil minerallerini, zeolitleri ve çeşitli metal filizleri verebilir. Moleküler elekler (sentetik zeolitler), bazı özel seramikler ise adsorplama gücü yüksek olan sentetik adsorplayıcılardır. Aranılan özellikler;

- Ucuz ve bol miktarda olmalı,
- Rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilirmeli,

- Fiziksel sağlamlığı olmalı,
- Kimyasal reaksiyonlara girmemeli,
- Kapasitesi yüksek olmalı,
- Bir karışımdan belirli bir veya birkaç maddenin ayrılması isteniyorsa bu maddelere karşı seçicilik özelliği göstermelidir.

Kirletici maddelerin, çözeltiden granül aktif karbon gibi gözenekli absorbanlar tarafından adsorpsiyonunda birbirini izleyen dört aşama önem taşımaktadır. İlk aşamada kirletici, çözeltiden absorban molekülünü çevreleyen su tabakası sınırına; ikinci aşamada ise, çözelti içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınır. Bu olaya film difüzyonu denir. Üçüncü aşamada kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak, absorban yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro porlarındaki) bağlanma noktalarına bağlanır. Oluşan bu olaya ise gözenek difüzyonu denir. Dördüncü aşamada ise, gözenek ve kapiler yüzeylerinde bağlanma meydana gelmektedir. Eğer adsorpsiyon hızı arttırılmak istenirse, kirletici maddenin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılarak absorban-çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenerek difüzyon ile taşınımı hızlandırılmış olunur. Ancak karıştırma işlemi, absorbanın gözeneklerindeki difüzyonu hızlandırmamaktadır.

Adsorpsiyon olayı ile absorpsiyon olayını karıştırmamak gerekir. Adsorpsiyon olayında adsorplanan madde absorban maddenin içine doğru yayılır. Her iki olay birlikte oluşuyorsa bu kez sorpsiyon olayından söz edilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorsiyon entropisi ΔS değeride daima eksi işaretlidir

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

Eşitliği uyarınca adsorpsiyon entalpisi ΔH daima eksi işaretlidir yani ekzotermiktir.

Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır. Adsorpsiyon ısısının

ekzotermik yani ısı salan tepkime olmasından dolayı adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır. Bunun sonucu sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarını önemli ölçüde azaltır.

Adsorpsiyonda, adsorplanan miktar adsorplananın temas ettiği yüzeyle orantılı olduğundan adsorplayıcının geniş bir temas yüzeyine sahip olması gerekir.

2.3.1. Adsorpsiyonun tipleri

Çözünmüş maddenin çözünürlük derecesi, iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde çözücü sistemini ne kadar çok severse yani ne kadar hidrofilik ise, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edilebilir. Bunun karşıtı olarak hidrofobik suyu sevmeyen bir madde sulu çözeltiden o kadar iyi adsorbe edilebilecektir. Adsorpsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten yola çıkarak adsorpsiyon tiplerine varılır. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbana doğru elektriksel çekimi, Van der waals çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlar sırasıyla, fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonudur.

Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Walls kuvvetlerinden dolayı oluşacağından, uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Fiziksel adsorpsiyona çoğunlukla adsorplanan maddenin çok tabakalı bir yapı oluşturması durumunda rastlanır. Adsorplanan madde katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır; yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorban yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez. Bununla birlikte, adsorplanan madde adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Adsorplanan moleküller, adsorban yüzeyinde spesifik bir bölgeye bağlı kalmayıp, ara yüzeyler arasında serbestçe hareket etmektedirler. Adsorpsiyon dengesi hızlı ve geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon enerjisi – 40 kJ/mol'den küçüktür.

Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorblanan arasında kimyasal bağlanma olur. Bu genellikle kovalent bağdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi bir kimyasal reaksiyonun mertebesinde olup entalpisi 200 kJ/mol civarındadır. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon, aktif adsorpsiyon) spesifik olup, fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle yüzey molekülleri arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyonun hızı sıcaklıkla artar.

Birçok adsorpsiyon hallerinde bu iki tip adsorpsiyon birlikte olur. Bazı sistemler düşük sıcaklıkta fiziksel, yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon gösterirler.

Değişim adsorpsiyonu

Adsorplanan madde ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan madde ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur

Biyolojik Adsorpsiyon

Biyosorpsiyon terimi, aerobik veya anaerobik metabolizma yoluyla oksidasyondan ziyade esasen hücre duvarında gerçekleşen, metabolizmadan bağımsız belirli sayıda prosesi (fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi, kompleksleşme ve mikro çökeltme) ifade eder. Biyosorpsiyonun başlıca tercih sebepleri arasında yüksek selektivite ve verim, uygun fiyat ve iyi giderme verimi sayılabilir. Biyosorpsiyon genellikle atık sulardan ağır metal arıtımında kullanılmasına rağmen kirlenmiş doğal sular ve endüstriyel atıklardan organiklerin giderimi konusunda da gelecek vadeden bir teknolojidir. Hem canlı hem de ölü organizmaların biyosorptif proseslerde

kullanılabileceğine ilişkin yürütülen çalışmalardan birçok araştırmacı bahsetmiştir.

2.3.2 Adsorpsiyona etki eden etmenler:

pH:

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonunu etkilemekte ve pH'ta iyonlaşma derecesini kontrol etmese bile adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler.

Sıcaklığın etkisi

Sıcaklık etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarını artırır. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanan türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorplanan maddenin partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlıdır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir.

Adsorplanan maddenin çözünürlüğü

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorplanan maddenin çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında Lundelius kuralı olarak bilinen ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorblanan-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Ayrıca, hidrofobik grupların

(-CH₂-) moleküle bağlanması ile adsorblananın su içerisindeki çözünürlüğü azalmakta ve çözünmüş maddenin adsorbanın gözenekleri içerisine adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Fakat çözünürlük azalsa bile molekül büyüklüğünün artması ile bazı moleküller gözenek boyutundan büyük olduklarında adsorpsiyon kapasitesi de azalmaktadır. Organik bileşiklerin zincir uzunluğunun artması bileşiğin karbon atomları sayısını arttırdığı için çözünürlüğünü azaltacak ve adsorpsiyonu olumlu yönde etkileyecektir. Bu kural da, Traube kuralı olarak bilinmektedir.

Adsorplanan maddenin moleküler büyüklüğü

Adsorpsiyon oranı özellikle adsorpsiyon hız sınırlayıcı adımı hücre içi taşınım olduğu durumlarda adsorplanan maddenin molekül boyutundan etkilenmektedir. Adsorblanan molekül büyüklüğünün artması, gözeneklerin içine difüzyonunu azaltmakta ve büyük moleküllü maddeler, küçük moleküllü maddelere göre daha uzun sürede adsorbe olmaktadır. Bu genelleme yalnızca belli bir kimyasal sınıf için ya da molekül serisi için geçerlidir. Farklı bir kimyasal sınıfta bulunan daha büyük moleküller küçük moleküllere göre daha hızlı adsorplanabilmektedir.

Adsorbanın yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu yüzden daha fazla gözenek hacmine sahip ve daha fazla tanecikli yapıda katı adsorbanların kullanımı adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Gözenekleri olmayan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi partikül çapı ile ters orantılı olarak değişmekte fakat çok gözenekli bir yapıda olan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi partikül çapından bağımsız olarak değişmektedir. Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbanın birim yüzey ağırlığı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbanın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarda artmaktadır.

2.3.3. Adsorbanlarda modifikasyon işlemleri

Adsorbanlarda bazı fiziksel veya kimyasal işlemler uygulanarak yada yüzeyine farklı türler bağlanarak adsorban yüzey yapısının değiştirilmesi işlemlerine modifikasyon denir. Bu işlem ile adsorpsiyon arttırılabilir veya azaltılabilir.

Kalsinasyon işlemleri

Genellikle adsorban sıcaklığı ile yüzey alanı değişir. Yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemlerinde yapı bozulduğu için bazı maddelerde yüzey alanlarında azalma ve dolayısıyla adsorpsiyonda oranında düşme gözlenebilir.

Asit veya baz çözeltileriyle yıkama

Adsorban yüzeyindeki gözeneklerde bulunan bazı maddelerin asit ve bazlarla yıkanarak yüzeyden ayrılması ile yeni uçların ve boşluklar meydana gelmektedir. Böylece yüzey alanında ve adsorpsiyon kapasitesinde değişme olmaktadır.

İyon etkisi

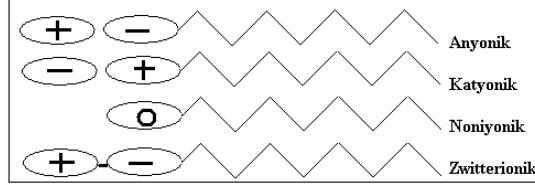
Adsorban yüzeyindeki iyon yapıları çok önemlidir. Adsorban yapısındaki iyon türü miktarlarının artırılması ile adsorbe olacak iyon türlerinin yapıları arasındaki çekim etkileri adsorpsiyon verimini arttırmaktadır.

Yüzeyinde negatif yük taşıyan yapılar ve nötral bileşiklerin adsorpsiyonu konusunda yapılan çalışmalardan önemli sonuçlar çıkarılmıştır. Anyonik bileşikler, doğal olarak negatif yüklü kil yüzeyleri tarafından itilerek, çok az adsorplanırlar veya hiç adsorplanmazlar (Jasmund and Lagaly, 1993). Ancak bu yüzeyler katyonlar için iyi bir adsorplanma yerleridir.

Kimyasal maddelerle muamele etme

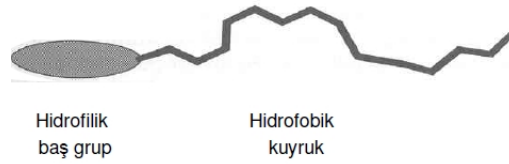
Killer, yüksek yüzey alanlarından dolayı iyi adsorplama özelliği gösterirler (Akçay ve Yurdakoç, 2000). Ancak killerin hidrofilik karakterli olmalarından dolayı, suda fazla çözünen polar ya da katyonik haldeki organik maddeler hariç, organik moleküllere karşı gösterdikleri sorpsiyon kapasiteleri çok düşüktür (Barrer, 1989).

Katyonik organik maddeler amonyum kationunun tetra alkil türevleri olup yüzey aktif madde sınıfındadır. Genel olarak yüzey aktif maddeler polar baş gruplarına göre katyonik, anyonik, zwitterionik ve noniyonik olarak gruplandırılırlar (Şekil 2.2) (Malmsten, 2002).



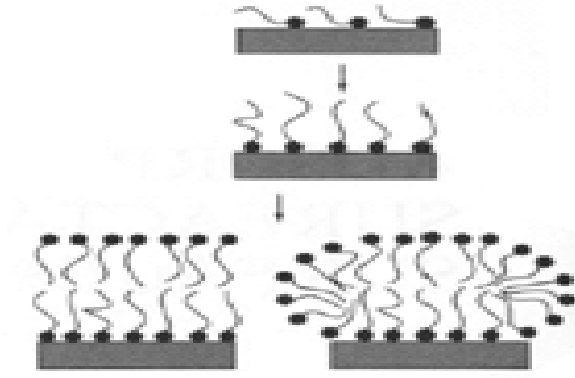
Şekil 2.2 Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması (Malmsten, 2002)

Yüzey aktif maddeler, yapı olarak suyu seven *hidrofilik baş* ve suyu sevmeyen *hidrofobik kuyruk* kısmından oluşur (Şekil 2.3). Katyonik yüzey aktif maddeler pozitif yüklü baş grup içeren moleküllerdir. Bunlar genellikle uzun zincirli amin veya uzun zincirli amonyum tuzu yapısında, kuaterner amonyum kationlarıdır.



Şekil 2.3. Yüzey aktif maddenin yapısı (Holmberg, 2003)

Tutunma esnasında pozitif yüklü azotun kil yüzeyine doğru yönlendiği düşünülürse aynı zamanda kilin yüzeyi hidrofobik hale gelmiş olacaktır. Ayrıca hidrofobik kısımların yüzeyde birbirleriyle etkileşimleri sonucunda ikinci bir organik katyon tabakasının pozitif azot uçları çözelti fazına doğru yönelenerek şekildeki gibi pozitif bir yüzey olarak stern tabakası oluşturmaktadır (İzol, 2006).



Şekil 2.4. Organik katyonların yüzeye bağlanması (Holmberg et al., 2003)

Asidik koşullarda tabakalı örgü minerallerinin köşeleri, protonlanma ile pozitif yükler kazanabilir. Bu merkezler, anyonlar için sorpsiyon yerleri olabilir. Değişme pozisyonlarını işgal eden büyük değerlikli katyonlar ve bu katyonlara bağlanmış su molekülleri, organik anyon ile kil yüzeyi arasında bir köprü vazifesi oluşturabilir.

Organik katyonlar killerin tabakaları arasında bulunan değişebilir inorganik katyonlarla yerdeğiştirerek, kil ile kompleks oluştururlar (Hendrics, 1941; Socias-Viciano, 1998).

Organik katyon konsantrasyonu arttığında, hidrokarbon zincirler aralarında Van der Waals kuvvetleriyle ikinci tabakayı oluşturur. Konsantrasyon miktarı daha da arttığında hidrokarbon zincirlerin etkileşimi daha etkin hale gelerek misellerin oluşumu gerçekleşir. Bu konsantrasyon aynı zamanda organik katyonların kritik misel konsantrasyonudur.

2.3.4 Adsorpsiyon izotermi ve denklemleri

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için bir çok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir absorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğası ve dengesinin anlaşılmasıdır.

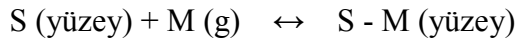
Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdős tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izotermiler Langmuir ve Freundlich denklemleridir.

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir Denklemi denir.

Langmuir izotermine göre materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir, adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur, tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip kabul edilir, adsorpsiyonda yüzeyin monomoleküler tabaka ile kaplandığı kabul edilir.

Adsorpsiyon hızı çıplak yüzey kesri $(1-\theta)$ ve bu yüzeye çarpan moleküllerin bulunduğu gazın basıncı ile doğru orantılıdır. Bir başka deyişle, çıplak yüzeye çarpan moleküllerin E_a aktivasyon enerjisi ya da daha fazlasına sahip olanlardan yüzeyde tutunabilenlerin sayısı adsorpsiyon hızını vermektedir. Desorpsiyon hızı ise örtülü yüzey kesri (θ) ile doğru orantılıdır. Birinci dereceden bir kimyasal tepkime gibi ilerleyen desorpsiyon sırasında yüzeyde titreşen adsorplanan adsorplayıcı bağlarının E_d aktivasyon enerjisi ya da daha fazlasına sahip olanlardan kopabilenlerin sayısı desorpsiyon hızını vermektedir.



Denge konumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit olduğundan

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_a c (1-\theta) \qquad \text{Desorpsiyon hızı} = k_d \theta$$

$$k_a c (1-\theta) = k_d \theta$$

$$\theta/(1-\theta) = (k_a/k_d)c \qquad \theta/(1-\theta) = k c \qquad (k_a/k_d)=k$$

$$\theta = kc/(1+kc) = bC_e/(1+bC_e) \qquad (k=b, c=C_e)$$

$$q_e = Q_o \theta \qquad q_e = Q_o bC_e/(1+bC_e)$$

Çözültiden adsorpsiyon için Langmuir denklemi ; $C_e / q_e = 1 / (Q_o b) + C_e / Q_o$

C_e : Dengeki çözelti konsantrasyonu (mol/L)

q_e : 1 g adsorbanda adsorplanan madde miktarı (mol/g)

Q_0 : Tek tabaka kapasitesi (mol /g)

b : Adsorpsiyon sabiti (L/mol)

Deney verilerinden son eşitliğe göre çizilen $C_e / q_e - C_e$ doğrusunun eğim ve kaymasından sırayla $1/Q_0$ ve $1/Q_0 b$ niceliklerinin değerleri bulunur. Bu şekilde elde edilen iki basit denklemin ortak çözümünden b sabiti ve Q_0 tek tabaka kapasitesi bulunur.

Langmuir eşitliğinin karakteristiğini belli etmek üzere boyutsuz bir R_L sabiti tanımlanmıştır

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

C_0 =en yüksek giriş kirletici konsantrasyonu, (mg/l)

R_L sabitinin değerlerine göre izoterm hakkında aşağıdaki yorumlar yapılabilmektedir.

$R_L > 1$ ise istenmeyen adsorpsiyon

$R_L = 1$ ise lineer adsorpsiyon

$0 < R_L < 1$ ise istenilen adsorpsiyon

$R_L = 0$ ise tersinir olmayan adsorpsiyon

Freundlich İzotermi

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Helbert Max Finlay Freundlich tarafından Freundlich denklemi türetilmiştir.

Çözeltilerden adsorpsiyon için türetilen bu denklemde derişim yerine basınç alınarak gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon için kullanılabilir. Çözeltilerden adsorpsiyon için türetilen bu denklemde derişim yerine basınç alınarak gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon içinde kullanılabilir.

$$x/m = q_e = K C_e^{1/n}$$

$$\ln q_e = \ln K + 1/n \ln C_e$$

K ve n Freundlich adsorpsiyon izotermine ait sabitlerdir. $\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun y eksenini kestiği noktadan $\log K$, doğrunun eğiminden de n sabiti bulunur.

x = adsorplanan kirletici miktarı, (mg)

m = adsorban miktarı, (g)

$x / m = q_e$ = birim adsorban miktarı başına adsorplanan adsorplanan madde miktarı, (mg/g)

C_e = adsorpsiyon sonrasında veya denge halinde çözelti içerisinde mevcut adsorplanan madde konsantrasyonu, (mg/L)

Bu parametreler, q_e ve C_e sırasıyla katı ve sıvı konsantrasyonlarını ifade etmektedir. Freundlich izotermi eşitliği içerisinde sabit K değeri, öncelikle adsorpsiyon kuvveti ile ilişkilidir. C_e ve $1/n$ değerlerinin sabit olması halinde K değerinin yüksek olması ile q_e adsorplanan miktar da yüksek olmaktadır. Sabit değerde K ve C_e olması halinde ise, $1/n$ değerinin küçük olması, daha güçlü adsorpsiyon bağlarının olduğunu göstermektedir. $1/n$ değerinin daha küçük olması durumunda adsorpsiyon kapasitesi C_e değerinden bağımsız olacak ve izoterm eğrisinde yatayda sabit bir seviyeye ulaşacaktır. q_e değerinin sabit olması halinde ise izoterm tersinir olmayan izoterm şeklinde ifade edilmektedir. $1/n$ değerinin çok büyük olması ile, adsorpsiyon bağları da zayıf olacaktır. Freundlich izotermi büyük basınçlarda yanlış sonuçlar verir.

2.3.5 Adsorpsiyon uygulamaları

Adsorpsiyon atık suların arıtılmasında kullanılan önemli yöntemlerden bir tanesidir. Özellikle ağır metal derişimleri 100 ppm den daha düşük olan atık sulardan ağır metallerin giderilmesi geleneksel fiziksel, kimyasal işlemlerle (çökelme, iyon değıştirme, elektrokimyasal arıtma, buharlaştırma yolu ile geri kazanma vb.) çok verimli olmadığı gibi aynı zamanda çok pahalıdır. Bu nedenle adsorpsiyon yöntemi daha ekonomiktir.

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Adsorpsiyon özellikle atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz

maskeleri yapımında, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonlarının katalizinde vb. yararlanılır

Çöktürme işlemlerinde adsorpsiyon olayının önemi büyüktür. Bir çok çözeltinin (örneğin, şeker çözeltilerinin) renklerinin giderilmesinde aktif kömür en iyi adsorbandır. Kum filtreleri ile suların arıtılması, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan yabancı maddeleri adsorplanmasına dayanır.

Nükleer uygulamalarda da bazı radyonüklitlerin atıklardan ya da sulu çözeltilerden giderilmesinde, geri kazanılmasında, saflaştırılmasında ya da saklama amacıyla değişik adsorbanlar uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Uzun yarı ömürlü radyonüklitlerin ve uranyum-ötesi elementlerin selektif olarak ayrılmasında adsorbanlardan yaygın şekilde yararlanılmaktadır. Nükleer uygulamalarda kullanılmak üzere radyonüklitlere selektif adsorbanlar hazırlanmakta ya da doğal adsorbanlar kullanılmaktadır. Araştırmalar iyi kalitede ve pahalı olmayan adsorbanların saptanmasına yöneliktir.

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal ve Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan Kula volkaniti, alkali bazalt yapısında olup Demirköprü barajı civarındaki volkanik bölgeden temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm kimyasal reaktifler analitik saflıktadır. Çalışmada deiyonize distile su kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan uranyum çözetileri $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzunun destile suda çözünmesiyle hazırlanan 1000 mg/L'lik ana stok çözeltisinden istenilen miktarda alınarak seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

Sulu çözeltilerin pH ayarlamaları nitrik asit (HNO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri ile yapılmıştır. pH ölçümleri için Hanna Instrument 8521 Model pH metre kullanılmış, pH metre tampon çözeltiler (pH 4 ve 7) ile kalibre edilmiştir.

Kesikli yöntemle gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları GFL-1083 Model termostatlı su banyolu çalkalayıcı kullanarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltideki uranyum ultraviyole/görünür bölge spektrofotometresi T-80 UV/VIS model kullanılarak belirlenmiştir. Örneklerin santrifüj işlemlerinde Hettich Hematocrit 210 model dijital santrifüj kullanılırken, kurutma işlemlerinde Elektromag M 3025 BP model fırın kullanılmıştır.

Diğer metal iyonlarının etkisini incelediğimiz için adsorpsiyon denemelerinde, çözeltide kalan metal iyonlarının konsantrasyonu PerkinElmer Optima 2000 DV ICP-OES model indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi kullanılmıştır.

3.2. Adsorbanın Hazırlanması

Organik katyonlarla modifiye işlemleri öncesinde volkanitler, Demirköprü barajı çevresindeki sönmüş yanardağ bölgesinin üç farklı noktasından alınarak saf

su ile iyice yıkanmıştır. Daha sonra 110 °C’de 24 saat kurutularak çeneli kırıcılarda öğütülmüştür.

Hazırlanan volkanitler, inorganik ve organik madde olarak iki farklı tür şeklinde hazırlanmıştır. İnorganik madde olan 50 mM çinko klorür çözeltisi ile volkanitler 24 saat çalkalanarak modifiye edilmiştir. Organik yapıdaki amonyum tuzlarından, hekzadesiltrimetil amonyum bromür ve benziltrietyl amonyum klorür katyonları kullanılmıştır. Bu tuzlardan hazırlanan 5, 10, 15 ve 20 mM’lık çözeltiler volkanitler ile muamele edilerek çalkalayıcıda 24 saat çalkalanmıştır (organovolkanit).

Çalkalanan numuneler, 4500 (devir/dak) hızında 10 dak santrifüj edilmiş ve 3 defa safsu ile yıkanarak tekrar santrifüj işlemlerine tabi tutulmuştur. Yıkanan adsorbanlar etüv de 60 °C’de bir gün kurutulmuştur.

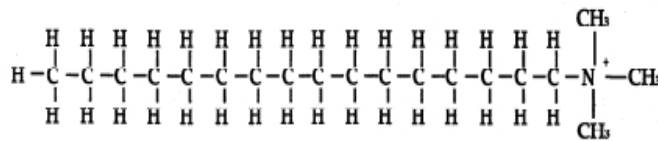
Kullanılan Organik Katyonlar (Önder, 2001)

Katyonik yüzey aktif maddeler yapı olarak değiştirilmiş Kuarterner amonyum (alkil aril amonyum) bileşikleridir. Bunlar çözeltiliye pozitif yüklü aktif madde iyonları veren bileşikleridir. Toksik özelliğe sahip bu katyonlar, erime noktaları yüksek olan katı ve kristalli bileşiklerdir; suda ve birçok organik çözücüde çözünürler, çözeltileri elektriği iletir.

Katyonik yüzey aktif maddeler genellikle adsorpsiyonla yüzey alanı arttırmada, anti bakteriyel uygulamalarda ve ilaçlarda kullanılmaktadır. Aynı zamanda tahriş edici ve toksik etkiye de sahip olabilirler. Deneylerde kullanılan kuaterner organik katyonlar R_4N^+ ;

- **Hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA)**

Düz zincirli bir yüzey aktif maddesi olan katyonun kapalı formülü $C_{19}H_{42}NBr$ molekül ağırlığı: 364.46 g’dir (Üretici firma: Sigma-Aldrich, saflığı: %99).

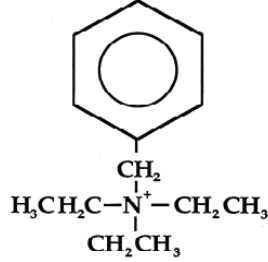


Şekil 3.1. HDTMA molekül şekli

- **Benzyltriethylammonium chloride (BTEA)**

Halkalı bir yüzey aktif maddesi olan katyonun kapalı formülü

$C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3Cl$ ve molekül ağırlığı 227.78 g'dır (Üretici firma: Alfa Easar, saflığı: %99).



Şekil 3.2. BTEA molekül şekli

3.3 DeneySEL Yöntemler

3.3.1. Uranyum alım denemeleri

Yükleme çözeltisi olarak kullanılan uranyum çözeltileri 1000 ppm'lik $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ana stok çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. Modifiye edilmiş Kula volkanitleri üzerine sulu çözeltiden uranyum alım denemeleri, kesikli (batch) yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH'leri NaOH ve HNO_3 çözeltileri kullanılarak ayarlanmış ve daha sonra adsorpsiyon denemeleri, bir gr modifiye volkanit örnekleri ve 30 mL uranyum çözeltileri ile 50 mL'lik tüplerde gerçekleştirilmiştir. Süspansiyon 4500 rpm hızında 10 dk santrifüj edilerek yeterli miktarda analiz numunesi alınmıştır. Adsorpsiyon denemeleri sonrası çözeltide kalan uranyum miktarı, Arsenazo-III yöntemiyle spektrofotometrik olarak saptanmıştır.

Elde edilen veriler, aşağıdaki formüllere göre değerlendirilmiştir.

$$\text{Adsorpsiyon Verimi (\%)} = [(m_i - m_s)] / m_i \times 100$$

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

K_d (dağılım katsayısı) değerleri ise aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır;

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

Burada, C_i başlangıçtaki, C_e dengedeki uranyum konsantrasyonu (ppm), V çözelti hacmi (mL), m ise adsorban miktarı (g) göstermektedir.

Dağılma katsayısı K_d sıvı faz içerisindeki $U(VI)$ 'un katı faz üzerine dağılımını gösterir. Adsorbanın radyoaktif elemente karşı seçiciliğini tanımlar. V/m oranına bağlıdır ve V/m oranındaki değişim çözeltiden $U(VI)$ alımını ve K_d değerini değiştirir (Metaxas et al., 2003).

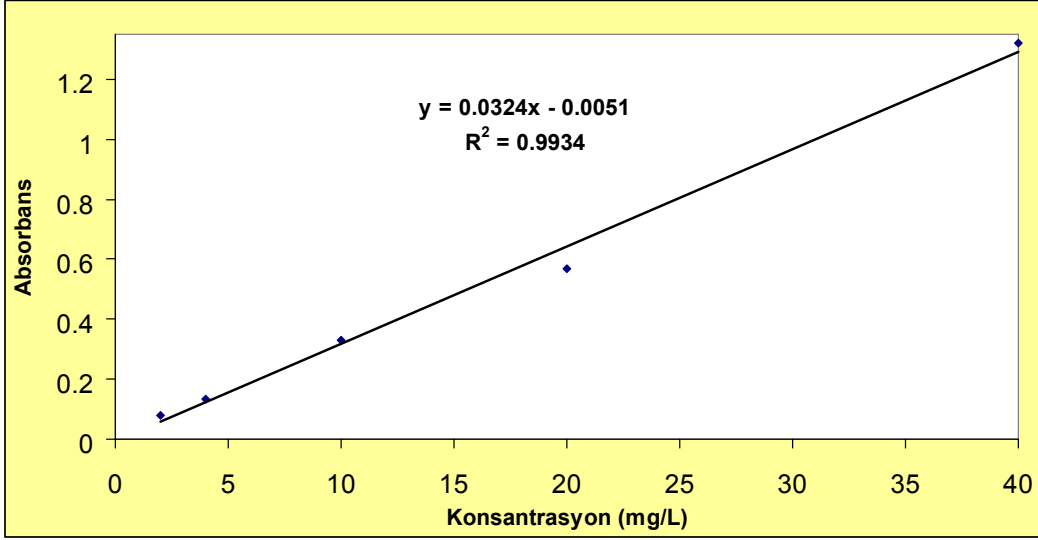
3.3.2. Arsenazo-III Yöntemi ile spektrofotometrik uranyum tayini (Wei, 2007)

Adsorpsiyon işlemi sonrası süzüntüden 1 mL alınır, 25 mL'lik balon jöjeye konur. 5 mL kloroasetik asit sodyum asetat (pH 2.5) tamponu ve % 0.1'lik Arsenazo – III reaktifi katılır. Saf su ile 25 mL'ye tamamlanır. 10 dk beklenerek spektrofotometrede 650 nm'de köre karşı absorbansı ölçülür (Arsenazo-III uranyumun spektrofotometrik olarak tayinine izin veren organik bir reaktiftir. Uranyum ile kırmızı renkli kompleks oluşturur. Maksimum adsorpsiyon dalga boyu 650 nm'dir).

Kullanılan Reaktifler:

- Kloroasetik asit sodyum asetat (pH 2.5) tamponu: 2.3623 gr Kloroasetik asit 220-230 mL beher içinde çözülür ve karıştırıcıda 1 M NaOH ilavesiyle pH 2.5 'e ayarlanır. Sonra balonjojede saf su ile 250 mL'ye tamamlanır.
- %0.1 lik arsenazo-III : 10 mg su ile çözülerek 100 mL'ye tamamlanır.

Belli konsantrasyonlar kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Spektrofotometrik arsenazo-III yönteminde kullanılan uranyum kalibrasyon grafiği.

3.4. Kullanılan Cihazlar

3.4.1. Spektrofotometre (Gündüz, 1993; Skogg, 2007; Tural, 1981)

Madde ile elektromanyetik ışınların etkileşimleri değişik yollarda olur; Işın saçılabilir, kırılabilir, soğurulabilir, enerjisi yeterli ise elektron koparabilir ya da soğurulan enerji başka bir enerji birimleriyle tekrar ortaya çıkar. Bir ışın, geçirgen bir katı, sıvı yada gaz katmanından geçirilirse kimi frekanslarda şiddeti azalır. Bu durumda, madde bu frekansta soğurma (absorpsiyon) yapmıştır. Temel enerji düzeyinden elektronlar ancak moleküller fotonları soğurursa yüksek enerjili konuma geçerek ve uyarılır. Bu hale uyarılmış hal denir. Uyarılmış düzeyde elektronların kalma süreleri çok kısadır. Örneğin 1-10 nanosaniye arasındadır. Çünkü yüksek enerji düzeyi enerji yönünden kararsızdır ve ekstra enerji ışık veya ısı emisyonu olarak açığa çıkar.

Moleküler orbitaller σ , σ^* , Π , Π^* ve n olarak tanımlanır. Görünür bölgedeki ışık soğurma olayları molekül içindeki elektronik geçişlerden dolaydır. Moleküler orbitaller, herbiri birer elektron içeren iki atomik orbitalin örtüşmesi sonucu oluşur. Normal olarak bir çift bağ elektronu en düşük enerjili moleküler orbitalde bulunur. Fakat bu elektronlar ışığın soğurulmasıyla daha yüksek enerjili antibağ orbitaline çıkar. Böyle bir geçiş moleküldeki tüm valans elektronları için

mümkündür. Metanal gibi σ -, Π - ve bağ yapmamış (n) elektronlar içeren bir molekül için şekilde görüldüğü gibi değişik elektron geçişi olasılıkları vardır. UV-görünür bölgede oluşan elektronik geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\Pi \rightarrow \Pi^*$, $n \rightarrow \Pi^*$ geçişleridir. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri en yüksek enerjiyi, $\Pi \rightarrow \Pi^*$ ve $n \rightarrow \Pi^*$ geçişleri ise en düşük enerjiyi gerektirir ve bunlar görünür bölgede gözlenir.

Fotometrenin Kuralları (Lambert-Beer Yasası)

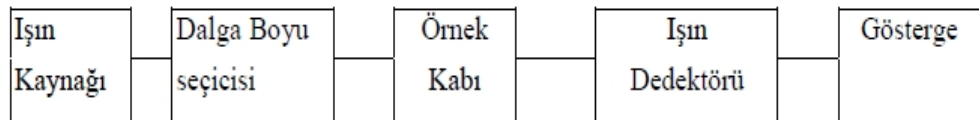
Soğurmanın nelere bağlı olduğunu matematiksel olarak veren yasa "Lambert-Beer yasası" olarak bilinir. Bu yasaya göre, monokromatik bir ışın demeti, soğurucu sistemden geçtikten sonra şiddeti I_0 'dan I değerine düşer. Ortamdan çıkan ışınların şiddeti (I), giren ışınların şiddetine (I_0) doğrudan, ışınların geçtiği ortamın kalınlığına (b) ve soğurucu türün derişimine (c) ile üstel orantılıdır.

$$\log I_0/I = a.b.c = A$$

$$I = I_0 \cdot e^{-abc}$$

A = Absorbans olmaktadır.

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir. Bir spektrofotometre düzeneği Şekil 3.4'de görüldüğü gibi başlıca, ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi (monokromatör) ve dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal, bir kaydedici veya bir galvonometre ile ölçülür.



Şekil 3.4: Bir Spektrofotometre'nin Temel Bileşenleri

Bu ana bileşenlere ek olarak spektrfotometrelerde ışığın toplanarak, yansıtmak, odaklamak, iki demete bölmek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüler ve giriş çıkış aralıkları vardır.

UV bölgede en çok kullanılan lambalar H_2 veya D_2 elektriksel boşalım lambalarıdır. Nicel spektrofotometrik ölçümlerde çok dar bir bant genişliği tercih edilmektedir. Dalga boyu aralığı ne kadar dar olursa analiz de o oranda sağlıklı olur. İstenen dalga boyu ışınları elde etmek için iki yol vardır. a) Soğurma ya da girişim filtreleri b) Monokromatörler. Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan UV ve görünür bölgede kullanılan dedektörler, fotovoltaiik veya fotoiletken dedektör, fototüpler ve fotokatlandırıcı tüpler olmak üzere üç tiptir. Fotoiletken dedektörler 750-3500 nm aralığında kullanılır.

Spektrofotometrik analizlerin duyarlılığı fazladır. 10^{-4} - 10^{-5} M'lık çözeltiler analiz edilebilir. Seçimliliği ve tekrarlanabilirliği iyidir.

3.4.2 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) (Merritt and Settle, 1981; Skogg, 2007; Tural, 1981)

İnfrared spektroskopisi, görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin moleküller tarafından soğurulmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir. Frekans olarak 3.8×10^{14} ile 3.0×10^{11} Hz (dalga boyu olarak 700-100 000 nm) arasında kalan bu enerji bölgesi genel infrared bölgesi olarak tanımlanmakta ve yakın, orta, uzak infrared bölgeleri olarak alt gruplara ayrılmaktadır. Pratikte en çok yararlanılan kısım ise 1.2×10^{14} - 2.0×10^{13} Hz (2500-15000 nm veya frekansın bir göstergesi olarak dalga sayısı cinsinden ifade edersek; 4000 - 670 cm^{-1}) arasındaki bölgedir. Bu bölgede sürekli enerji sağlayan bir IR kaynağından çıkan ışık bir örnek üzerinden geçirildiğinde belirli frekanslardaki bazı bileşenlerin azaldığı görülür. Bunun nedeni örneğin bu enerjiyi çeşitli doğal moleküler hareketler için soğurmasıdır. Moleküler yapıya bağlı olarak belirli frekansları olan bu hareketler bir dış kaynaktan gelen aynı frekanstaki enerjinin soğurulmasını sağlar. Böylece soğurulan ya da örnekten soğurulmadan geçen ışığın analizi bize örneğin moleküler yapısı hakkında yararlı bilgiler sağlar.

Uygulamada, soğurulmadan geçen ışığın bir dedektörle tespit edilip analizi iki şekilde yapılmaktadır. Bunlardan birincisi, örnekten geçen ışığın bir grating üzerinden yansıtılarak monokromatize edilip, bir dedektör üzerine sırayla, tek-tek düşürülerek hangi bileşenin ne kadar azaldığının saptanmasıdır. Bu yöntem, bugüne dek çok yaygın olarak kullanılmış olan “dispersif” spektrofotometrelerin

temel prensibidir. Diğer yöntem ise, bir interferometre ile modüle edilen ışığın olduğu gibi dedektörde tespiti ve elde edilen “interferogram”ın Fourier tekniğiyle bilinen IR spektrumuna dönüştürülmesidir. Çeşitli avantajlarıyla dispersif cihazların yerini almaya başlayan FTIR spektrometreleri bu prensipten yararlanılarak yapılmaktadır.

Frekansları farklı iki sinüs (ya da kosinüs) dalgası birleştiğinde aralarındaki faz farkından dolayı oluşan yapıcı ve yıkıcı girişimlerin sonucunda, artık sinüzoidal olmayan ama periyodik yeni bir dalga oluşur. Bu sonuç dalganın fonksiyonu, kendisini oluşturan dalgaların fonksiyonlarının toplamı olarak ifade edilir.

Jean Fourier, bu işlemin tersinin mümkün olduğunu; ne kadar karmaşık olursa olsun, periyodik bir dalganın daha basit sinüs ya da kosinüs dalgalarının toplamı olarak tanımlanabileceğini göstermiştir. Karmaşık bir dalganın daha basit dalgalara dönüştürülmesini sağlayan bu işleme Fourier Dönüştürmesi denir. Fourier Dönüştürmesi bir anlamda, bir fonksiyonun bağımsız değişkenini değiştiren matematiksel bir işlemdir.

Çoğu FTIR spektrometresinde örnek, interferometre ile dedektör arasına konulur. Kaynaktan gelen IR ışığı, interferometrede modüle edildikten sonra örnekten geçerek dedektöre ulaşır ve bir interferogram elde edilir. Bu interferogram dedektöre ulaşan ışığın taşıdığı bütün bilgiyi içermektedir. Ancak karmaşık bir dalga görünümündeki bu verinin içindeki bilgiyi anlayabilmemiz için onun Fourier tekniği ile kendisini oluşturan frekansları görebileceğimiz spektrum şekline dönüştürülmesi gerekir. Bu dönüştürme işleminde interferogram, belirli frekanslı sinüs ve kosinüs dalgalarına ayrıştırılır ve ışığın taşıdığı bilgi, hangi frekansların ne kadar azaldığı, frekans eksenine aktarılır. Daha önce de belirtildiği gibi Fourier dönüştürmesi bir fonksiyonun bağımsız değişkenin değiştirilmesidir.

Bir FTIR spektrometrenin en önemli ünitesi interferometre, bu ünitenin en önemli parçası da hareketli ayna sistemidir. Hareketli aynanın hızı, belirli bir andaki kesin yeri ve gelen ışına karşı geometrik durumu elde edilecek interferogramın kalitesi açısından çok önemlidir. Bu nedenle aynı hava yastıkları üzerinde elektromanyetik güçle hareket ettirilir. Monokromatörün yerini tutan

interferometre dışında FTIR'ın diğer üniteleri dispersif cihazlardaki ünitelerden pek farklı değildir.

3.4.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) (Aycan, 2000; Skog^{'''}g, 2007; Wells, 1974)

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope; SEM) katı örneklerin mikro yapıların karakterizasyonu ve analizlerinin yapılması amacı ile kullanılan bir cihazdır. SEM'de katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve (2) elektron mikroprob analizde kullanılan X-ışını emisyonudur.

SEM'de görüntü, örnek üzerinde odaklanan yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektron demetinin yüzeyde taratılması ve elektronlar ile örnek atomlar arasında oluşan çeşitli girişimler ile meydana gelen etkilerin, uygun algılayıcılar ile toplanarak sinyal güçlendiricilerinden sonra bir ekrana aktarılması ile elde edilir.

SEM incelemeleri için örneğin yüzeyi elektrik iletkenliği özelliğine sahip olmak zorundadır bu nedenle iletken olmayan katılar elektriksel iletken tabaka ile (vakumla altın kaplaması) kaplanmaktadır. SEM optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşur. Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilim anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır.

SEM kimyanın, malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında kullanılmaktadır. Katı yüzeylerin fiziksel özellikleri, yüzeyin kimyasal

kompozisyonu, yüzey topografyası, faz geçişleri, yabancı maddelerin tortulaşması hakkında ayrıntılı olarak bilgi vermektedir.

3.4.4. X – Işınları floresans spektrum (XRF)(Jenkins, 1988;Skogg, 2007)

X-ışınları floresans spektrumu (X-ray fluorescence; XRF)’unda ışınlardan, yüksek-enerjili elektronların yavaşlamasıyla veya atomun iç orbitallerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşturulan kısa dalga boylu elektromanyetik ışınlardır. X ışınlının dalga boyu aralığı yaklaşık 10^{-5} Å dan 100 Å’ya kadardır. Ancak klasik X-ışınları spektroskopisi yaklaşık 0.1 Å ile 25 Å ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$) arasındaki bölgeyi kapsar.

X-ışınlarının 1895' de Röntgen tarafından bulunmuş olmasına karşın analitik amaçla kullanılmasına ancak Moseleyin çalışmalarıyla başlanmıştır. Numunenin ışınlanması yaygın olarak X-ışınları tüpünden veya bir radyoaktif kaynaktan sağlanan X-ışını demetiyle yapılır. Bu durumda birincil X-ışınları numunedeki elementler tarafından absorplanır ve uyarılan atom kendi karakteristik X-ışını floresansını yayar. Yayılan X-ışınının enerjisi yörüngelerin enerji düzeyleri arasındaki farka eşittir. Uyarılan bir atomun normal durumuna dönüşü, yani iç yörüngede olan boşluğun doldurulması adım adım olur. Her adımda, elektronun yüksek enerjili bir düzeyden düşük enerjili bir düzeye geçişi ile artı kalan enerji özgün X-Işını şeklinde yayılır. Böylece bir elementin uyarılmasıyla çok sayıda özgün X-Işını oluşur. 1914’de geliştirilen Moseley kuramına göre, her element uyarıldığında, belirli sayıda kendine özgü yayılım çizgisi içeren bir X-ışınları spektrumu verir. Bu işlem X-ışınları floresans veya emisyon yöntemi olarak adlandırılır.

X-ışını floresansı (XRF), atom numarası oksijenden büyük (>8) olan elementlerin kalitatif analizlerde en çok kullanılan analitik yöntemlerden biridir. Ayrıca yarı kantitatif ve kantitatif elementel analiz için sıkça kullanılmaktadır. XRF’in en büyük avantajlarından biri diğer tekniklerin tersine numunenin tahrip edilmemesidir.

Bu amaçla kullanılan bir spektrometre şu kısımlardan oluşur. Uyarıma, Dalga boylarına ayırma ve Ölçüm.

Uyarım kaynağı: X-ışınları floresans spektrometrelerinde uyarım kaynağı olarak X-ışınları kullanılır. Bir coolidge X-ışını tüpünden elde edilen birincil X-

ışınları numune üzerine gönderilerek atomlar uyarılır. Böylece oluşan ikincil ışınları ölçerek analizde kullanılır. Birincil X-ışınları tüpte anot olarak yerleştirilmiş hedef elementin hızlandırılmış elektronlarla dövülmesiyle oluşur. Hızlı elektronlarla hedef üzerine düşürülen enerjinin ancak % 1 – 2 kadarı X-ışınları oluşturur, geri kalanı ise ısıya dönüşür. Bu nedenle X-ışını tüpünde hedef element, hava veya su ile sürekli soğutulur. Kullanılan başlıca hedef elementler Cr, Rh, W, Ti, Ag, Au, Pt, Cu gibi soy metallerdir. Bir X-ışını tüpünde hızlı elektronlarla dövülen hedef element kendine özgü X-ışınları yanında sürekli bir spektrum da yayar.

Dalga boylarına ayırma düzeneği: Gonyometre merkezine yerleştirilmiş kristal üzerine gelen X – ışınları, kolimatörlerde demet haline getirilir. Kristal üzerine gelen X-ışınları Bragg yasasına uyarak dalga boylarına göre farklı, fakat belirli açılarda yansır. Gonyometreyi döndürerek, belirli yansıma açısı ayarlanınca istenilen dalga boyundaki X-ışını ölçüm sistemine düşürülür. X-ışınlarını dalga boylarına ayırmak için kullanılan başlıca kristaller: topaz, LiF, NaCl, florit, Kuvarz, EDDT (etilen diamin ditartarat), ADP (amonyum dihidrofosfat), muskovittir. Bu kristaller için tüm elementlerin özgün X-ışınlarının dalga boylarına karşın gelen 2θ yansıma açıları çizelgeler şeklinde literatürde vardır. Çizelgeden analiz edilecek elementin seçilen özgün X-ışını dalga boyuna uygun kristalde karşı gelen 2θ açısı bulunur. Gonyometre bu açığa ayarlanınca elementin seçilen özgün X-ışını detektöre düşürülür.

Ölçüm sistemi: Dedektör, yükseltici diskriminatör sayıcı ve/veya yazıcı birimlerden oluşur. Dedektör, üzerine düşen ışınları ölçülebilir pulsa çevirir. X-ışınları spektrometrelerinde şu üç dedektör kullanılır: orantı (proportional), gaz akışlı (gas flow) ve ışıldamalı (scintillation) dedektörler. En çok rastlanan son ikisidir. Diskriminatör, detektörden gelen pulsları süzer ve belirli yükseklikteki pulsların geçmesine izin verir. Diskriminatörden gelen pulslar ya bir sayıcı birimde belirli süreler içinde sayılır yada yazıcı birimde kaydedilir. İstenildiğinde puls sayıları (şiddet) dalga boyu veya yansıma açısına karşı grafiğe geçirilerek spektrum elde edilir.

Özellikle hafif elementlerin özgün X-ışınları havanın oksijeni tarafından soğutulduğu için, spektrometreler genellikle vakumla çalışabilecek şekilde yapılmışlardır.

XRF Spektrometre ile Analiz

Jeolojik, mineralojik, metalurjik, biyokimyasal ve endüstriyel numunelerin hızlı ve seri elementer analizlerinde bugün kullanılan güvenilir yöntemlerden biri de X-ışınları floresans spektroskopisidir. X-ışınları spektrumu ile elementer analiz, spektrumda belirli bir elemente ait pik şiddetinin o elementin ışınlanan numunedeki miktarı ile orantılı olması gerçeğine dayanır. Derişimleri bilinen standartlardan hazırlanmış çalışma eğrisinden elementlerin numunedeki konsantrasyonları yüzde veya ppm olarak saptanır

3.4.5. X-Işını kırınımı (XRD) (Jenkins, 1996; Skoog, 2007; Yalçın, 2005)

X-ışınları Kırınımı yöntemi (X-ray Diffraction; XRD) 1912 yılında Von Laue tarafından keşfedilmiştir ve kristal malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Malzemenin kristal yapıda olup olmadığı, kristal yönelimleri, ortalama tanecik boyutları, kristal kusurları gibi özellikleri hakkında bilgi verir. X-ışınları elektromagnetik diyagramın 0.02 Å ile 100 Å arasındaki dalga boyuna karşılık gelir. X-ışını dalga boyları angstrom boyutunda olduğundan katının içine girmek için yerli miktarda enerjetiktir ve iç yapıyı ölçmek için çok uygundur. Tekniğin en önemli özelliği in-situ olarak uygulanabilir olmasıdır.

XRD için kristal numune homojen ince bir toz elde edilinceye kadar öğütülür. Numuneden 5-6 mg toz örnek alınarak ince duvarlı cam veya selofan kapiler tüpler içine yerleştirilir. Diğer bir seçenek ise kristal özelliği bulunmayan bir bağlayıcı ile karıştırılıp eritilerek uygun bir şekil verilir. Hazırlanan numunenin üzerine monokromatik X-ışını gönderilir. Toz örnek bir eksen etrafında döndürülerek X-ışınlarının çeşitli kristal örgü düzlemlerinde yansıması sağlanır. Gelen X-ışınları örgü düzlemi ile θ açısını yapar ve aynı açıyı meydana getirerek yansır. Yansıma açısı ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında aşağıdaki eşitliğe uyan matematiksel bir bağıntı vardır.

$$n\lambda = 2d\sin \theta \text{ (Bragg yasası)}$$

Bragg eşitliğinden yararlanılarak, her bir kristal örgü için karakteristik değer olan d mesafesi, kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır. Bir kristaldeki her d değeri 2θ açısı ile bağlantılı olarak pik verir ve

çok sayıda d uzaklığı için, bir kristal örgü “d değeri serisi” ile karakterize edilir. Alınan sonuçlar, Uluslar arası Kırınım Verileri Merkezi (International Centre For Diferaction Data, Swarthmore, PA) tarafından toz kırınım dosyalarındaki 50000 den fazla toz kırınım desenleri ile karşılaştırılarak kristal yapı bulunabilir.

3.4.6. Termal analiz (Gündüz, 2002; Skogg, 2007)

Maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniğe termal analiz denir. Bu konuda ölçülen özellik ve sıcaklık programları ile çeşitlilik gösteren bir düzineden çok termal teknikten söz edilebilir. Bu yöntemler polimer, ilaç, killer ve mineraller, metaller ve alaşımlar gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya küle yüzdesinin zamana karşı termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır.

Termogravimetrik analiz cihazının başlıca kısımları;

- 1- hassas bir terazi, 2- iyi bir fırın, 3- mikrobilgisayar/mikro işlemci,
- 4- inert gazlı temizleme sistemi, 5- analiz esnasında gaz kesme ve değiştirme sistemi.

Termogravimetride kullanılan fırınlarda sıcaklık oda sıcaklığından 1500 °C'ye kadar uzanır. Fırında ısıtma ve soğutma hızları, sıfırdan biraz büyük değerden 200 °C/dakika aralıkta seçilebilir. İşlem sırasında yükseltgenmeyi önlemek için argon veya azot gönderilir. Örnek ısıtılırken, kütlesi de devamlı olarak çok duyarlı bir terazide ölçülerek sistem tarafından kaydedilmektedir. Termogramda kaydedilen sıcaklık değerleri numunenin gerçek sıcaklığı ile ideal olarak özdeş değerleridir. Sıcaklık, numunenin en yakınına küçük bir termoçiftin

konulması ile ölçülebilir. Bilgisayarda zamana bağlı sıcaklık artışına karşılık kütle kaybı grafiğe geçirilir.

Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz metodunda, numune ve referans madde, kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulur ve ikisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Sıcaklık programı genel olarak numune ve referansın bir arada ısıtılması şeklinde uygulanır. Bu durumda cihazın sıcaklığı düzenli olarak arttırılır. Numunenin sıcaklığı (T_s), zamanla doğrusal olarak artacak şekilde, numune ve referans maddesi ısıtılır. Numune ve referans madde sıcaklığı (T_r) arasındaki fark T_r ($\Delta T = T_r - T_s$) izlenerek numune sıcaklığına karşı grafiğe alınır.

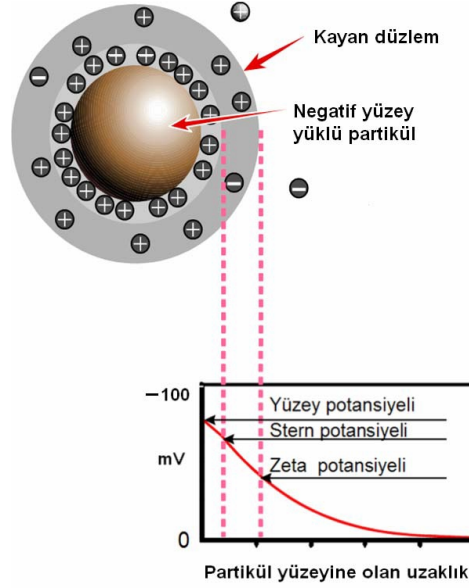
3.4.7. Zeta potansiyeli (Ersoy et al., 2003; Çelik et al., 2004; Hunter, 1981,1999)

Zeta potansiyeli, bir süspansiyondaki parçacıklardan herhangi biri tarafından sergilenen fiziksel bir özelliktir. Süspansiyon ve emülsiyonların formüllerini optimize etmekte kullanılabilir ve uzun süreli kararlılığın tahmininde de yardımcı olur. Zeta Potansiyeli (ZP), bir sıvı çözelti içerisinde bulunan mineral (veya katı) parçacıkların ölçülebilen yüzey potansiyelidir. Birimi milivolt (mV) veya voltur. ZP artı (+) veya eksi (-) veya sıfır (0) değerleri alabilir. Artı veya eksi olması parçacığın yüzeyinin elektriksel yükünü gösterir. Çözelti içerisindeki bir parçacığın ZP çözeltinin pH'sına, ortamda bulunan organik veya inorganik iyonlara (elektrolitlere)ve bu iyonların konsantrasyonuna ve ayrıca ortamın (çözeltinin) cinsine bağlıdır.

Zeta potansiyelinin büyüklüğü, kolloidal sistemin kararlılığının bir göstergesidir. Eğer süspansiyondaki tüm parçacıklar büyük bir eksi ya da artı zeta potansiyeline sahip ise, birbirlerini itmeye meyillidirler ve böylece parçacıkların biraraya gelme eğilimleri bulunmayacaktır. Değerin düşürülmesi, parçacıkların bir araya gelmelerini ve floküle olmalarına olanak sağlar.

Zeta Potansiyelinin adsorpsiyonla doğrudan ilişkisi vardır. Organik veya inorganik iyonların bir adsorban yüzeyine adsorplanması, o adsorbanın zeta potansiyeline doğrudan etki eder. Dolayısıyla zeta potansiyel verileri, herhangi bir

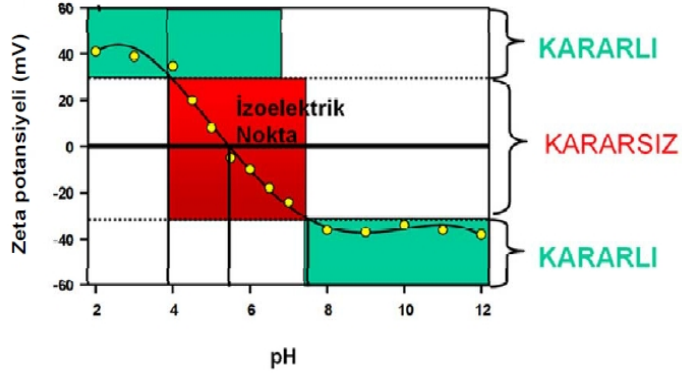
iyonik bileşiğin bir yüzeye adsorplanma mekanizmasını veya mekanizmalarını anlamamıza ve bunların açıklanmasında yardımcı olan verilerdir.



Şekil 3.5 Zeta potansiyelinin şematik gösterimi (Gürbüz, 2007)

İzoelektrik Nokta ve/veya Sıfır Yük Noktası

Sıfır yük noktası (s.y.n.) mineral parçacıkların gerçek yüzeyi üzerindeki toplam net yükünün sıfır olduğu pH değerini ifade eder. Katı parçacıkların sıfır yük noktası çözelti içerisinde pH'ya göre yapılan zeta potansiyel ölçümleri sonucu elde edilirse buna isoelektrik nokta (i.e.n.) denilmektedir. i.e.n. ifadesi katının kayma düzlemi üzerindeki eksi ve artı yüklerin toplamı olan net yükün sıfır olduğu pH değerini göstermektedir (Çelik ve Ersoy 2004). Pratik açıdan çok önemlidir. Bu nokta, normal olarak kolloidal sistemin en az kararlı olduğu noktadır. (Şekil 3.6) Kararlı ve kararsız süspansiyonlar arasındaki genel ayırma çizgisi genellikle +30 veya -30 mV olarak alınır. Zeta potansiyeli +30 mV değerinden daha yüksek veya -30 mV değerinden daha düşük olan parçacıklar kararlı olarak kabul edilir.



Şekil 3.6. İzoelektrik noktasının ve yayılmanın kararlı olmasının beklendiği pH değerlerini gösteren tipik bir zeta potansiyeline karşı pH grafiği (Gürbüz, 2007)

3.4.8. Yüzey Alanının Belirlenmesi

Katı yüzeyinin bir molekül kalınlığında adsorplananla kaplanması durumunda; adsorplananın toplam kesit alanı, yüzey alanı olarak ifade edilir. Bir gram katının üzerinde, adsorplananın kaplamış olduğu alan özgül yüzey alanı olarak tanımlanır ve m^2/g birimiyle ifade edilir.

Yüzey alanını belirlemek için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemler, temelde düşük sıcaklıklarda gazların (azot, argon, kripton) fiziksel adsorpsiyonuna dayanır (Kipling, 1965).

Katı maddelerin yüzey alanını belirleme esası, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından 1938'de geliştirilen B.E.T. standart ya da çok nokta yöntemine dayanır. Buna göre, gaz moleküllerinin katı üzerinde adsorpsiyonu ile tek tabaka kapasitesi belirlenir. Tek tabaka kapasitesi, 1g adsorplayıcı yüzeyini tek tabaka şeklinde kaplayan adsorplanan madde miktarıdır ve genellikle $V_m (m^3 g^{-1})$ ya da $n_m (mol g^{-1})$ ile ifade edilir. Özgül yüzey alanını veren bağıntı;

$$S(m^2 / g) = \frac{V_m(m^3 / g) \times 6,02 \cdot 10^{23} \times A(m^2)}{22400}$$

şeklindedir. Burada A, her bir adsorplanan molekülü tarafından kaplanan alandır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 İnorganik ve Organik Modifiyeli Volkanitin Yapısal Karakterizasyonu

4.1.1 Volkanit Örneklerinin XRF ile Yapısal Analizi

Kullanılan sistem METEC-spectro IQ-II model enerji dağılımlı tüplü X-ışını floresans spektrometresidir. Oxford-ED 2000 model tüplü X-ışını floresans spektrometresinde sodyum ile uranyum aralığındaki elementlerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılır. Kula volkanitinin XRF sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

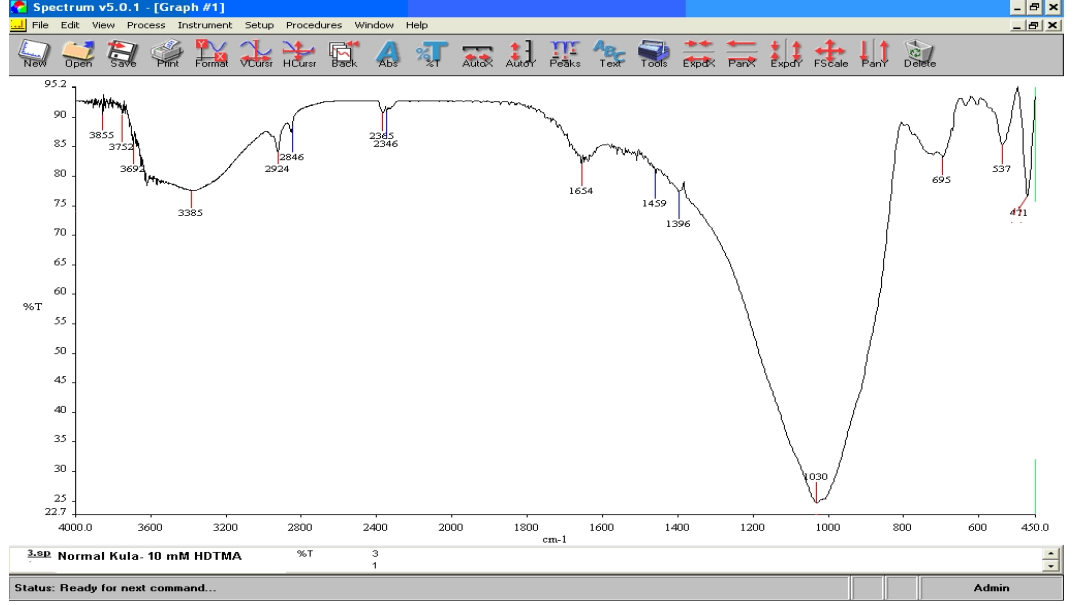
Çizelge 4.1; Adsorban olarak kullanılan volkanitin kimyasal Bileşimi.

Bileşen	Ölçüm(%)	Bileşen	Ölçüm(%)
SiO ₂	48.40	Cr	126 ppm
TiO ₂	1.85	Nb	80 ppm
Al ₂ O ₃	17.66	Sr	878 ppm
Fe ₂ O ₃	8.648	V	148 ppm
MnO	0.085	Y	24 ppm
MgO	8.538	Zn	68 ppm
CaO	6.234	Zr	246 ppm
Na ₂ O	3.989	FeO	0.00
K ₂ O	2.881	CO ₂	0.00
P ₂ O ₅	0.625	H ₂ O	0.22
Ba	865 ppm	Toplam	99.398

Volkanitler, SiO₂ miktarına göre sınıflandırmada Bazalt grubuna girmektedir (Helvacı, 2001).

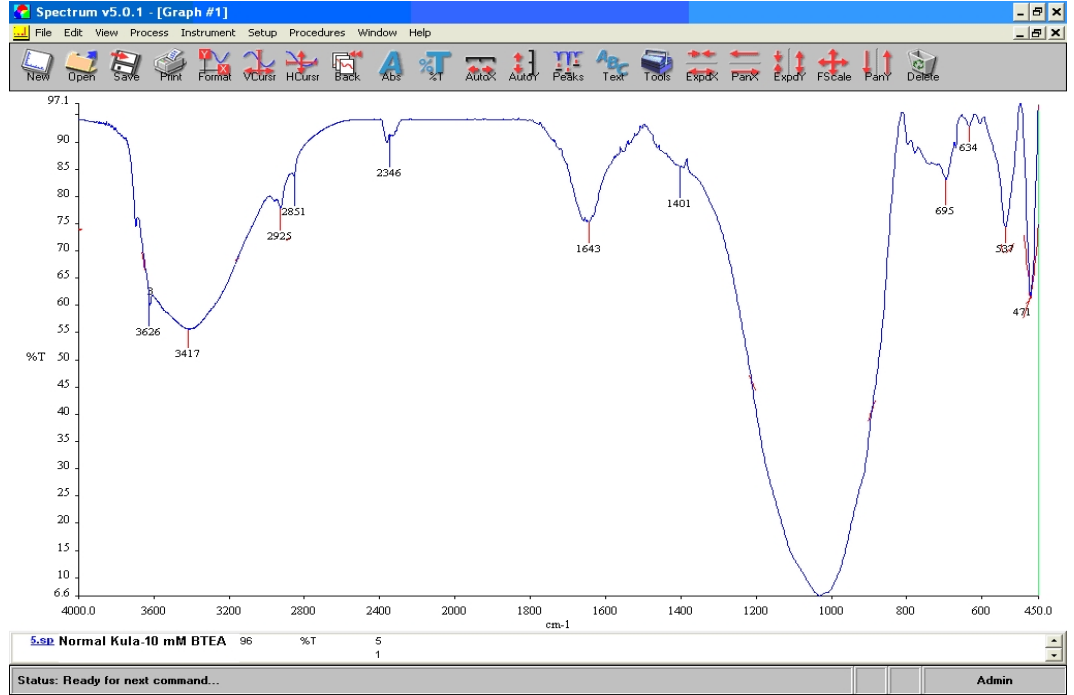
4.1.2. FT-IR Analizleri

Adsorban olarak kullanılan modifiye volkanitlerin FT-IR spektrumu (4000-400 cm⁻¹) Perkin Elmer Marka System / Spectrum BX Model FTIR spektrometresi ile alınmıştır. Kula volkanitine ait FT-IR spektrumunda gözlenen belirgin piklere ilişkin dalga sayısı spektrumları Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’de verilmiştir.



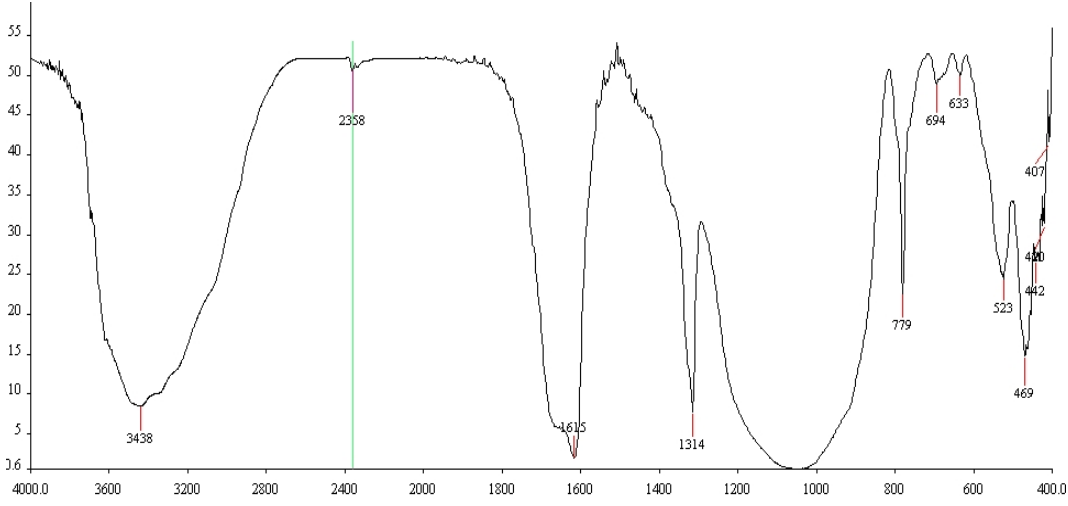
Şekil 4.1. HDTMA-volkanitinin FT-IR spektrumu

HDTMA-volkanit FTIR spektrumu incelendiğinde, 1031 cm^{-1} Si-O titreşim piki, $1390\text{--}1396\text{ cm}^{-1}$ civarı C –N gerilme titreşimi, 3385 cm^{-1} OH pikleri, 2924 ve 2845 cm^{-1} civarı NH_2^+ NH^+ ve N-H karakteristik amonyum titreşim piki bulunmaktadır (Ansari et al., 2007, Liu et al., 2009, Sprynskyy et al., 2010).



Şekil 4.2. BTEA-volkanitinin FT-IR spektrumu

BTEA-volkanit FTIR spektrumu incelendiğinde, 1031 cm^{-1} Si-O titreşim piki, $1390\text{-}1396\text{ cm}^{-1}$ civarı C –N gerilme titreşimi, 1643 cm^{-1} C=C aromatik halka titreşimi, $3417\text{-}3626\text{ cm}^{-1}$ civarı OH gerilme titreşimi 2925 ve 2851 cm^{-1} - NH_2^+ NH^+ ve N-H karakteristik amonyum titreşim piki bulunmaktadır (Ansari et al., 2007, Liu et al., 2009, Sprynsky et al., 2010).

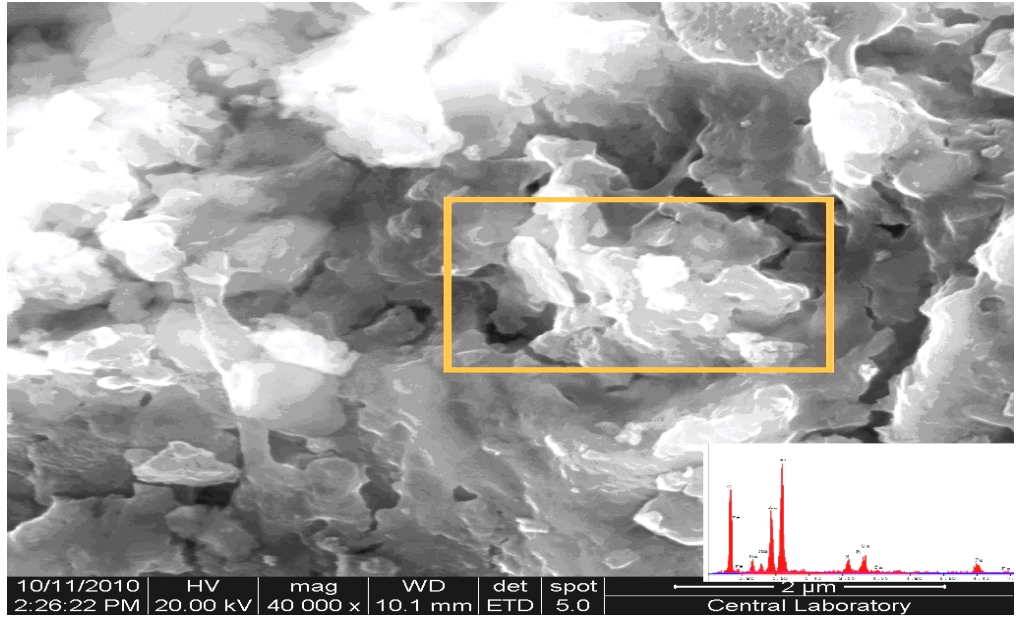


Şekil 4.3. Zn-volkanitin FT-IR spekturumu

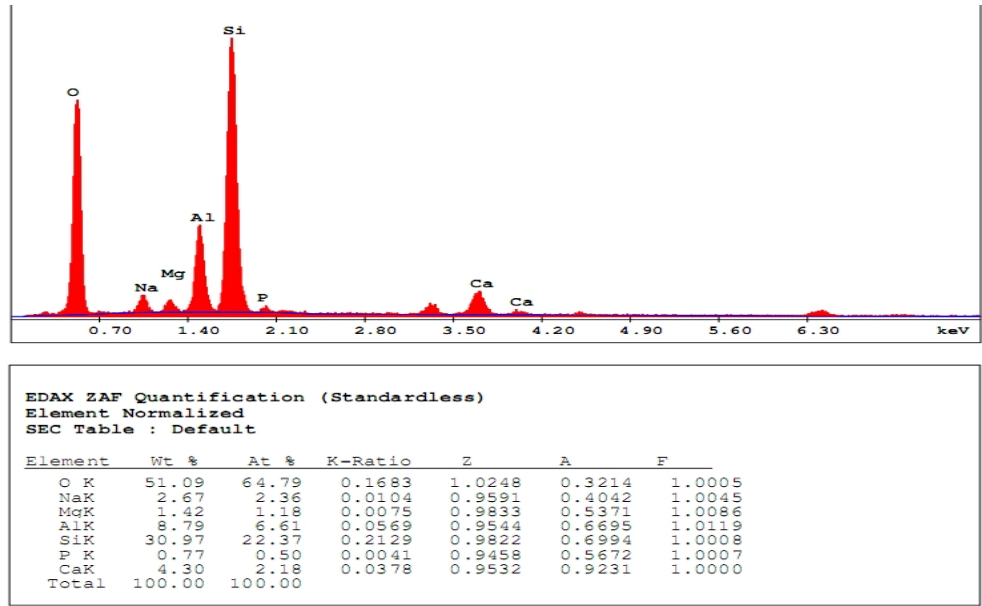
Zn-volkanit FTIR spektrumu incelendiğinde, 1031 cm^{-1} Si-O titreşim piki, $3438\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ civarında O-H gerilme titreşim piki, 407 cm^{-1} Zn-O ve 442 cm^{-1} civarı ZnO titreşim piki bulunmaktadır (Jackson, 1997).

4.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) /EDS sonuçları

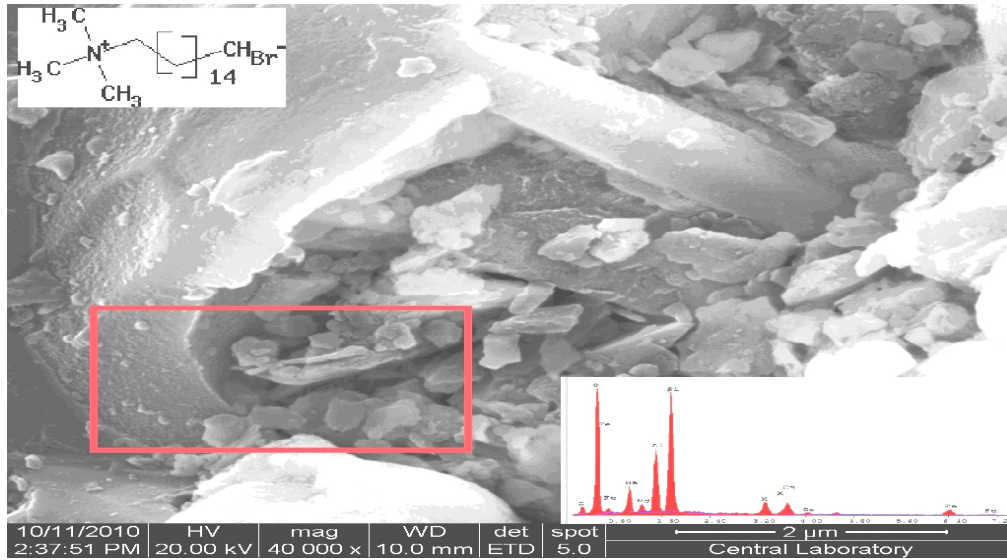
Adsorban olarak kullanılan organik ve inorganik modifiye volkanitlerin SEM görüntüleri QUANTA 400 F Field Emission SEM marka ile alınmış olup Şekil 4.4, 4.6 ve 4.8’de verilmiştir. Cihaza bağlı olarak çalışan Enerji Dağılımlı X-Işınları Mikroanaliz Spektrometresi (EDS)’nin gözenek yapısındaki elementler ve % dağılımları ise Şekil 4.5, 4.7 ve 4.9’da verilmiştir.



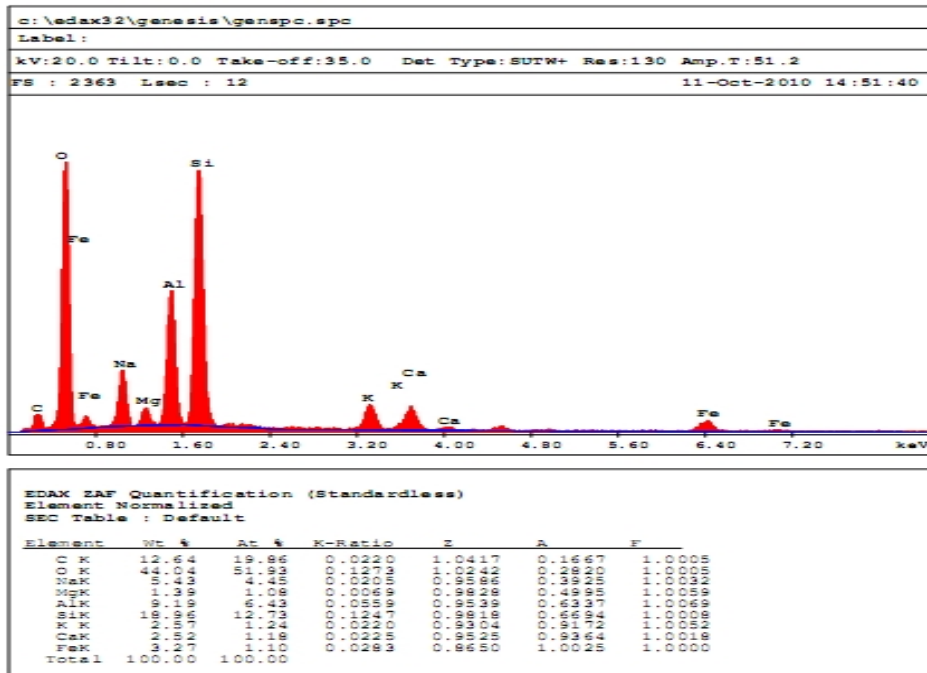
Şekil 4.4. Yüklendiği ham volkanitin SEM görüntüsü (x40000)



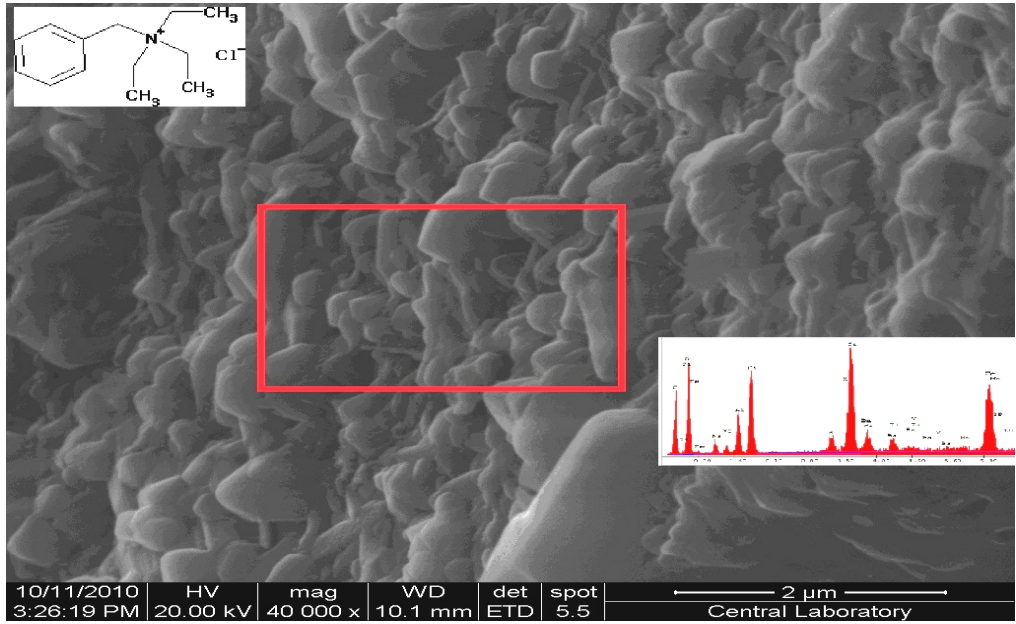
Şekil 4.5. Yüklendiği ham volkanitin EDS dağılımı



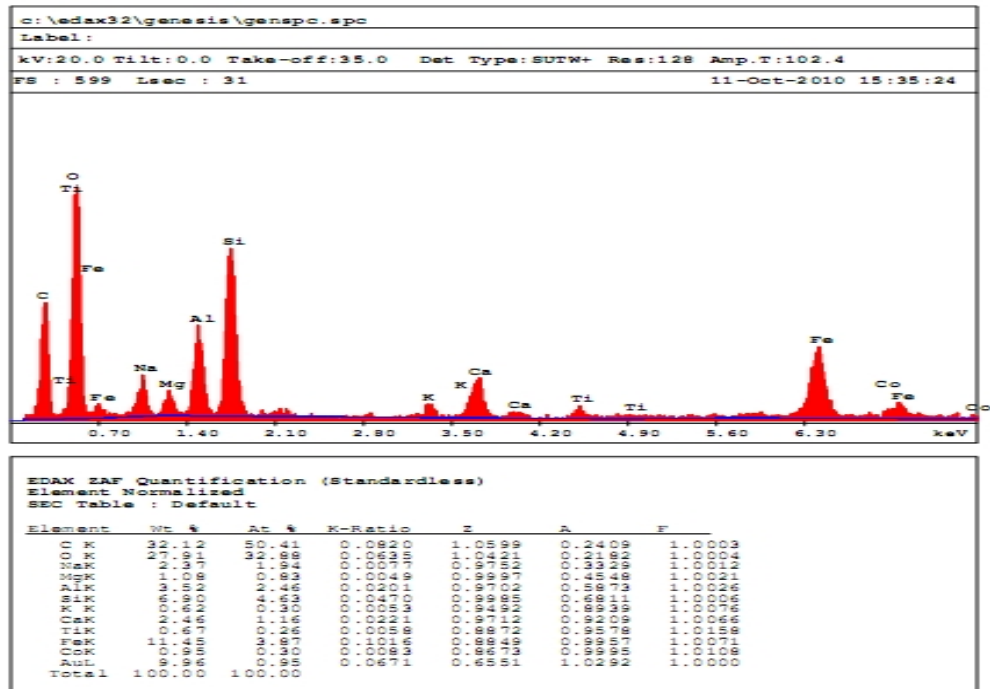
Şekil 4.6. HDTMA -volkanitin SEM görüntüsü (x40000)



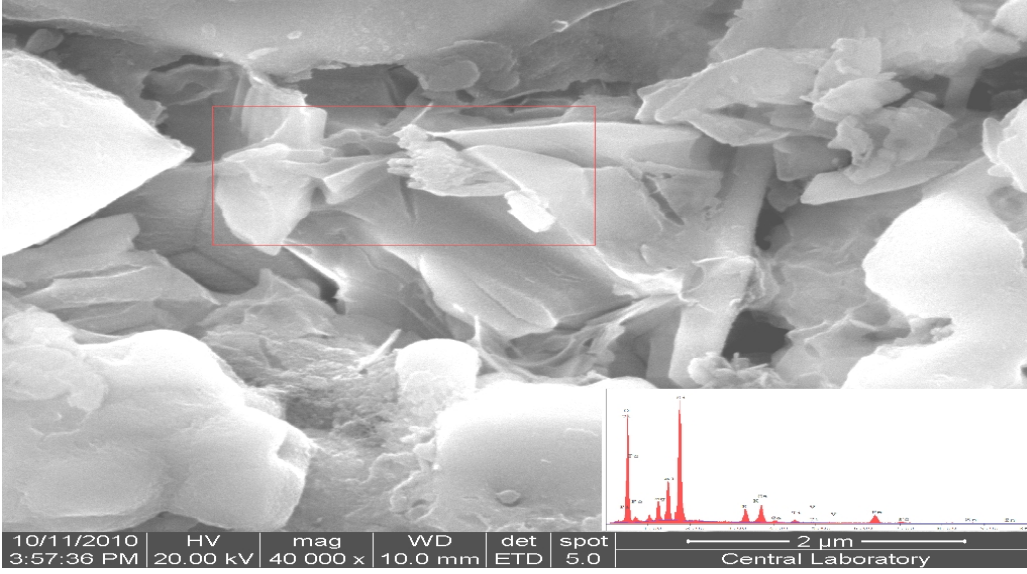
Şekil 4.7. HDTMA- volkanitin EDS dağılımı



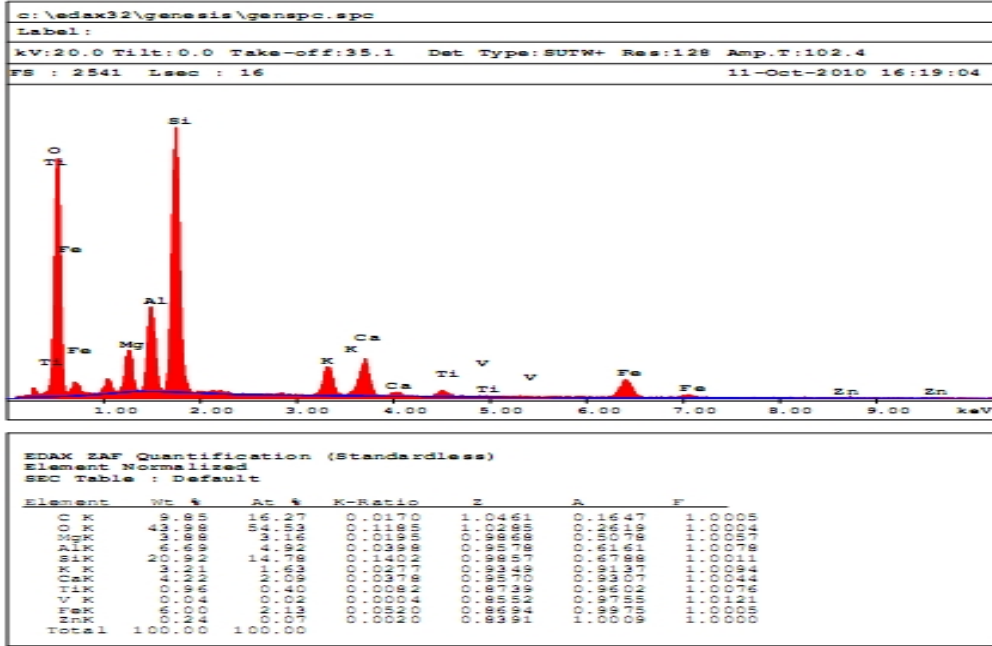
Şekil 4.8. BTEA -volkanitin SEM görüntüsü (x40000)



Şekil 4.9. BTEA-volkanitin EDS dağılımı



Şekil 4.10. Zn -volkanitin SEM görüntüsü (x40000)



Şekil 4.11. Zn-volkanitin EDS dağılımı

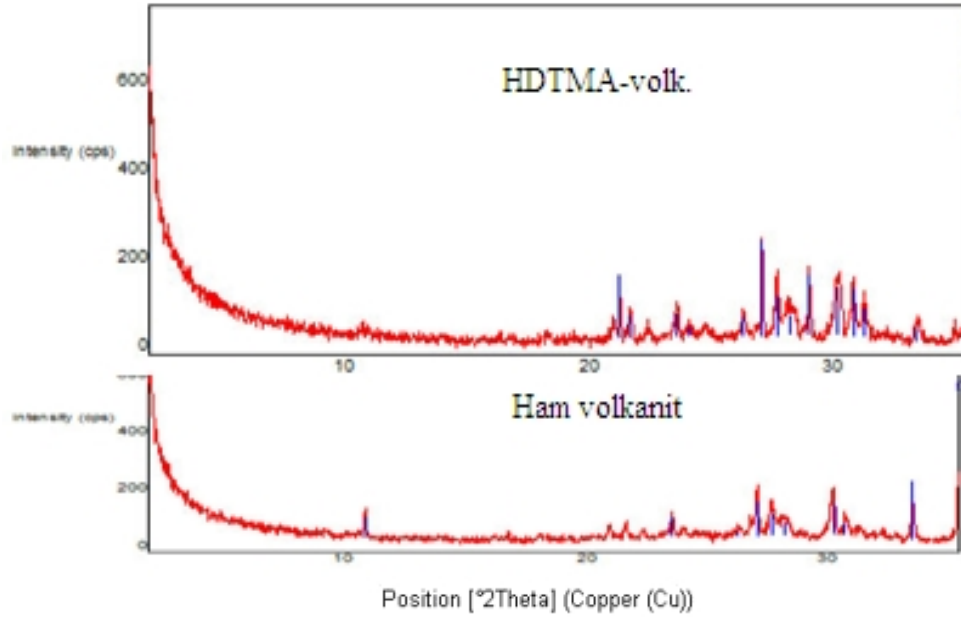
Şekil 4.6, 4.8 ve 4.10'da sırasıyla ham yüklenmemiş volkanitin, HDTMA-volkanitin, BTEA-volkanitin ve Zn-volkanitin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler x40000 kez büyütülmüştür. Krisal boyutları mikrometre ölçeğinde olduğu görülmektedir.

Şekil 4.7, 4.9 ve 4.11'de sırasıyla ham yüklenmemiş volkanitin, HDTMA-volkanitin, BTEA-volkaniti ve Zn-volkanitin EDS dağılımları verilmiştir. EDS dağılımında 0.33 keV'de ham volkanitte C dağılımı gözlenmemekle birlikte,

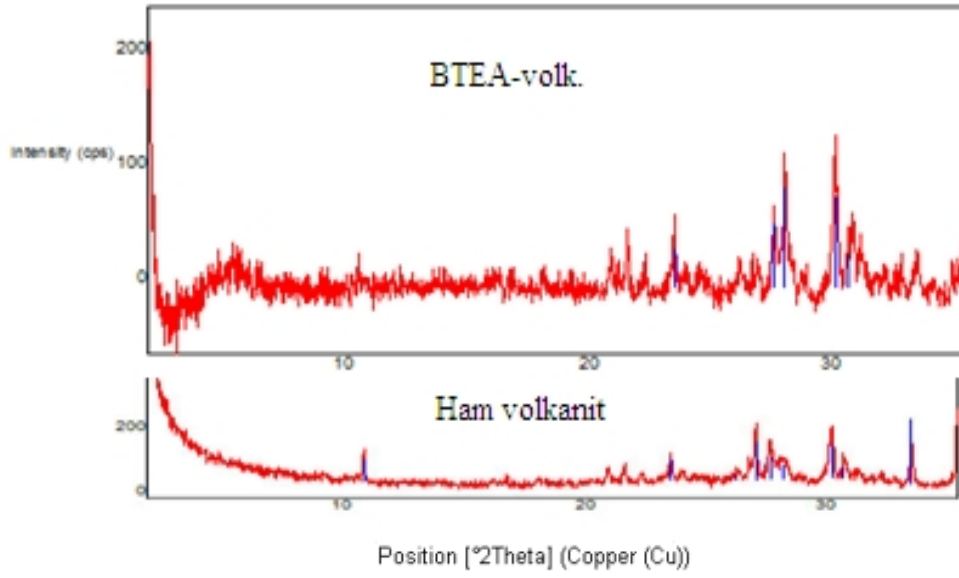
HTDMA-volkanit'te %12.64 ve BTEA-volkanit'te %32.12 olarak görülmüştür. Zn-volkanit'te ise 8.6 keV'de Zn miktarı %0.24 olarak bulunmuştur. Aynı noktada BTEA-volkanit benzen halkası içerdiğinden halka karbonları EDS analizinde karbon yüzdesini arttırmaktadır.

4.1.4. X- Işını kırınımı (XRD) sonuçları

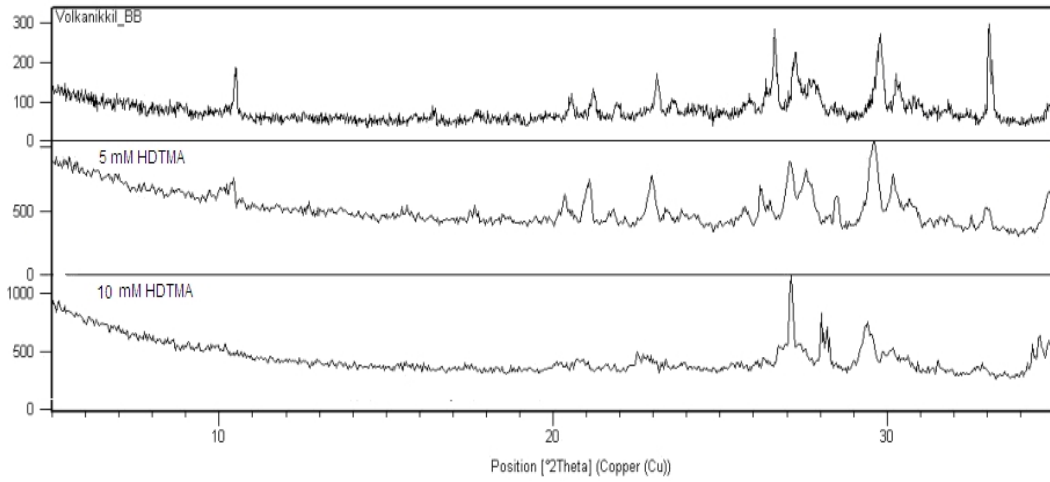
Kullanılan adsorbanların XRD analizleri Rigaku Ultima-IV marka X-Işını Kırınım Cihazı ile alınmış olup, işlenmemiş ham volkanit ile Farklı konsantrasyonlardaki organik yüklemelerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması HDTMA ve BTEA için Şekil 4.12'de ve Şekil 4.13'de verilmiştir.



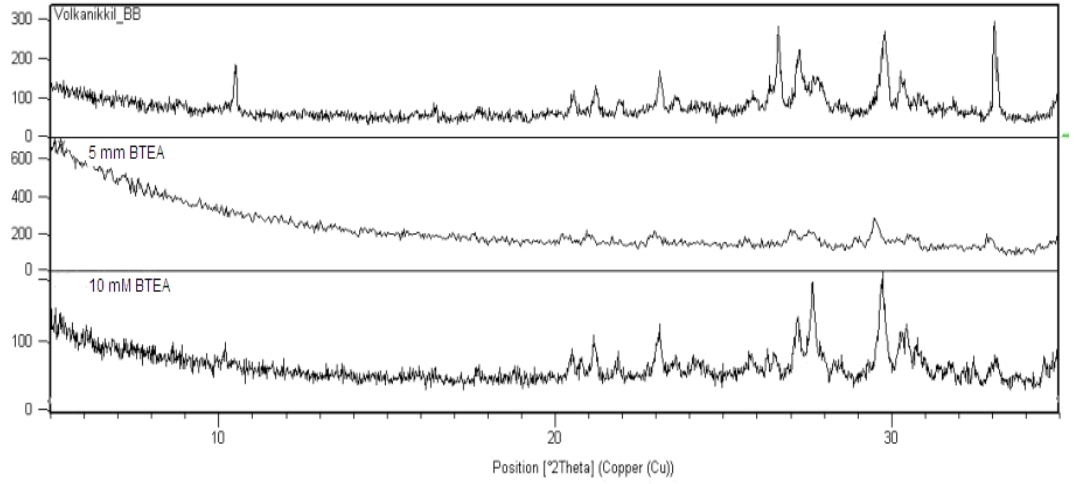
Şekil 4.12. HDTMA- volkanit ve yüklenmemiş ham volkanitin XRD sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.13. BTEA- volkanit ve yüklenmemiş ham volkanitin XRD sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.14. Farklı konsantrasyonlu HDTMA- volkanit ve yüklenmemiş ham volkanitin XRD sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.15. Farklı konsantrasyonlu BTEA- volkanit ve yüklenmemiş ham volkanitin XRD sonuçlarının karşılaştırılması

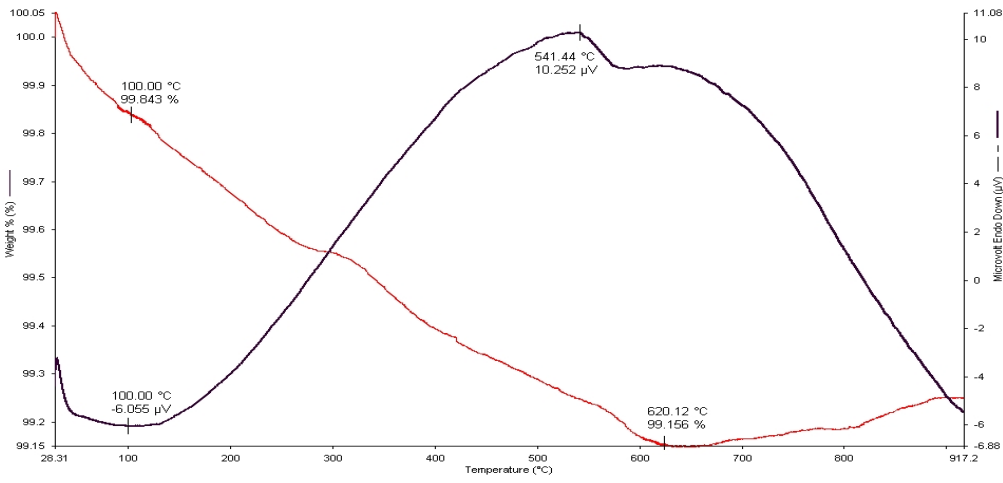
XRD sonuçlarına bakıldığında yapıda, Sanidine ($K Al Si_3O_8$), Tremolit ($Ca_2Mg_5SiO_8 O_{22} (OH)_2$), Augie ($Ca (Fe, Mg) Si_2O_6$) vs gibi kristalik yapılar içerdiği bulunmuştur.

Şekil 4.12'deki HDTMA-volkanit ve yüklenmemiş ham volkanitin XRD sonuçlarının karşılaştırıldığında organik modifiyeli yapıda, 21,28, 29 ve 31 °2Theta değerlerinde artışlar görülmüştür. Şekil 4.13'deki BTEA-volkanit ve yüklenmemiş ham volkanitin XRD sonuçlarının karşılaştırıldığında, BETA modifiyeli yapıda 10 °2Theta altındaki pikler ve 24, 28 ve 31 °2Theta değerlerinde artışlar görülmüştür.

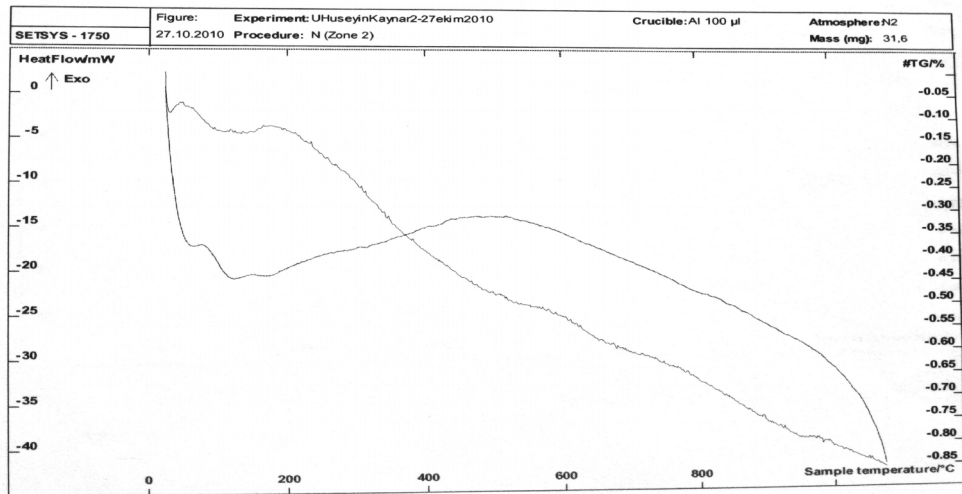
Şekil 4.14 ve 4.15 te ise her bir organo katyonun farklı konsantrasyonlu yüklemelerine ait XRD sonuçları verilmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi, farklı konsantrasyonda her bir organo-volkanitin değerlerinin değiştiği gözlenmektedir.

4.1.5 TGA-DTA

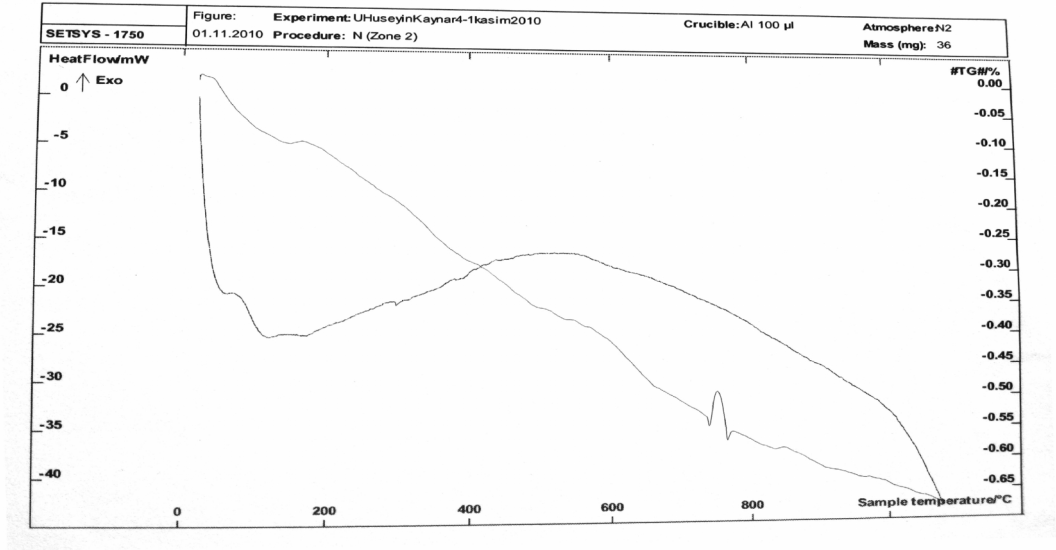
Organik ve inorganik katyon modifiyeli volkanit adsorbanının termal gravimetrik analizleri (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) Setaram Labsys TGA/DTA cihazı ile azot ortamında 25°C -1100°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır. Ham volkanit 20.24 mg, HDTMA-volkanit 31.6 mg, BTEA-volkanit 36 mg, Zn-volkanit ise 60.06 mg toz örnekler üzerinde analizler yapılmış olup; termogramlar Şekil 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19 'da verilmektedir.



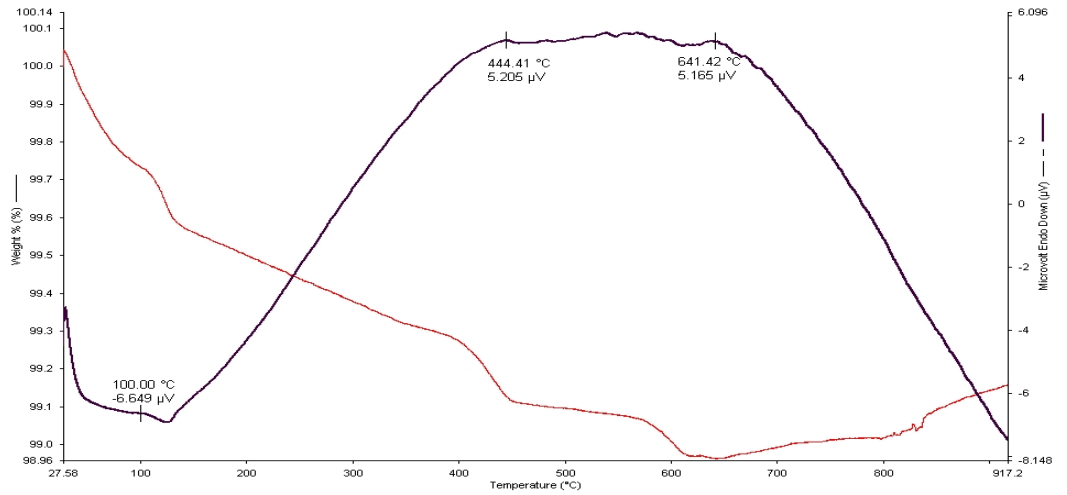
Şekil 4.16; Ham-volkanit adsorbanının termogramı



Şekil 4.17. HDTMA-volkanit adsorbanının termogramı



Şekil 4.18. BTEA-volkanit adsorbanının termogramı



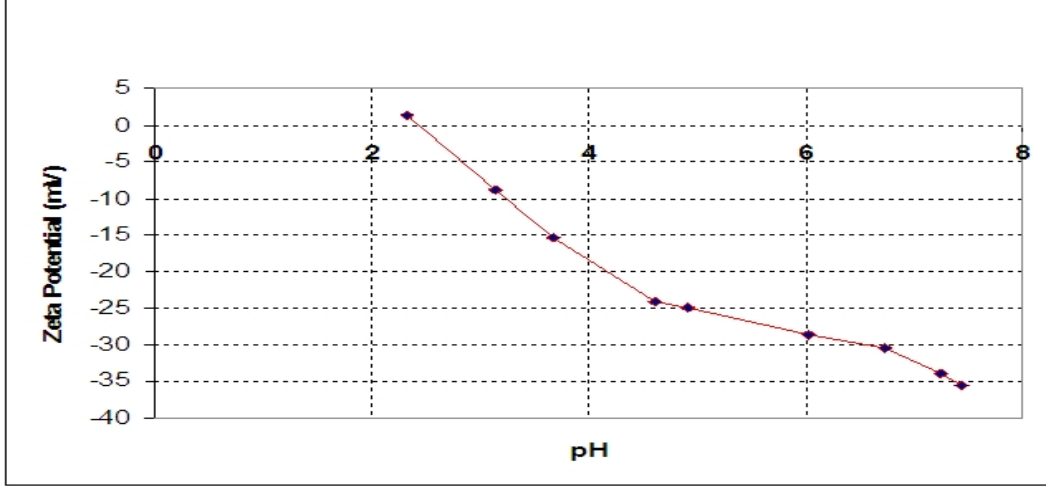
Şekil 4.19. Zn-volkanit adsorbanının termogramı

TG verilerinden Ham-volkanit 'te % kütle kaybı 100- 620 °C aralığında % 3.44, HDTMA-volkanit'te % kütle kayıpları 200-390 °C aralığında %7.66, 420-730 °C aralığında % 6.80 ve 750-1000 °C aralığında %5.06; BTEA-volkanit'te % kütle kayıpları 200-390 °C aralığında %4.44, 420-730 °C aralığında % 6.25 ve 750-1000 °C aralığında %2.22; Zn-volkanit 'te % kütle kayıpları 100-449.71 °C aralığında %3.09, 449-641.04 °C aralığında % 0.77 gözlenmiştir.

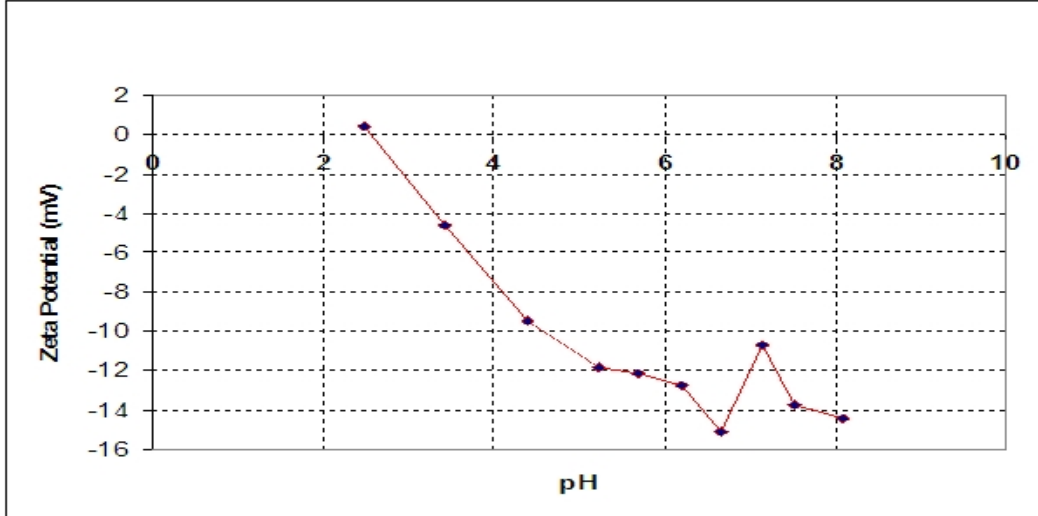
HDTMA-volkanit adsorban yüzeyine yayıldığı için sıcaklık arttıkça bozulması daha kolay gerçekleşmektedir. BTEA-volkanit ise halka yapıları gözeneklerin iç kısımlarına girdiği için bozunma oranları daha azdır.

4.1.6 Zeta ölçümleri

Organik ve inorganik katyon modifiyeli volkanit adsorbanların pH değişimine göre ZETA potansiyel ölçümü MALVERN Nano ZS90 cihazı ile yapılmış olup; ölçümler Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22’de verilmektedir.

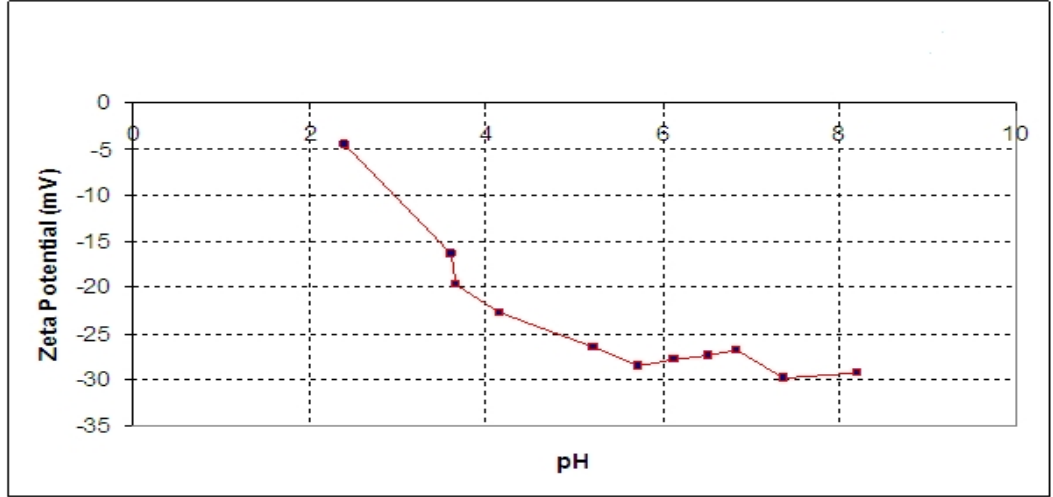


Şekil 4.20. Modifiye edilmemiş ham volkanit adsorbanının zeta potansiyeli üzerine pH etkisi



Şekil 4.21. HDTMA-volkanit adsorbanının zeta potansiyeli üzerine pH etkisi

Şekil 4.20 ve 4.21’de görüldüğü gibi modifiye edilmemiş volkanit pH 2.26 ve HDTMA-volkanit pH 2.32’de izoelektrik noktaya sahiptir. Bu noktada yüzeyde yük yoktur yani toplam pozitif yükle toplam negatif yük dengede demektir. pH arttıkça, modifiye edilmemiş ham volkanit -36 mV negatif bir zeta potansiyel değerlerine ulaşırken, HDTMA–volkanit -15 mV negatif bir zeta potansiyel değerlerine ulaşmaktadır. HDTMA’lu organik katyon yüklemesi ile yüzeydeki yük değerleri pozitif’e kaymaktadır.



Şekil 4.22. BTEA-volkanit adsorbanının zeta potansiyeli üzerine pH etkisi

Şekil 4.22 de görüldüğü gibi halkalı yapıdaki BTEA-volkanit pH 2-8 aralığında bir izoelektrik noktaya sahip değildir ve bu aralıktaki pH değerlerinde negatif bir zeta potansiyel değeri gösterir. pH arttıkça -29 mV negatif bir zeta potansiyel değerlerine ulaşmaktadır.

4.1.7 Organik ve inorganik volkanit adsorbanının yüzey alanı ölçülmesi

Organik ve inorganik katyon modifiyeli volkanit adsorbanın yüzey alanı ölçümü Quantachrome Corporation, Autosorb-6 cihazı ile yapılmıştır. Tüm örnekler gaz adsorpsiyon/desorpsiyon işlemlerinden önce aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. İşlem için, yeterli miktarda örnek ölçüm hücrelerine koyularak, vakumda normal kil için 300°C’da, organokil için 50 °C gaz uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. Böylece katı yüzeyinde ya da gözeneklerindeki nem ve açık gözenekle adsorpsiyon/desorpsiyon verileri elde edildikten sonra, Brunauer-Emmet- Teller (BET) yüzey alanları tek nokta yerine çok nokta tercih edilerek hesaplanmıştır. Adsorbanların yüzey alanları Çizelge 4.2’de, gözenek hacmi verileri Çizelge 4.3’te ve gözenek büyüklüğü verileri Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.2. Modifiye edilmemiş ve modifiyeli volkanilerin yüzey alanı verileri.

Yüzey alanı verileri	Ham-volk. (m ² /g)	HDTMA- volk. (m ² /g)	BTEA -volk (m ² /g)	Zn-volk. (m ² /g)
Çok Noktalı BET	3.265	3.152	5.329	4.281
Kümülatif Adsorpsiyon Yüzey Alanı (BJH Metodu)	5.500	5.663	6.382	5.767
Kümülatif Desorpsiyon Yüzey Alanı (BJH Metodu)	9.255	11.49	10.89	9.897
Kümülatif Adsorpsiyon Yüzey Alanı (DH Metodu)	6.111	5.876	6.525	6.233
Kümülatif Desorpsiyon Yüzey Alanı (DH Metodu)	9.781	11.85	11.44	10.03
Mikro gözenek Alanı (DR Metodu)	4.063	3.034	4.500	4.148

Yüzey alanı verileri incelendiğinde, çok noktalı BET ham volkanite (3.265 m²/g) göre BTEA-volkanit yapısında en fazla artma (5.329 m²/g) gözlenmiştir. HDTMA-volkanit yapısında ise azalma (3.152 m²/g) gözlemiştir. Azalma nedeni olarak, HDTMA'un uzun zincirli büyük molekülü organik katyonun azot uçları sterik engeli nedeniyle volkanit yaprak yüzeylerine düzenli olarak yoğunlaşıp paketlenerek yayılması (Oyanedel-Craver et al., 2006) ve iç gözeneklere girememesi N₂ gazının iç yüzeylere kadar ulaşamadığını sadece dış yüzeylere ulaşabildiğini göstermektedir.

BTEA ise halkalı yapıda olduğundan iç yüzeylere daha rahat girdiği ve kol uzunluklarının kısa olması nedeniyle tabakalar arasına tutunan organik katyonlar arasında oluşan yeni gözeneklerden dolayı artış gösterdiği düşünülmektedir (Oyanedel-Craver et al., 2006). Zn-volkanitte ise çok noktalı BET yüzey alanı artmıştır.

Çizelge 4.3. Modifiye edilmemiş ve modifiyeli volkanilerin gözenek hacmi verileri.

Gözenek Hacmi Verileri	Ham-volk. (cc/g)	HDTMA-volk. (cc/g)	BTEA - volk. (cc/g)	Zn-volk. (cc/g)
Kümülatif Adsorpsiyon gözenek Hacmi (BJH Metodu)	1.283E-02	8.226E-03	1.422E-02	1.32E-02
Kümülatif Desorpsiyon gözenek Hacmi (BJH Metodu)	1.341E-02	1.127E-02	1.546E-02	1.44E-02
Kümülatif Adsorpsiyon gözenek Hacmi (DH Metodu)	1.276E-02	8.096E-03	1.380E-02	1.360E-02
Kümülatif Desorpsiyon gözenek Hacmi (DH Metodu)	1.326E-02	1.109E-02	1.527E-02	1.43E-02
Mikro gözenek Hacmi	1.448E-03	1.081E-03	1.603E-03	1.55E-03
Kümülatif Gözenek Hacmi (HK Metodu)	7.721E-04	4.238E-04	6.273E-04	6.277E-04
Kümülatif Gözenek Hacmi (SF Metodu)	8.372E-04	4.662E-04	6.898E-04	7.238E-04

Gözenek hacmi verileri incelendiğinde, kümülatif adsorpsiyon ve desorpsiyon gözenek hacmi ham volkanite (1.283E-02 cc/g) göre BTEA-volkanit (1.422E-02 cc/g) ve Zn-volkanit (1.32E-02 cc/g) yapısında artma ve HDTMA-volkanit yapısında ise azalma (8.226E-03 cc/g) gözlenmiştir.

Çizelge 4.4. Modifiye edilmemiş ve modifiyeli volkanilerin gözenek büyüklüğü verileri.

Gözenek büyüklüğü verileri	Ham-volk. (Å)	HDTMA-volk. (Å)	BTEA -volk. (Å)	Zn-volk. (Å)
Adsorpsiyon Gözenek Çapı (BJH metodu)	25.20	34.97	23.15	27.34
Desorpsiyon Gözenek Çapı (BJH metodu)	21.37	18.87	21.37	21.42
Adsorpsiyon Gözenek Çapı (DH metodu)	25.20	34.97	25.15	25.11
Desorpsiyon Gözenek Çapı (DH metodu)	21.37	18.87	21.37	22.08
Mikro gözenek genişliği (DR metodu)	62.88	77.23	77.38	69.78
Gözenek Çapı (DA metodu)	26.40	30.40	30.40	28.17
Gözenek Genişliği (HK metodu)	3.625	19.33	19.33	11.10
Gözenek Çapı (SF metodu)	4.292	38.71	38.71	15.64

Gözenek büyüklüğü verileri incelendiğinde, adsorpsiyon gözenek çapı ham volkanite (25.20 Å) göre BTEA-volkanitte azaldığı (23.150 Å) yani halkalı kısmın gözeneğe yerleştiği, HDTMA- volkani yapısında ise yüzeye yayıldığı için artış ((34.97 Å) gözlenmiştir. Zn-volkanit yapısında artış (27.34 Å) gözlenmiştir.

4.2 Optimum Uranyum Alım Koşullarının İncelenmesi

4.2.1 Farklı konsantrasyonda organik ve inorganik katyon yüklemeleri

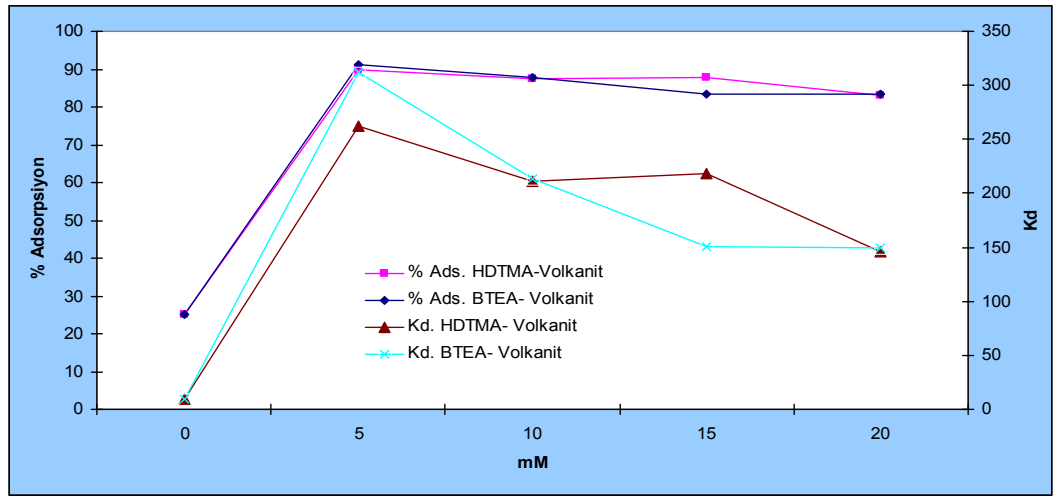
Uranyumun organik ve inorganik modifiyeli volkanite adsorpsiyonuna organik ve inorganik katyon konsantrasyon etkisi incelenirken, 20 ppm U için aşağıda belirtilen her bir adsorbana ait koşullarda denemeler yapılmıştır. Konsantrasyon değişmesiyle adsorbanlar üzerine çözüldü uranyum adsorpsiyonunun ve dağılma katsayısının değişimi HDTMA-volkanit ve BTEA-volkanit için Çizelge 4.5 ve Şekil 4.23’de gösterilmiş, farklı konsantrasyonlu Zn-volkanit için çözüldü uranyum adsorpsiyonunun ve dağılma katsayısının değişimleri ise Çizelge 4.6 ve Şekil 4.24’te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Uranyumun organik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda organik konsantrasyon etkisi (20 ppm U, 30 mL/1 gr, 24 saat).

mM	HDTMA-volknt		BTEA-volknt	
	%U Ads.	Kd (mL/g)	%U Ads.	Kd (mL/g)
0	25.15	10.08	25.15	10.08
5	89.74	262.44	91.24	312.47
10	87.54	210.67	87.71	214.10
15	87.94	218.68	83.44	151.13
20	82.95	145.90	83.34	150.07

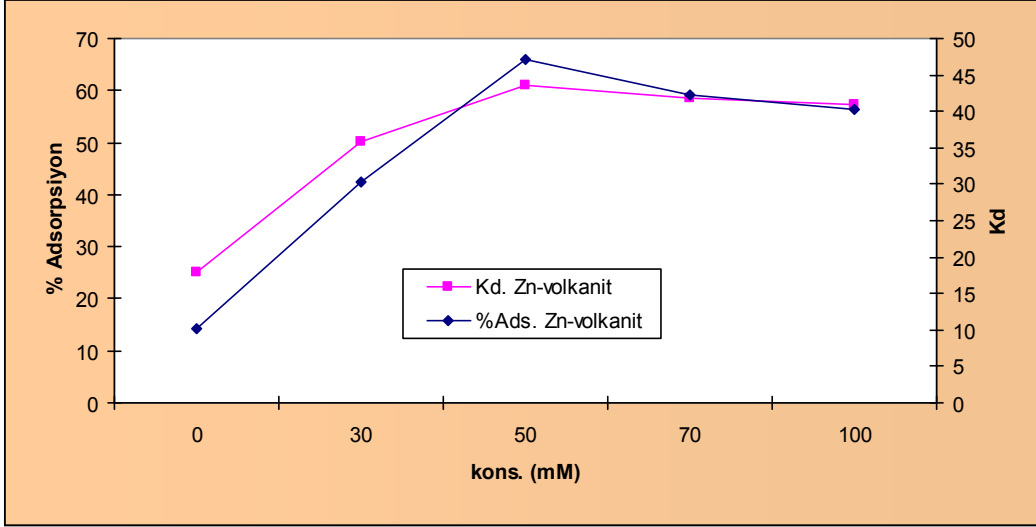
Çizelge 4.6. Uranyumun inorganik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda inorganik konsantrasyon etkisi (20 ppm U, 30 mL/1 gr, 24 saat).

Zn-Volkanit		
Konst. (mM)	%U Ads.	Kd(mL/g)
0	25.15	10.08
0.03	50.21	30.25
0.05	61.11	47.13
0.07	58.42	42.15
0.10	57.24	40.16



Şekil 4.23. Uranyumun organik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda organik konsantrasyon etkisi

Başlangıçta konsantrasyonun artmasıyla HDTMA-volkanit ve BTEA-volkanit moleküllerinin zincirleri ile volkanit arasındaki yüzey pozitif duruma gelmektedir. 5 mM konsantrasyonda, hidrokarbon zincirler aralarında Van der Waals kuvvetleriyle ikinci tabakayı oluşturur. Elektrostatik etkileşim nedeniyle adsorpsiyon miktarı artmaktadır. Organik katyon konsantrasyonu 5 mM üzerine çıktığında hidrokarbon zincirlerinin etkileşimi daha etkin hale gelerek misellerin oluşumu gerçekleşir ve bu kritik misel noktasından sonra adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır (Dikmen, 2007). Elde edilen alım verimi ve K_d değerleri incelendiğinde, her iki organovolkanitte 5 mM uygun konsantrasyon olarak alınmıştır.



Şekil 4.24. Uranyumun Zn-volkanite adsorpsiyonunda çinko konsantrasyonu etkisi

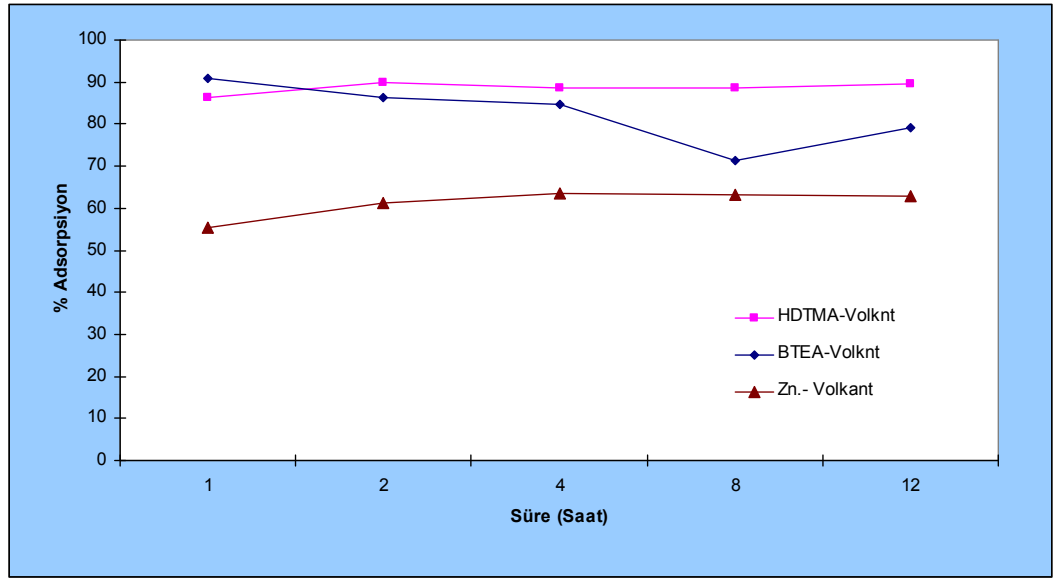
Veriler incelendiğinde, Zn-volkanit için en uygun konsantrasyonun 50 mM olduğu bulunmuştur. Artan Zn^{2+} konsantrasyonun da elektrostatik etkileşimler azalmakta ve adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir.

4.2.2. Çalkalama süresinin etkisi

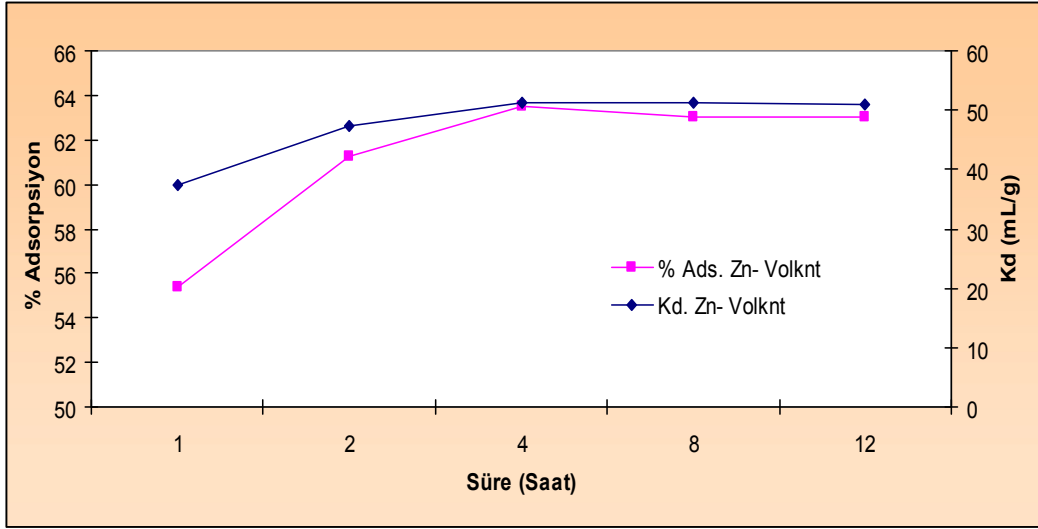
Adsorpsiyonda etkili parametrelerden biri olan çalkalama süresinin etkisi, 20 ppm'lik uranyum çözeltisi ile 30 mL ve bir gr adsorban ile 1-12 saat'lik zaman aralığında gerçekleştirilmiştir. Çalkalama süresinin değişmesiyle organik ve inorganik modifiyeli volkanit üzerine çözeliden uranyum adsorpsiyon ve dağılım katsayısı değişimi Çizelge 4.7 ve Şekil 4.25, 4.26'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.7. Uranyumun Organik ve İnorganik Katyonlu-volkanite Adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi (20 ppm U, 30 mL/1 gr; HDTMA-Volkanit 5 mM ; BTEA-Volkanit 5 mM; Zn-Volkanit 50 mM).

Süre (saat)	HDTMA-Volkanit		BTEA-Volkanit		Zn-Volkanit	
	%U Ads.	Kd	%U Ads.	Kd	%U Ads.	Kd
1	86.44	191.18	90.89	199.29	55.41	37.28
2	89.78	263.47	86.42	190.91	61.24	47.40
4	88.68	234.90	84.75	166.66	63.48	51.15
8	88.49	230.63	71.34	74.66	63.05	51.19
12	89.69	260.88	79.07	113.31	63.01	51.10



Şekil 4.25. Uranyumun organik ve inorganik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi



Şekil 4.26. Uranyumun İnorganik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi

Elde edilen alım verimi ve K_d değerleri incelendiğinde, HDTMA-volkanit'in 2 saat, BTEA-volkanit'in 1 saat ve Zn-volkanitin ise 4 saat çalkalama süresi uygun süre olarak alınmıştır.

4.2.3. pH Etkisi

Ağır metallerin ve radyonüklidlerin adsorpsiyon çalışmalarında çözeltilerin başlangıç pH değeri, adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametredir. Adsorpsiyon prosesinde pH; çözeltideki metal iyonlarının türleşmesinde, metal iyonlarının çökmesinde ve adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların iyonizasyonunda etkindir.

Çözelti pH'ının adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkilerini incelemek üzere, pH 2-6 aralığında olacak şekilde 20 ppm'lik Uranil Asetat çözeltileri hazırlanmıştır. bir gram organik ve inorganik modifiyeli adsorban 30 mL uranil asetat çözeltileri 20 °C sıcaklık ve adsorbanlara ait farklı zaman dilimlerinde temas ettirilerek optimum pH değerleri saptanmıştır.

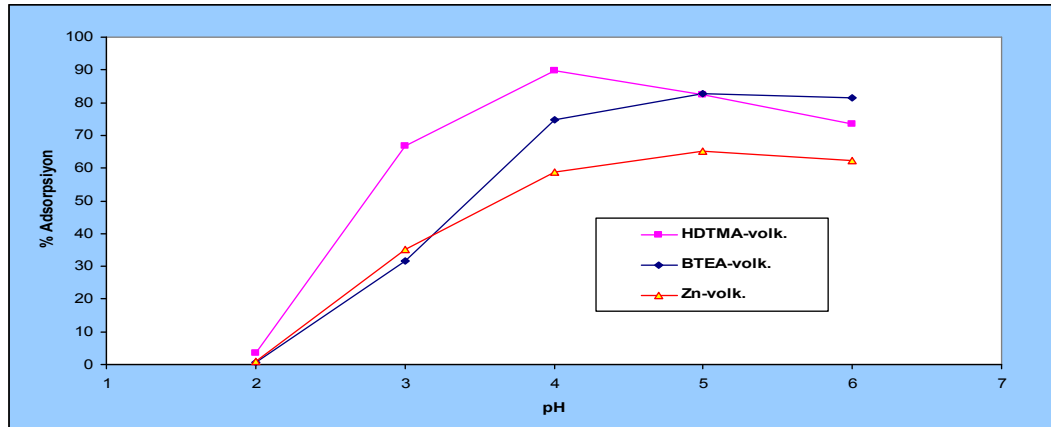
Adsorpsiyonunda iyon değişimi mekanizması karmaşıktır. Bunun nedeni ise uranil katyonlarının (UO_2^{2+}) sulu çözeltilerde çalışma pH'ı aralığında hidrolizlenmesidir. Hidrolize uranyum türlerinin oranları çözelti pH'ına ve çözeltideki toplam uranyum konsantrasyonuna bağlıdır. Asidik bölgeden nötrale

yakın pH'lara kadar, çözeltilerde bulunan başlıca dört hidrolize kompleks iyon (UO_2^{2+} , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_3\text{OH}^{5+}$) bulunmaktadır (Khani, 2006).

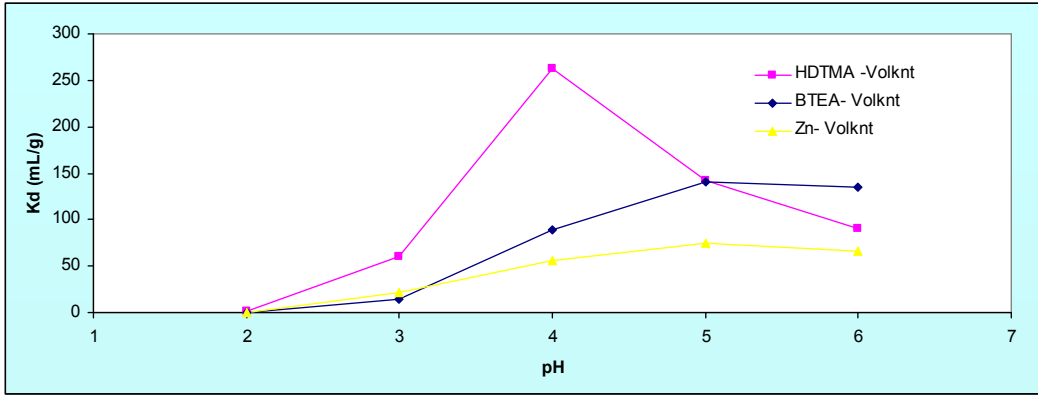
Şekil 2.1'den de anlaşılacağı gibi, pH 1-4 aralığının da baskın tür UO_2^{2+} 'dir. Sulu çözeltinin pH'ı 2'den 4'e arttırıldığında H_3O^+ iyonlarının adsorpsiyonu azalırken UO_2^{2+} iyonlarınınki ise artmaktadır. pH 4 ün üzerinde UO_2^{2+} iyonları, $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ve $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ gibi hidroksi iyonları oluştururken hidroliz olmaya başlar. Bu hidroksi iyonları, UO_2^{2+} iyonları ile karşılaştırıldığında daha zayıf adsorplanır ve uranyum iyonlarının adsorpsiyonu düşmeye başlar. pH 7'nin üzerinde UO_2^{2+} iyonları izlenemez, çünkü hidroksit iyonlarının oluşumu nedeniyle çökme başlar (Gök, 2010).

Çizelge 4.8. Farklı pH değerlerinde organik ve inorganik katyonlu volkanitlerin U adsorpsiyonu (20 ppm U, 30 mL/1 gr; HDTMA-Volkanit 5 mM, 2 saat; BTEA-Volkanit 5 mM, 1 saat; Zn-Volkanit 50 mM, 4 Saat).

pH	HDTMA-Volkanit		BTEA-Volkanit		Zn-Volkanit	
	%U Ads.	Kd	%U Ads.	Kd	%U Ads.	Kd
2	3.40	1.05	0.74	0.22	1.10	0.44
3	66.87	60.55	31.68	13.91	35.12	21.65
4	89.77	263.25	74.69	88.53	58.63	56.68
5	82.51	141.52	82.83	140.21	65.12	74.68
6	73.44	89.95	81.39	134.23	62.22	65.87



Şekil 4.27. Uranyumun organik ve inorganik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda pH etkisi



Şekil 4.28. Uranyumun organik ve inorganik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda pH etkisi

Şekil 4.28’de görüldüğü gibi yapılar nedeniyle deneysel verilere göre optimum pH değerleri, HDTMA-volkanit için pH 4.0; BTEA-volkanit için pH 5.0 ve Zn-volkanit için pH 5.0 olarak belirlenmiştir.

Organik katyonlu volkanitte organik katyondan gelen alkali amonyum iyonlu organik zincir yapıları ve volkanitin yüzeyindeki bazik bazalt türler nedeniyle adsorpsiyon prosesi pH değişiminden etkilenmektedir. pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azalma nedeni, hidroliz olan uranyum türleri ile yüzeydeki negatif yüklü adsorbanlar arasındaki kulombik etkileşimlerdir. pH arttığında, pozitif yüzey yükünde bir düşme olur ve bu adsorplanan metal iyonlarının daha düşük kulomb etkileşimine neden olduğundan adsorpsiyon azalır (Guerra et al., 2010).

Uranyum iyonlarının organik volkanite adsorpsiyonunda; Organo killerdeki metal alım mekanizması, kil yüzeyindeki Ca^{2+} iyonları ile katyon değişimi esnasında ve aynı zamanda kil kafes köşelerindeki silano ve alimino gruplar ile iç küresel komplekslerin oluşumu esnasında gerçekleşir (Oyanedel-Craver et al, 2006). Diğer bir adsorpsiyon önerisi ise, uranyum alımında Optimum pH’a doğru yükselme olurken pozitif yüzey yüklerinin azalımı ile adsorplanan amonyum iyonlarının coulombik itmeleri zayıflar ve bu noktada tutunma başlar (Guerra et al., 2010).

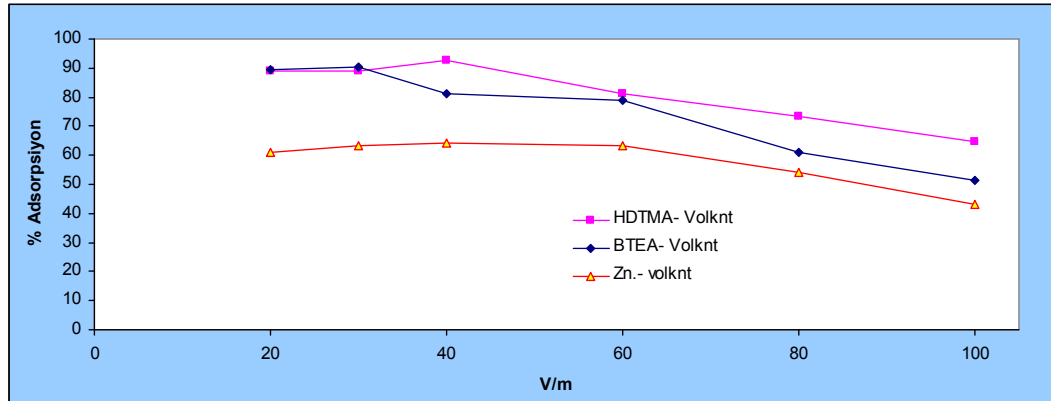
4.2.4. V/m Oranının Etkisi

V/m oranının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisinin görülmesi amacıyla farklı sıvı/katı oranlarında (20-30-40-60-80-100 mL/g) denemeler

gerçekleştirilmiştir. Deneylerde hacim sabit tutulup kütle miktarı değiştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.9 ve Şekil 4.29’de verilmektedir.

Çizelge 4.9. Farklı V/m değerlerinde organik ve inorganik katyonlu volkanitlerin u adsorpsiyonu (20 ppm U, HDTMA-Volkanit: 5 mM, 2 saat, pH 4; BTEA- Volkanit 5 mM, 1 saat, pH 5; Zn-Volkanit, 50 mM, 4 saat, pH 5).

V/m	HDTMA-Volkanit		BTEA-Volkanit		Zn-Volkanit	
	%U Ads.	Kd	%U Ads.	Kd	%U Ads.	Kd
20	88.95	17.79	89.46	17.89	61.12	31.44
30	89.21	26.77	90.29	27.09	63.49	52.17
40	92.57	37.03	81.24	32.49	64.21	78.98
60	81.39	48.84	78.73	47.24	63.42	76.68
80	73.57	58.86	61.05	48.84	54.23	75.87
100	64.64	12.93	51.24	51.24	43.12	62.11



Şekil 4.29. Uranyumun organik ve inorganik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda V/m etkisi

Deneyisel verilere göre optimum V/m değerleri, HDTMA-volkanit için 40, BTEA-volkanit için 30 ve Zn-volkanit için 40 olarak belirlenmiştir. Bütün adsorbanlar V/m artışıyla, uranyum alım oranları belli bir değere yükseldikten sonra düşmeye başlamıştır. BTEA-volkanit adsorbanında halkalı yapı olduğu için bu düşme hızı daha fazladır.

4.2.5. Uranyum konsantrasyonunun etkisi

Uygun V/m değerlerinin belirlenmesinden sonra her bir adsorbana ait optimum V/m, °C, süre ve pH’da 20, 40, 60, 80 ve 100 ppm’lik uranyum

konsantrasyonuna sahip çözeltiler adsorban ile karıştırılarak, uranyum konsantrasyon etkisi incelenmiştir. Bu konsantrasyonlar da HDTMA-volkanit, BTEA-volkanit ve Zn-volkanit tarafından alınan uranyum miktarları ve hesaplanan K_d değerleri sırasıyla Çizelge 4.10, 4.11, 4.12 ve Şekil 4.30'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.10. Uranyumun HDTMA-volkanitine adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (40 V/m 2 saat 20 °C, pH 4).

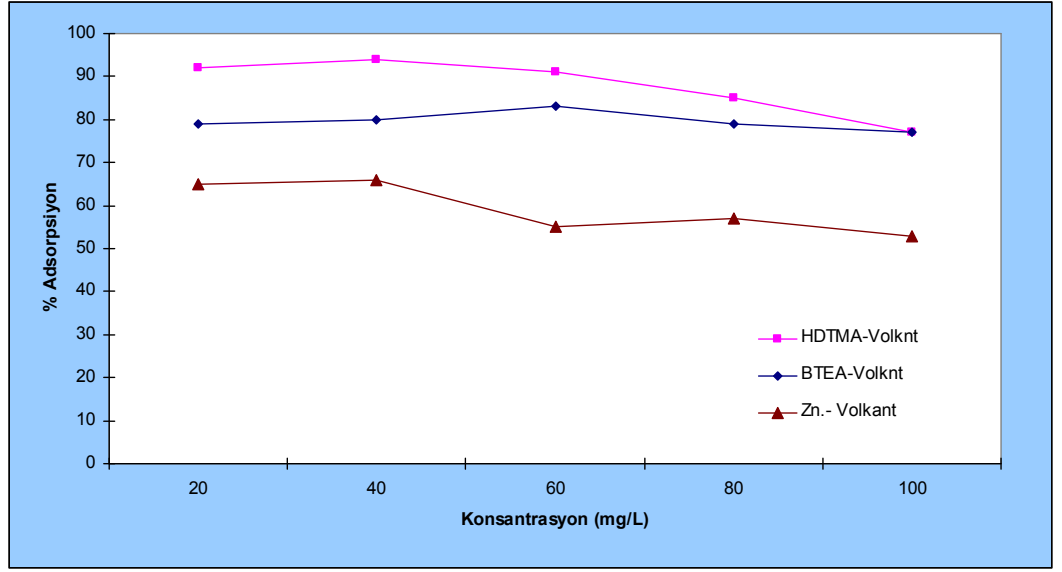
U Kons. (ppm)	Çözeltideki U kons. (ppm)	% Ads U	Kd (mL/g)	Denge pH
20	1.60	92	460	7.12
40	2.31	94	651	7.33
60	5.43	91	401	7.47
80	11.91	85	228	7.40
100	22.49	77	138	7.42

Çizelge 4.11. Uranyumun BTEA-Volkanitine Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun Etkisi (30 V/m , 1 saat 20 °C, pH 5).

U Kons (ppm)	Çözeltideki U kons. (ppm)	% Ads U	Kd (mL/g)	Denge pH
20	4.21	79	112	7.51
40	8.11	80	118	7.85
60	10.31	83	145	8.02
80	16.85	79	111	7.85
100	23.13	77	100	7.82

Çizelge 4.12. Uranyumun Zn-volkanitine adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi (40 V/m , 4 saat, 20 °C pH 5).

U Kons. (ppm)	Çözeltideki U kons. (ppm)	% Ads U	Kd (mL/g)	Denge pH
20	6.96	65	75	6.35
40	13.51	66	78	6.24
60	26.94	55	49	6.87
80	34.15	57	54	6.82
100	46.71	53	46	6.19



Şekil 4.30. Uranyumun organik ve inorganik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda konsantrasyon etkisi

Şekil 4.30'dan da görüldüğü gibi HDTMA-volkanit için en yüksek alım verimi %94 (K_d 651) olan 40 ppm uranyum, BTEA-volkanit için en yüksek alım verimi %83 (K_d 145) olan 60 ppm ve Zn-volkanit için en yüksek alım verimi %66 (K_d 78) olan 40 ppm optimum çalışma konsantrasyonu belirlenmiştir.

4.2.6. Sıcaklık Etkisi

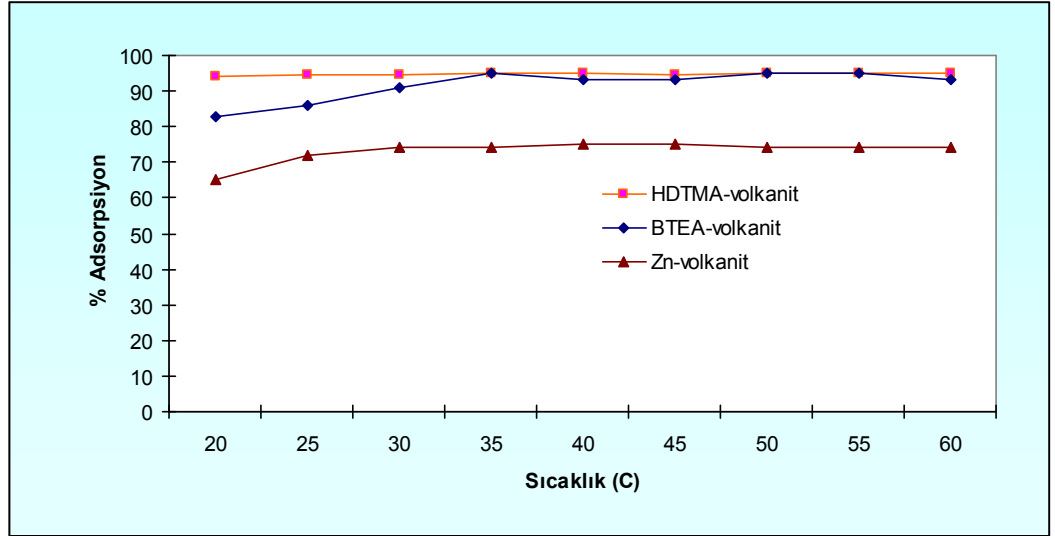
Uranyumun organik ve inorganik modifiyeli volkanite adsorpsiyonuna ortam sıcaklığının etkisini incelemek için aşağıda belirtilen her bir adsorbana ait koşullarda 20-60 °C arasındaki sıcaklıklarda termostatlı su banyosunda çalkalanmıştır. Sıcaklık değişmesiyle adsorbanlar üzerine çözeltiden uranyum adsorpsiyonunun ve dağılma katsayısının değişimi HDTMA-volkanit, BTEA-volcani ve Zn-volkanit için sırasıyla Çizelge 4.13, 4.14 ve Şekil 4.31'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.13. Uranyumun HDTMA –volkanit ve BTEA-volkanit’e adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (HDTMA-Volkanit: 40 V/m, 2 saat, 40 ppm, pH 4; BTEA- Volkanit: 30 V/m, 1 saat, 60 ppm, pH 5).

HDTMA-volkanit				BTEA-volkanit		
Sıcaklık (° C)	% Ads.	Kd (mL/g)	Denge pH	% Ads.	Kd (mL/g)	Denge pH
20	94.21	650	7.32	83.01	145	8.02
25	94.32	664		83.34	149	
30	94.41	675	7.43	86.34	185	7.98
35	94.56	695		88.34	229	
40	94.60	701	7.80	91.36	297	8.00
45	94.60	705		93.12	423	
50	95.03	765	7.73	95.17	542	7.98
55	95.01	762		95.35	560	
60	94.90	745	7.68	93.48	405	7.93

Çizelge 4.14. Uranyumun Zn-volkanitine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (40 V/m, 4 saat, 40 ppm, pH 5).

Zn-volkanit				
Sıcaklık (° C)	% Ads.	Kd (mL/g)	Denge pH	
20	65	75	6.78	
25	72	89		
30	74	116	7.02	
35	74	117		
40	75	121	7.23	
45	75	124		
50	74	112	7.12	
55	74	114		
60	74	116	7.10	



Şekil 4.31. Uranyumun organik ve inorganik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

Şekil 4.31’den da görüldüğü gibi HDTMA-volcanit için 765 dağılım katsayılı 50 °C, BTEA-volcanit için 542 dağılım katsayılı 50 °C ve Zn-volcanit için 121 dağılım katsayılı 40 °C optimum çalışma sıcaklıkları belirlenmiştir.

4.3 Optimum Uranyum Alım Koşulları ve Standart Sapma Değerleri

Uranyum adsorpsiyonunda optimum alım koşulları Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Uranyumun adsorpsiyonunda optimum koşulları.

Parametreler	HDTMA-Volcanit	BTEA-Volcanit	Zn-Volcanit
Org veya anorg. konst. (mM)	5	5	50
V/m	40	30	40
pH	4	5	5
Süre (sa)	2	1	4
U Konst.(ppm)	40	60	40
Sıcaklık (°C)	50	50	40

Optimum deney koşullarında uranyum adsorpsiyonu deneyi üç kez tekrarlanarak standart sapması hesaplanmıştır (Çizelge 4.16).

Çizelge 4.16.Uranyum adsorpsiyonunun standart sapma değerleri.

Adsorban	C _{e1}	% Ads.	C _{e2}	%Ads.	C _{e3}	%Ads.	% ± σ
HDTMA-Volkanit	2.3160	94.21	2.1580	94.61	1.9840	96.03	95.04 ± 0.76
BTEA- Volkanit	3.4980	93.41	3.1210	93.80	3.080	95.18	94.13 ± 3.06
Zn-Volkanit	9.94	75.16	10.79	73.01	10.26	74.88	74.35 ± 0.43

4.4. Uranyum Adsorpsiyonunda Termodinamik Özelliklerin İncelenmesi

Adsorpsiyon entalpisi (ΔH), serbest enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler, uranyumun organik ve inorganik volkanit üzerine adsorpsiyonu için hesaplanmıştır.

Termodinamikte,

$$\Delta G = -RT \ln K_d$$

$$\text{ve } \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

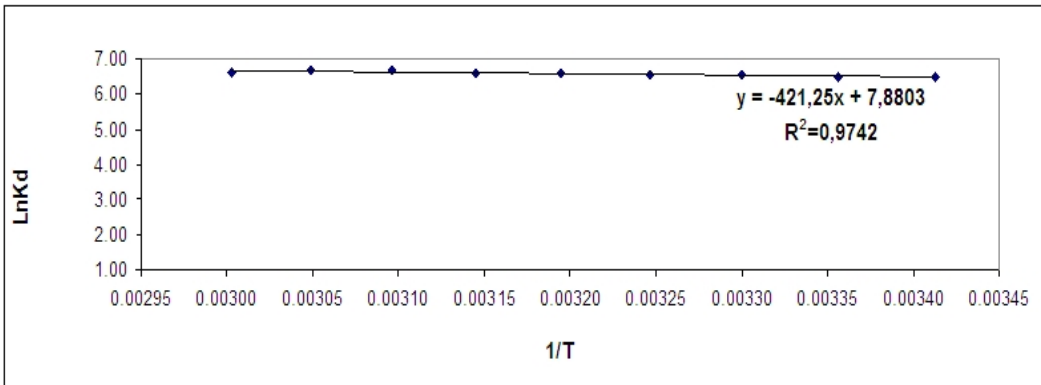
olduğundan iki eşitlikten aşağıdaki gibi ifade elde edilir;

$$K_d = e^{\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}}$$

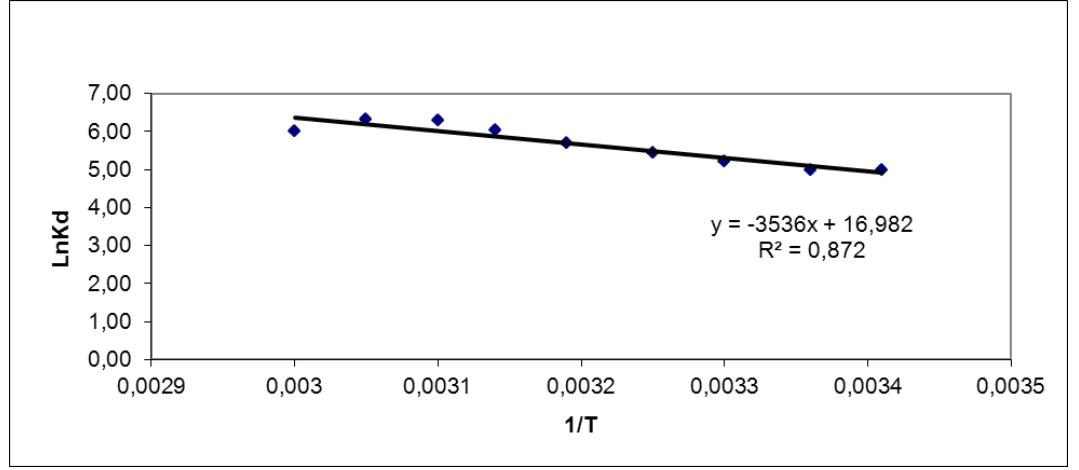
Buradan; her iki tarafından ln alınırsa;

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

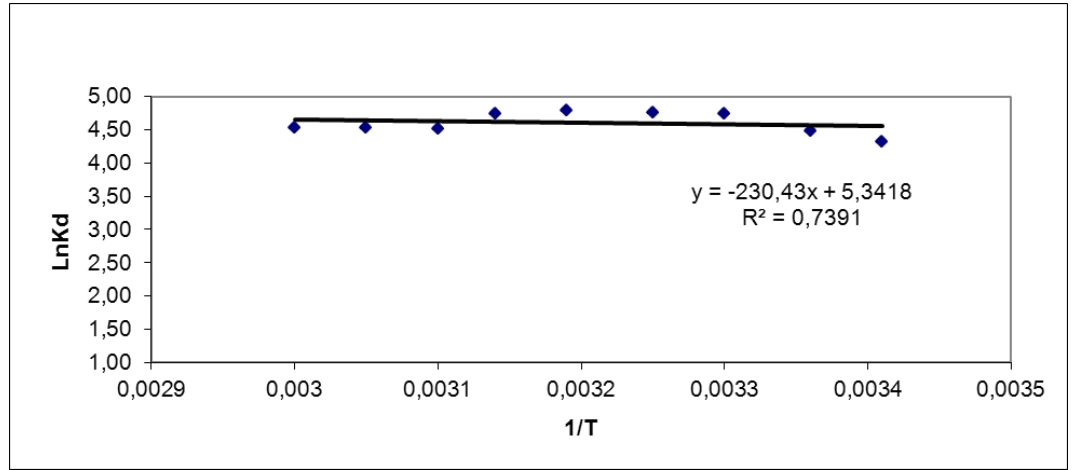
Eşitliği elde edilir. HDTMA-volkanit, BTEA-volkanit ve Zn-volkanit üzerine uranyum adsorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ değerleri alınarak Şekil 4.32, 4.33 ve 4.34'te grafikleri çizilmiştir.



Şekil 4.32. Uranyumun HDTMA-volkanit üzerine adsorpsiyonunun da $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği



Şekil 4.33. Uranyumun BTEA-volkanit üzerine adsorpsiyonun da 1/T 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği



Şekil 4.34. Uranyumun Zn-volkanit üzerine adsorpsiyonun da 1/T 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği

Uranyumun HDTMA-volkanit, BTEA-volkanit ve Zn-volkanit ile adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler; adsorpsiyon entalpisi (ΔH), enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişimi (ΔS) Çizelge 4.17, 4.18 ve 4.19'da görülmektedir.

Çizelge 4.17. Uranyumun HDTMA-volkanit ile adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.

ΔH^0 (kJmol^{-1})	ΔS^0 ($\text{kJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	ΔG^0 (kJmol^{-1})								
		293 K	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K	328 K	333 K
3.5	0.07	-15.77	-16.10	-16.43	-16.75	-17.08	-17.41	-17.74	-18.07	-18.40

Çizelge 4.18. Uranyumun BTEA-volkanit ile adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.

ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (kJK ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (kJmol ⁻¹)								
		293 K	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K	328 K	333 K
29.5	0.14	-11.97	-12.68	-13.38	-14.09	-14.80	-15.51	-16.21	-16.92	-17.63

Çizelge 4.19. Uranyumun Zn-volkanit ile adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.

ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (kJK ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (kJmol ⁻¹)								
		293K	298K	303K	308 K	313 K	318K	323K	328K	333K
1.9	0.044	-13.01	-13.23	-13.45	-13.67	-13.89	-14.12	-14.34	-14.56	-14.78

Benzer şekilde bütün adsorban yapılarında ΔH° 'ın pozitif değerinin adsorpsiyonların endotermik karakterde olduğunu göstermektedir. Termodinamik parametreler karşılaştırıldığında BTEA-volkanit yapısının daha yüksek entalpi ve entropi değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. Optimum koşullarda serbest enerji değişimi HDTMA-volkanit için -17.74 kJ/mol, BTEA-volkanit için -16.21 kJ/mol ve Zn-volkanit için -13.89 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla ΔG° 'nin daha küçük değerlere sahip olması, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir. Bütün bu kendiliğinden olabilen olaylarda bir düzensizlik artışı olmakta ve dolayısıyla entropi artmaktadır. Entropinin pozitif olması, adsorpsiyon prosesi sırasında katı/çözelti ara yüzeyinde gelişigüzel tutunmanın arttığını gösterir. Ayrıca entropinin pozitif değerde olması uranyum iyonlarının adsorbana olan ilgisini göstermektedir.

Fiziksel adsorpsiyon entalpisi 2.1 ile 20.9 kJ/mol arasında olurken kimyasal adsorpsiyon entalpisi 80 ile 200 kJ/mol arasında olmaktadır (Liu and liu, 2008). Bundan dolayı, HDTMA-volkanit (3.5 kJmol⁻¹) ve Zn-volkanit (1.9 kJmol⁻¹) ile adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon, BTEA-volkanit(29.5 kJmol⁻¹) ile adsorpsiyonun ise fiziko-kimyasal karakterde olduğu bulunmuştur.

4.5. Uranyum Adsorpsiyonu İzotermlerinin Oluşturulması

Organik ve inorganik katyonlu volkanite adsorbanı kullanarak 20-100 ppm konsantrasyon aralığında, optimum koşullarda ve sabit sıcaklıkta (20 °C) sulu çözeltilerden adsorplanan uranyumun elde edilen deneysel verilerinin Langmuir, Freundlich izotermlerine uygunluğu incelenmiştir.

Langmuir modeli

Langmuir modeli, belirli bir sayıda özdeş noktaları içeren bir yüzeydeki ek tabaka adsorpsiyonu için geçerlidir. İzoterm adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve yüzey düzleminde adsorplanan moleküllerin hareketsiz olduğunu kabul eder. Bunun yanında Langmuir tipi adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda katı faz ile çözünen arasındaki kuvvetli adsorpsiyon ekinliğini gösterir (Aslani et al., 2001).

Langmuir denklemi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}$$

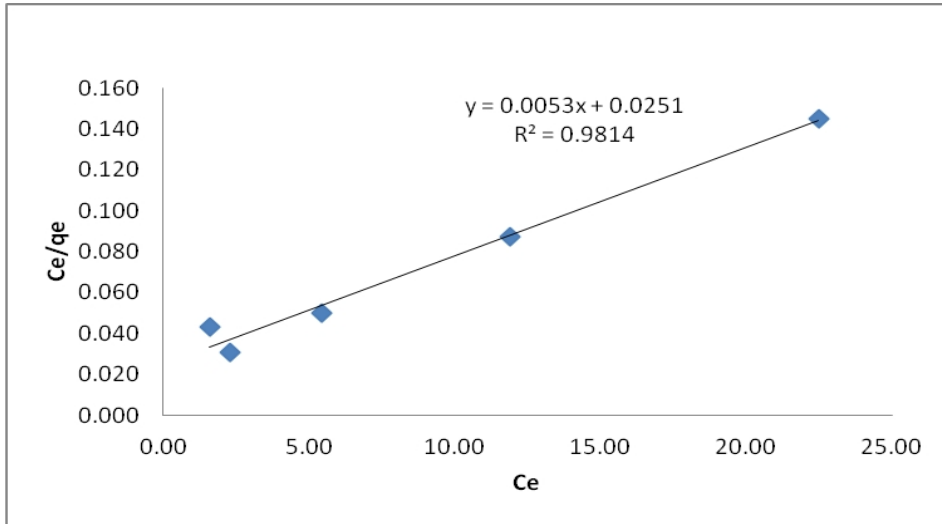
C_e : dengedeki çözelti konsantrasyonu (mol/L)

Q_e : 1 g adsorbanda adsorplanan madde miktarı (mol/g)

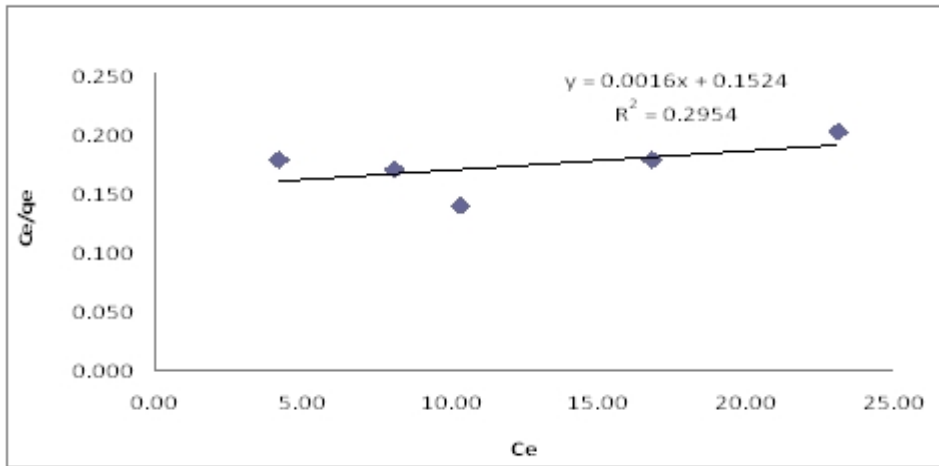
Q_0 : tek tabaka kapasitesi (mol/g)

b : Adsorpsiyon sabiti (L/mol)

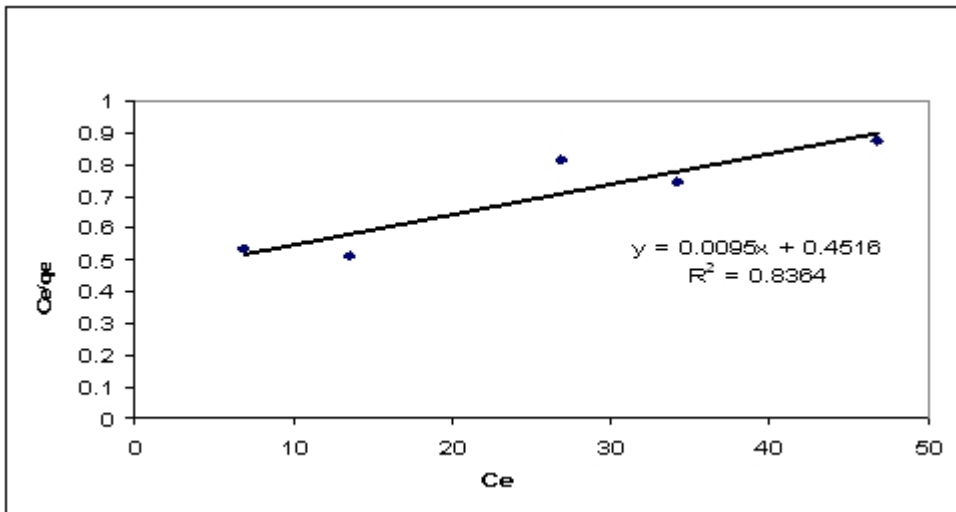
Uranyumun HDTMA, BTEA ve Zn-volkanitin üzerine Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 4.35, 4.36, 4.37’da verilmiştir.



Şekil 4.35. Uranyumun HDTMA-volkanit üzerine Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.36. Uranyumun BTEA-volkanit üzerine Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.37. Uranyumun Zn-volkanit üzerine Langmuir adsorpsiyon izotermi

Şekil 4.35, 4.36 ve 4.37 incelendiğinde, HDTMA-volkanit'in ($R^2 = 0.9814$) Langmuir tipi adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu görülmektedir. $RL=0.105$ ile $0 < R_L < 1$ adsorpsiyona elverişlidir. Volkanit yüzeyi HDTMA ile modifiye edildiğinde yüzeyi kaplayan uzun zincirli HDTMA organik katyonu, dallanarak yüzeyi sarmaktadır. Ve yüzeydeki hidrofilik yapıyı hidrofobiğe dönüştürerek yüzeydeki yük yoğunluğunu arttırmıştır. Yapıya bağlanan uranyum tek tabakalı olarak yerleşmektedir.

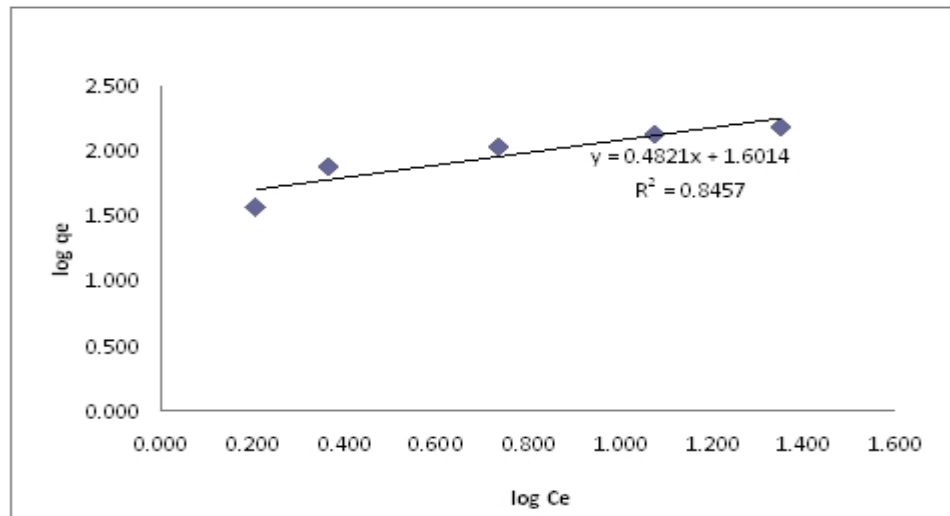
Freundlich izotermi

Freundlich tarafından geliştirilen ve izotermal adsorpsiyonu belirten Freundlich izotermi, heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Genel olarak, Freundlich modeli adsorplanan maddenin derişimi arttıkça dengede adsorplanan miktarların arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden gerçekçi bir modeldir.

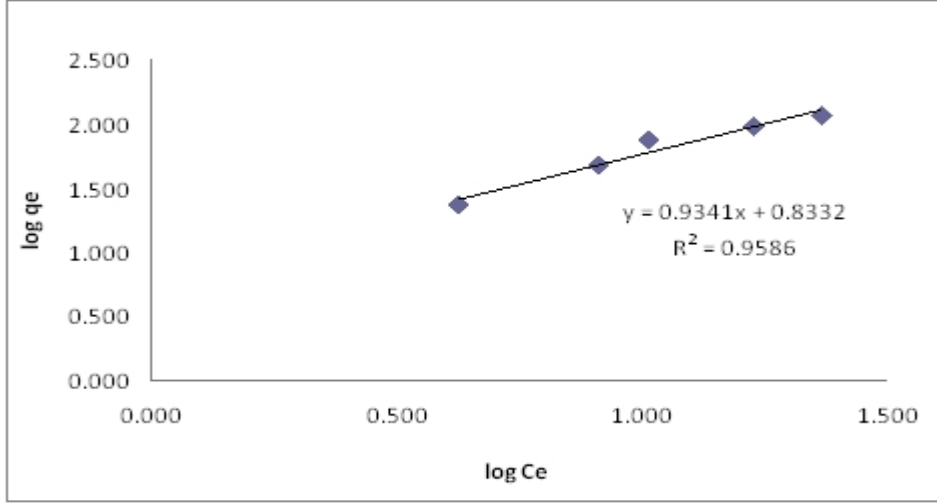
Freundlich izotermi ise yüzeyin kaplanmasının bir fonksiyonu olarak Langmuir eşitliğindeki enerji teriminin değiştiğini ve böylece yüzey enerjisinin heterojen olduğunu varsayar. Freundlich izotermi modelinin lineer eşitliği aşağıdaki bağıntıyla açıklanır.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

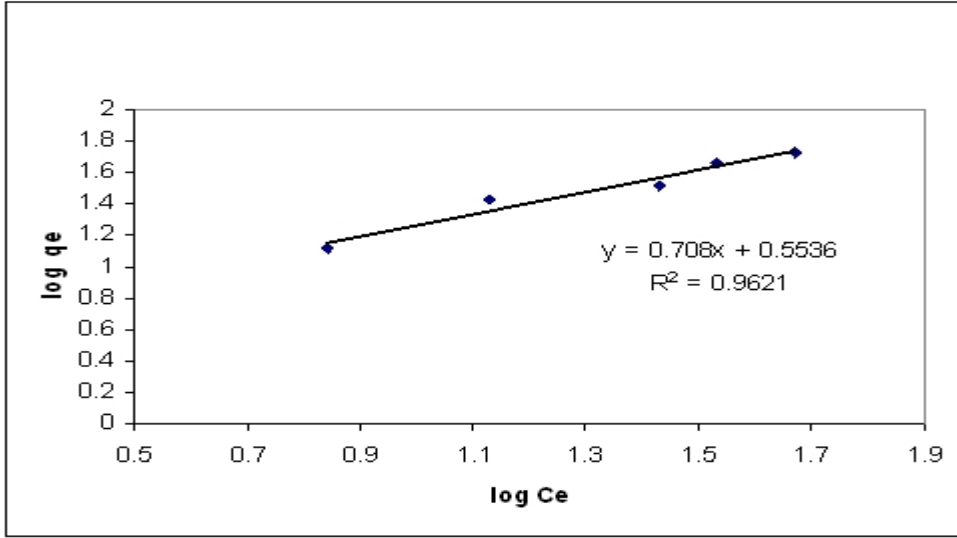
Burada q_e , adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), C_e , denge metal konsantrasyonu (mg/l) ve K_F Freundlich izoterm sabitidir. Deneysel verilerden oluşturulan Freundlich izoterm eğrileri Şekil 4.38, 4.39 ve 4.40'da gösterilmiştir.



Şekil 4.38. Uranyumun HDTMA-volkanit üzerine Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.39. Uranyumun BTEA-volkanit üzerine Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.40. Uranyumun Zn-volkanit üzerine Freundlich adsorpsiyon izotermi

Şekil 4.38, 4.39 ve 4.40 incelendiğinde, BTEA-volkanit ($R^2 = 0.9586$; $1/n$: 0.9341; K_f :6.81) ve Zn-volkanit'in ($R^2 = 0.9621$; $1/n$:0.708; K_f :3.58) Freundlich tipi adsorpsiyon izotermine uygun olduğu görülmektedir. Volkanit yüzeyi halkalı bir yapı olan BTEA ile modifiye edildiğinde yüzeyi kaplayan halkalı ve zincirli dallanmış katyon öncelikle gözeneklere girmekte ve gözenek dışına ise daha az bir yayılma göstermektedir. BTEA-volkanit'te yüzeye farklı noktalardan bağlanan ve benzer halkalarının yer yer gözenek içlerine de bağlandığından yüzeyde halkalı veya düz zincirli yapılar olarak heterojen karakterde bir bağlanma söz konusu olabilir. Bu ise Freundlich izotermine uygunluğunu açıklamaktadır.

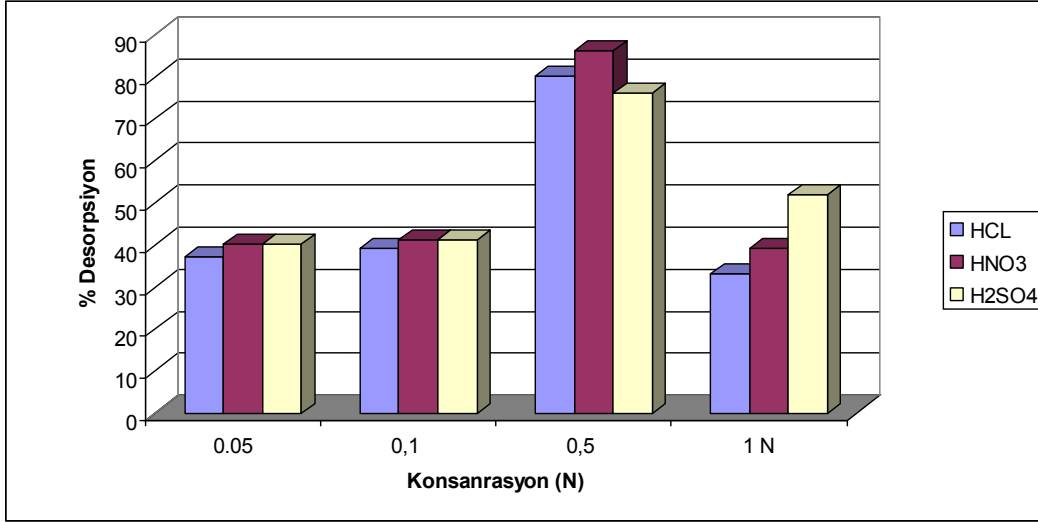
Zn-volkanit yapısında ise, SEM görüntüsünde (Şekil 4.10) görüldüğü gibi çubuklu, yapraksı kristal yapısı görülmektedir. Bu yer yer farklı morfolojik yapı nedeniyle heterojen karakterde bağlanma olmuş olabilir.

4.6. Uranyum Geri Alım Denemeleri

Geri alım işlemlerinde ilk önce en uygun geri alım reaktifleri araştırılmıştır. Bulunan optimum koşullarda uranyum ile yüklenen organik ve inorganik modifiyeli volkanitlerden farklı türde ve konsantrasyonda çözeltiler ile denemeler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda adsorbandan ayrılan çözeltiye geçen uranyum miktarları spektrofotometrik olarak saptanmıştır. HDTMA-volkanit, BTEA-volkanit ve Zn-volkanitin'den uranyumun geri alımına ilişkin sonuçlar sırasıyla sırasıyla Çizelge 4.20, 4.21, 4.22 ve Şekil 4.41, 4.42, 4.43'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.20. Değişik türde ve konsantrasyonda geri alım reaktifleri ile HDTMA-volkanitten uranyumun geri alımı.

Konsantrasyon (N)	Asit Türü	Desorpsiyon (%)
0.05	HCL	37
0.10	HCL	39
0.50	HCL	80
1.00	HCL	33
0.05	HNO ₃	40
0.10	HNO ₃	41
0.50	HNO ₃	86
1.00	HNO ₃	39
0.05	H ₂ SO ₄	40
0.10	H ₂ SO ₄	41
0.50	H ₂ SO ₄	76
1.00	H ₂ SO ₄	52

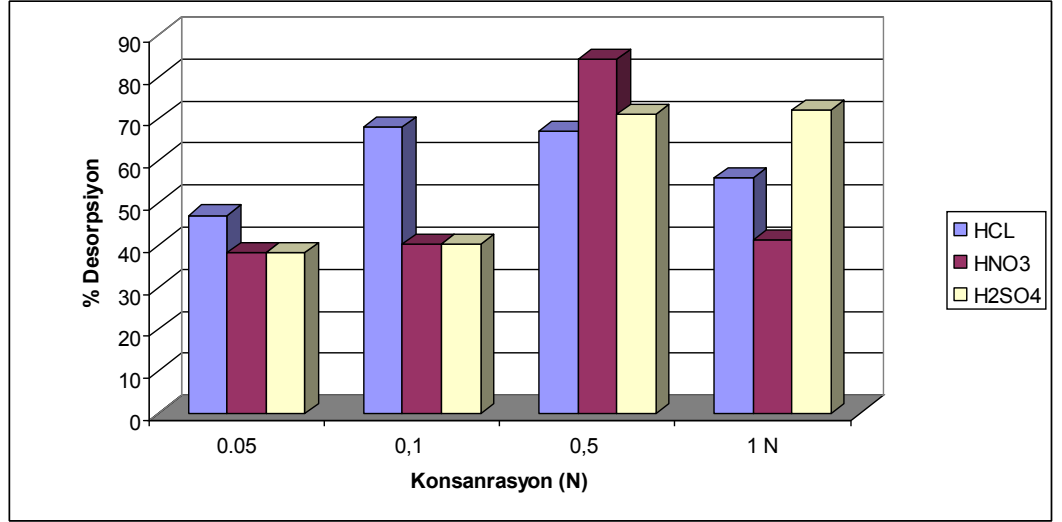


Şekil 4.41. Uranyum yüklü HDTMA-volkanit'ten uranyumun geri alımına farklı türde ve konsantrasyondaki geri alım reaktiflerinin etkisi

Şekil 4.41'den de görüldüğü gibi, uranyum yüklü HDTMA-volkaniti 0.5 N HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ ile muamele edildiğinde uranyum en yüksek oranda geri alınabilmektedir. HDTMA-volkanitten uranyumun geri alınmasında en iyi verim 0.5 N HNO₃ çözeltisi ile olmaktadır.

Çizelge 4.21. Farklı türde ve konsantrasyonda geri alım reaktifleri ile BTEA-volkanitten uranyumun geri alımı.

Konsantrasyon (N)	Asit Türü	Desorpsiyon (%)
0.05	HCL	47
0.10	HCL	68
0.50	HCL	67
1.00	HCL	56
0.05	HNO ₃	38
0.10	HNO ₃	40
0.50	HNO ₃	84
1.00	HNO ₃	41
0.05	H ₂ SO ₄	38
0.10	H ₂ SO ₄	40
0.50	H ₂ SO ₄	71
1.00	H ₂ SO ₄	72



Şekil 4.42. Uranyum yüklü BTEA -volkanit'ten uranyumun geri alımına farklı türde ve konsantrasyondaki geri alım reaktiflerinin etkisi

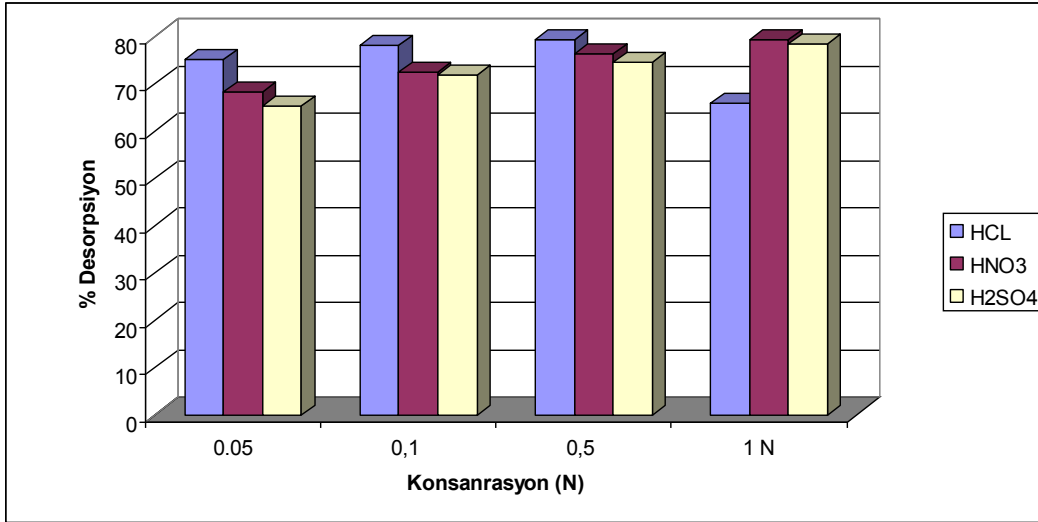
Şekil 4.42'den de görüldüğü gibi, HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ konsantrasyonu karşılaştırıldığında ise 0.5 N asit ile muamele edildiğinde uranyum en yüksek oranda verimde geri alınabilmektedir. BTEA-volkanitten uranyumun geri alınmasında en iyi verim 0.5 N HNO₃ çözeltisi olduğu görülmektedir.

Organik yapılar karşılaştırıldığında ise, düz uzun zincirli yapıya sahip HDTMA, halkalı kısa zincirli yapıya sahip olan BTEA'a göre, yüzeyi daha iyi kapladığı ve yüzeydeki oluşturduğu yüklü uç yoğunluğu nedeniyle adsorpsiyon verimi yüksek ancak desorpsiyon veriminin düşük olduğu gözlenmiştir. Organik yapı volkanit ve adsorbe edilen uranyum arasındaki çekimlerin daha fazla olduğunu göstermektedir. HDTMA-volkanit adsorbanında yüksek adsorpsiyon ancak düşük desorpsiyon özelliği olduğuna karar verilmiştir.

Organik katyon modifiyeli HDTMA ve BTEA-volkanit ile uranyum adsorpsiyon ve desorpsiyon (0.5 N HNO₃) verimleri yüksek olduğundan dolayı, hem adsorpsiyonun hemde desorpsiyonun kolay olduğu bir adsorban olarak atık temizleme ve konsantre etmede yararlı olacaktır.

Çizelge 4.22. Değişik türde ve konsantrasyonda geri alım reaktifleri ile uranyum yüklü Zn-volkanit'ten uranyumun geri alımı.

Konsantrasyon (N)	Asit Türü	Desorpsiyon (%)
0.05	HCL	75
0.10	HCL	78
0.50	HCL	79
1.00	HCL	65
0.05	HNO ₃	68
0.10	HNO ₃	72
0.50	HNO ₃	76
1.00	HNO ₃	80
0.05	H ₂ SO ₄	65
0.10	H ₂ SO ₄	71
0.50	H ₂ SO ₄	74
1.00	H ₂ SO ₄	78



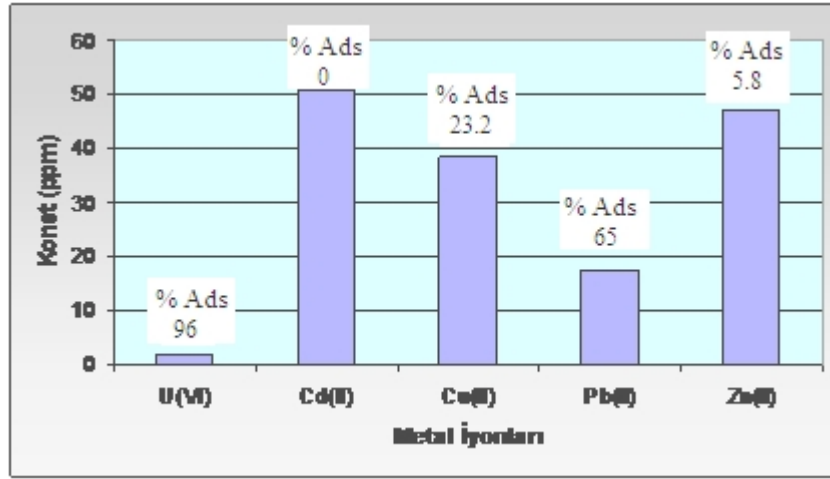
Şekil 4.43. Farklı türde ve konsantrasyonda geri alım reaktifleri ile uranyum yüklü Zn-volkanit'ten uranyumun geri alımına etkisi

Şekil 4.43'den de görüldüğü gibi, uranyum yüklü Zn-volkanit için HCl asitin 0.05N, 0.1N ve 0.5N konsantrasyonların da yüksek verim göstermektedir. HCl asitin tüm konsantrasyonları yüksek verim göstermektedir. HNO₃ ve H₂SO₄ konsantrasyonları 1N olduğunda uranyum en yüksek oranda verimde geri alınabilmektedir.

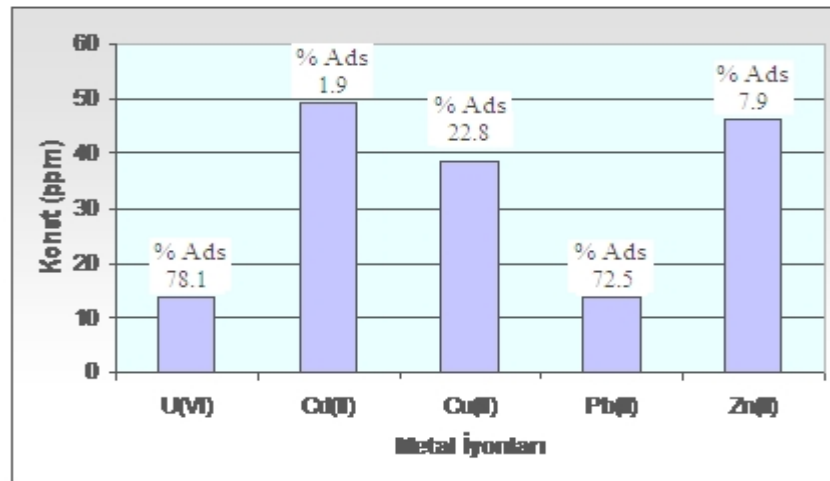
4.7. Matriks İyonların Uranyum Adsorpsiyonuna Etkisi

Uranyum iyonlarının HDTMA-volkanit, BTEA-volkanit ve Zn-volkanit tarafından adsorplanmasında farklı metal iyonlarının etkisini incelemek için 50 mg/L Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II), optimum koşullardaki U(VI) iyonlarını içeren sentetik çözelti hazırlanmıştır. Sentetik matriks çözeltisi ile inorganik ve organik-volkanitlere saptanan optimum koşullarda çalkalanmıştır. Çözeltide kalan metal iyonlarının konsantrasyonları ICP-OES (İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi) ile saptanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları üç paralel olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması alınmıştır.

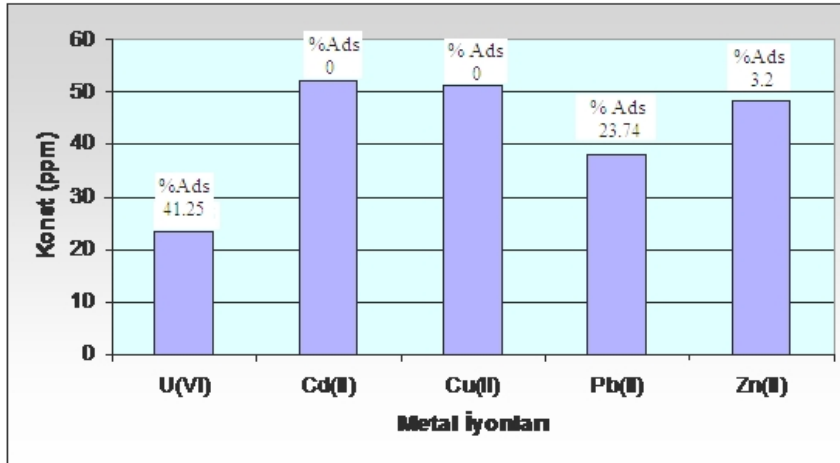
Elde edilen sonuçlar Şekil 4.44, 4.45 ve 4.46'da gösterilmiştir.



Şekil 4.44. HDTMA-volkanit adsorbanlarına matriks iyonlarının etkisi (matriks iyonlar 50 ppm, HDTMA-volk. U: 40 ppm)



Şekil 4.45. BTEA-volkanit adsorbanlarına matriks iyonlarının etkisi (matriks iyonlar 50 ppm, BTEA-volk. U:60 ppm)



Şekil 4.46. Zn-volkanit adsorbanlarına matriks iyonlarının etkisi (matriks iyonlar 50 ppm, BTEA-volk. U:40 ppm)

Sonuçlar incelendiğinde HDTMA-volkanitin U Adsorpsiyonunda önemli azalma olmazken, BTEA-volkanitte %17 'lık ve Zn-volkanitte ise %37.6 'lık bir azalma gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sunulan bu doktora çalışmasında, inorganik ve organik katyonlarla modifiye edilen alkali bazaltik yapıdaki Kula volkaniti, Manisa il sınırı içinde, Kula ilçe merkezi çevresinde düzlükler veren Kuvaterner yaşlı genç alkali bazaltik lav akıntıları olan, Demirköprü barajı çevresindeki aktif görünümlü volkanik bölgeden toplanmıştır.

Volkanit örneklerinin, XRF analizleri sonucunda SiO_2 miktarına göre Bazalt grubuna girdiği bulunmuştur. İnorganik ve organik modifiyeli volkanitlerin karakteristik yapıları; FT-IR spektrumları, SEM görüntüleri ve EDS dağılımı, X-ışını difraksiyonu (XRD), TGA/DTA termal analizleri, Zeta potansiyeli ve yüzey alanları analizleri ile belirlenmiştir.

FT-IR spektrumundan volkanite modifiye edilen türlerin fonksiyonel grupları literatür veriler ile karşılaştırılmıştır. SEM görüntüleri ve EDS dağılımları ile yapıya bağlanan maddeler görülmüş, XRD yorumlarına göre Sanidine ($\text{K Al Si}_3\text{O}_8$), Tremolit ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{SiO}_8 \text{O}_{22} (\text{OH})_2$), Augie ($\text{Ca (Fe, Mg) Si}_2\text{O}_6$) vb gibi kristalik yapılar içerdiği bulunmuştur. TGA/DTA analiz sonuçlarında ise modifiye edilen farklı türlerin bozulmaları karşılaştırılmıştır. Ham-volkanit 'te % kütle kaybı 100- 620 °C aralığında % 3.44, HDTMA-volkanit'te % kütle kayıpları 200-390 °C aralığında %7.66, 420-730 °C aralığında % 6.80 ve 750-1000 °C aralığında %5.06; BTEA-volkanit'te % kütle kayıpları 200-390 °C aralığında %4.44, 420-730 °C aralığında % 6.25 ve 750-1000 °C aralığında %2.22; Zn-volkanit'te % kütle kayıpları 100-449 °C aralığında %3.09, 449-641 °C aralığında % 0.77 gözlenmiştir. İnorganik ve organik modifiyeli, volkanitin ZETA potansiyelinin pH 2 ile 8 arasında negatif değerlere sahip olduğu ve organik yüklemelerle negatif değerlerde azalma görülmüştür. Yüzey alanı verileri incelendiğinde, çok noktalı BET ham volkanite ($3.265 \text{ m}^2/\text{g}$) göre BTEA-volkanit yapısında en fazla artma ($5.329 \text{ m}^2/\text{g}$) gözlenmiştir. HDTMA-volkanit yapısında ise azalma ($3.152 \text{ m}^2/\text{g}$) görülmüştür. Tüm bu veriler ışığında, uranil iyonlarını adsorplayabilecek yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır.

İnorganik ve organik iyonlarla modifiye edilmiş volkanitler kullanılarak sulu çözeltilerden uranyum iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen deneysel parametreler incelenmiş ve optimum alım koşulları saptanmıştır. Desorpsiyon

denemeleri yapılmış ve farklı metal iyonları varlığında uranyum adsorpsiyonu incelenmiştir.

Uranyumun farklı konsantrasyonda HDTMA-volkanit ve BTEA-volkanit üzerine adsorpsiyonunda, en iyi alım verimi ve K_d değerleri incelendiğinde, her iki organovolkanitte 5 mM uygun konsantrasyon olarak tespit edilmiştir. Organik katyon konsantrasyonu 5 mM üzerine çıktığında hidrokarbon zincirlerinin etkileşimi daha etkin hale gelerek misellerin oluşumu gerçekleşir ve bu kritik misel noktasından sonra adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Zn-volkanit için en uygun konsantrasyonun 50 mM olduğu bulunmuştur.

Uranyumun inorganik ve organik volkanit üzerine adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi bir saatten 12 saate kadar değişen zaman aralıklarında incelenmiştir. Elde edilen alım verimi ve K_d değerlerine göre, HDTMA-volkanit'in 2 saat, BTEA-volkanit'in bir saat ve Zn-volkanitin ise dört saat çalkalama süresi uygun süre olarak alınmıştır.

Çözelti pH'sinin adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkilerini araştırmak üzere, pH 2.0-6.0 arasında değişen aralıklarında deneyler yapılmıştır. Deneysel verilere göre optimum pH değerleri, HDTMA-volkanit için pH 4.0; BTEA-volkanit için pH 5.0 ve Zn-volkanit için pH 5.0 olarak saptanmıştır. Düşük pH'lerde adsorpsiyon veriminin düşük olmasının nedeni; H_3O^+ ve UO_2^{2+} iyonları arasında bir yarışmanın söz konusu olmasıdır. Yüksek pH'lerde ise hidrolize kompleks iyonların adsorpsiyonun düşük olması nedeniyle uranyum iyonlarının adsorpsiyon verimi düşmeye başlamıştır. Organik katyonlu volkanitte organik katyondan gelen alkali amonyum iyonlu organik zincir yapıları ve volkanitin yüzeyindeki bazik bazalt türler nedeniyle adsorpsiyon prosesi pH değişiminden etkilenmektedir. pH arttıkça düşük adsorpsiyon kapasitesinin nedeni, hidroliz olan uranyum türleri ile yüzeydeki negatif yüklü adsorbanlar arasındaki Coulombic etkileşimlerdir. pH arttığında, pozitif yüzey yükünde bir düşme olur ve bu durum adsorplanan metal iyonlarının daha düşük Coulomb etkileşimine neden olduğundan adsorpsiyon azalır (Guerra et al., 2010).

Uranyum iyonlarının organik volkanite adsorpsiyonunda; organo killerdeki metal alım mekanizması, kil yüzeyindeki Ca^{2+} iyonları ile katyon değişimi esnasında ve aynı zamanda kil kafes köşelerindeki silano ve alimino gruplar ile iç küresel komplekslerin oluşumu esnasında gerçekleşir (Oyanedel-Craver et al.,

2006). Diğer bir adsorpsiyon önerisi ise, uranyum alımında optimum pH'ye doğru yükselme olurken pozitif yüzey yüklerinin azalımı ile adsorplanan amonyum iyonlarının Coulombic itmeleri zayıflar ve bu noktada tutunma başlar

Uranyumun inorganik ve organik iyonlarla modifiye edilmiş volkanitler üzerine adsorpsiyonuna V/m oranının etkisini incelemek üzere, farklı sıvı/katı oranlarında (20-30-40-60-80-100 mL/g) deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneysel verilere göre optimum V/m değerleri; HDTMA-volkanit için 40, BTEA-volkanit için 30 ve Zn-volkanit için 40 olarak belirlenmiştir. Bütün adsorbanlarda V/m artışıyla, uranyum alım oranları belli bir değere yükseldikten sonra düşmeye başlamıştır. BTEA-volkanit adsorbanında halkalı yapı olduğu için bu düşme hızı daha fazladır.

20-100 mg/L arasındaki konsantrasyonlarda uranyum içeren standart çözeltiler kullanılarak, uranyum konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde, HDTMA-volkanit için en yüksek alım verimi %94 (K_d 651 mL/g) olan 40 ppm uranyum, BTEA-volkanit için en yüksek alım verimi %83 (K_d 145 mL/g) olan 60 ppm ve Zn-volkanit için en yüksek alım verimi %66 (K_d 78 mL/g) olan 40 ppm optimum çalışma konsantrasyonu belirlenmiştir.

Uranyumun inorganik ve organik volkanit üzerine adsorpsiyonu için, adsorpsiyon entalpisi (ΔH), serbest enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişimi (ΔS) hesaplandığında HDTMA-volkanit için adsorpsiyon entalpisi 3.5 kJ/mol, BTEA-volkanit için 29.5 kJ/mol ve Zn-volkanit için 1.9 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH 'ın pozitif değeri adsorpsiyonların endotermik karakterde olduğunu göstermektedir. HDTMA-volkanit adsorpsiyonu için adsorpsiyonun entropisi $0.07 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, BTEA için $0.14 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ve Zn-volkanit için $0.044 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda serbest enerji değişimi HDTMA-volkanit için -17.74 kJ/mol, BTEA-volkanit için -16.21 kJ/mol ve Zn-volkanit için -13.89 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla ΔG 'nin daha küçük değerlere sahip olması, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir. Bütün bu verilerin ışığında, HDTMA ve Zn-volkanitine uranyum adsorpsiyonu fiziksel, BTEA-volkanitine ise fiziko-kimyasal olarak düşünülmektedir.

İnorganik ve organik -volkanit üzerine sulu çözeltilerden adsorplanan uranyum için elde edilen deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu araştırılmıştır. HDTMA-volkanit'in Langmuir tipi adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu görülmektedir. Volkanit yüzeyi HDTMA ile modifiye edildiğinde yüzeyi kaplayan uzun zincirli HDTMA organik katyonu, dallanarak yüzeyi sarmakta ve hidrofilik yapıyı hidrofobiğe dönüştürerek yüzeydeki yük yoğunluğunu arttırmıştır. Yapıya bağlanan uranyum tek tabakalı olarak yerleşmektedir. BTEA-volkanit'in Freundlich tipi adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu görülmektedir. Volkanit yüzeyi halkalı bir yapı olan BTEA ile modifiye edildiğinde yüzeyi kaplayan halkalı ve zincirli dallanmış katyon öncelikle gözeneklere girmekte ve gözenek dışına ise daha az bir yayılma göstermektedir. Böylelikle oluşan farklı katmanlardaki yük yoğunluğu nedeniyle heterojen adsorpsiyonun gözlenmiş olduğu düşünülmektedir. Zn-volkanit'in Freundlich tipi adsorpsiyon izotermine uygun olduğu görülmektedir.

Uranyum iyonlarının inorganik ve organik volkanitler üzerinden geri alınmasında, farklı konsantrasyonda HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ asitleri kullanılmıştır. Deneyler sonucunda; organik volkanitlerin en iyi uranyum desorpsiyon verimi 0.5 N HNO₃'te olduğu ve sırasıyla %86 ve %84 bulunmuştur. Organik yapılar karşılaştırıldığında ise, düz uzun zincirli yapıya sahip HDTMA, halkalı kısa zincirli yapıya sahip olan BTEA'a göre, yüzeyi daha iyi kapladığı ve yüzeydeki oluşturduğu yüklü uç yoğunluğu nedeniyle adsorpsiyon verimi yüksek ancak desorpsiyon veriminin düşük olduğu gözlenmiştir. Organik yapı volkanit ve adsorbe edilen uranyum arasındaki çekimlerin daha fazla olduğunu göstermektedir. Organik katyon modifiyeli HDTMA ve BTEA-volkanit ile uranyum adsorpsiyon ve desorpsiyon (0.5 N HNO₃) verimleri yüksek olduğundan dolayı, hem adsorpsiyonun hemde desorpsiyonun kolay olduğu bir adsorban olarak atık temizleme ve konsantre etmede yararlı olacaktır. Uranyum yüklü Zn-volkanit için HCl asitin tüm konsantrasyonları yüksek verim göstermektedir. HNO₃ ve H₂SO₄ konsantrasyonları 1N olduğunda uranyum en yüksek desorpsiyon verimi (%80) ile geri alınabilmektedir.

Matriks iyonların uranyum adsorpsiyonuna etkisi incelendiğinde; HDTMA-volkanitinin U Adsorpsiyonunda önemli azalma olmazken, BTEA-volkanitte %17 'lik ve Zn-volkanitte ise %37.6 'lık bir azalma gözlenmiştir

Elde edilen sonuçlara göre, inorganik ve organik modifikasyonlu volkanit üzerine sulu çözeltilerden uranyum adsorpsiyonu için yüksek verim ve geri kazanımla kullanılabilirliği saptanmıştır. Son zamanlarda, özellikle ucuz adsorban kullanımı ve farklı maddelerle modifiye edilerek aktifleştirilen adsorbanların, adsorpsiyon kapasitelerinin arttırılması üzerine yoğun olarak çalışılmaktadır. Çalışmamızda kullanılan Kula volkaniti daha önceki çalışmalarda yüksek oranda ağır metal adsorpsiyonu göstermiştir. Yerli kaynak, temini kolay ve büyük miktarlarda bulunan Kula volkanitleri inorganik ve organik katyonlarla modifiye edilip adsorpsiyon kapasitesinin arttırılması, atık olarak giderilmesi büyük maliyetlerle gerçekleşen nükleer atıkların uzaklaştırılmasında ve radyonüklidlerin tekrar kazanımında uygulanabilir bir metot olarak birçok avantaj sağlayabilir.

Böyle geniş bir alana yayılmış olan Kula volkanitlerinin kullanılması, iyi özellikleri ve ekolojik açıdan zararsız olan organik katyonlu doğal adsorbanların hazırlanması ile radyonüklit içeren nükleer atıkların uzaklaştırılması ve geri kazanımında kullanılması, hem ülke ekonomisi açısından hem de bu tür atıkların çevreye verebileceği sorunlar ve tehlikelerin giderilmesinde yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akbal, Ö.A, Akdemir, N. and Onar, A.N.**, 2000, FT-IR Spectroscopic detection of pesticide after sorption onto modified pumice, *Talanta*, 53:131–135.
- Akçay, G. ve Yurdakoç, M.K.** 2000, Removal of various phenoxyalkanoic acid herbicides from water by organo-clays. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 28 (6), 300-304.
- Ansari, S.A., Mohapatra, P.K. and Manchanda, V.K.**, 2007, Synthesis of N,N'-dimethyl -N,N' -dibutyl malonamide functionalized polymer and its sorption affinities towards U(VI) and Th(IV) ions, *Talanta*, 73:878-885.
- Apak R, Tütem E, Hugül M. and Hizal J.**, (1998) Heavy Metal Cation Retention by Unconventional Sorbents (Red muds and fly ashes). *Wat. Res.*32, 2, 430-440.
- AWWA**, 1999, American Water Works Association, Water Quality and Treatment, a Hand Book of Community Water Supplies, fifth edition, McGraw- Hill, Inc.
- Aycan, Ş.**, 2000, Scanning electrochemical microscopy (SCEM), *Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi*, İstanbul, 11-25s.
- Barrer, R.M.** (1989). Shape-selective sorbents based on clay minerals: a review. *Clays & Clay minerals*, 37, 385-395.
- Benedict, M., Pigford, T.H. and Levi, H.W.**, 1981. Nuclear chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company, New York, 1000p

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Borsi, G. and Ferrara, F.,** 1972, Geochronology and Petrology of Recent Volcanics of Eastren negean Sea, *Z. Deutsch. Geol. Ges. Hannover*, 123:521.
- Boult, K.A., Cowper, M.M., Heath, T.G., Sato, H., Shibutani, T. and Yui, M.,** 1998, Towards an understanding of the sorption of U(VI) and Se(IV) on sodium bentonite, *Journal of Contaminant Hydrology*, 35:141-150.
- Bunbury, J. M. R.,** 1996. The Kula Volcanic Field, western Turkey: the devolopment of a Holocene alkali basalt province and the adjacent normal-faulting graben *Geological Magazine*, 133 (3): 275-283.
- Campos, V. and Buchler P.M.,** (2007), Anionic sorption onto modified natural zeolites using chemical Activation, *Environ Geol* 52:1187–1192)
- Can, A.,** 1966, Menderes Masifi Buldan bölgesine ait Uşak L. 21- C4 ve d3 paftaları jeolojisi raporu, MTA Rapor No: 5192, Ankara.
- Clark, R.M. and Lykins, Jr.B.W.,** 1989. Granule active carbon design operation and cost, Lewi Publication, second printing, Michigan.
- Çelik, M.,**1972, Fosil İnsan Ayak İzleri, Prospektör Derg. S: 1 P: 107-122
- Çelik, M. S. and Ersoy, B.,** 2004, Mineral Nanoparticles: Electrokinetics, Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Marcel Dekker, New York.
- Dakovic, A., Matijasevic, S., Rottinghaus, G. E., Dondur, V. and Pietraz, T.,** 2007, Adsorption of zearalenone by organomodified natural zeolitic tuff, *Journal of Colloid and Interface Science*, 311:8-13.
- Dikmen, S.,** 2007, Hdtma-Zeolitin Hazırlanması Ve Sulu Çözeltiden Nitrat Adsorpsiyonu, Anadolu Üniversitesi,, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Doyuran, V.**, 1980, Erzin ve Dört Yol Ovalarının Jeolojik ve Hidrojeolojik Özellikleri. Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, C. 25, 151 – 160.
- Eral, M.**, 2007, Nükleer Yakıt Teknolojisi Ders Notları, Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- Ercan, T., Dinçel, A., Metin, S., Türkecan, A. ve Günay, E.**, 1979, Uşak yöresi ve Volkanitlerinin Petrolojisi, MTA Yayınları, Ankara, No: 6354.
- Ercan, T., Günay, E. ve Dinçel, A.**, 1980, Kula - Selendi yörelerinin Jeolojisi ve volkaniklerinin petrolojisi, MTA Enstitüsü Jeoloji Dairesi yayını. Ankara, No: IV/ 01.6.01,0702.
- Ercan, T.**, 1982, Kula yöresinin jeolojisi ve volkanitlerin petrolojisi: İstanbul Yerbilimleri Dergisi, 3: 77- 124.
- Ercan, T. ve Öztürnalı, Ö.**, 1982, Kula volkanizmasının özellikleri ve içerdiği Base Surge tabaka şekilleri, Türkiye jeolojisi Kurumu Bülteni, 25: 117-125.
- Erinç, S.**, 1970, Kula ve Adala arasında genç volkan Reliefi, İstanbul Üniversitesi, Coğrafya Enstitüsü Dergisi, 17:7-22.
- Ersoy, B. and Çelik, M.S.**, 2003, Effect of hydrocarbon chain length on adsorption of cationic surfactants onto Clinoptilolite, *Clays & Clay Minerals*, 51 (2): 173-181.
- Gök, C.**, 2010, Uranyum ve toryumun adsorpsiyonu için aljinat biyopolimerlerinin hazırlanması ve çeşitli uygulama alanlarının incelenmesi, Ege Üniv. Fen bilimleri enst. Doktora Tezi

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Gregg, S., T. and Sing, K., S.,** 1982. Adsorption surface area and porosity, Academic Pres. London.
- Grim R.E.,** 1968, Clay minerology, 2, Mc Graw Hill, New york
- Guerra, D., Leidens, V.L., Viana R.R and Airoidi, C.,** 2010, Amazon kaolinite functionalized with diethylenetriamine moieties for U(VI) removal: Thermodynamic of cation-basic interactions, *Journal of Hazardous Materials* 180 (2010) 683–692
- Guzman, M.C., Celis, R., Hermosin, M., Koskinen, W., Nater, E. and Cornejo, J.,** 2006, Heavy metal adsorption by montmorillonites modified with natural organic cations. *Soil Science Society of America Journal*. 70, 215-221.
- Günay, E. ve Ertok, H.,** 1983, Kula yöresindeki Bazalt cürufklarının hafif yapı malzemesi olarak değerlendirilmesi, MTA yayınları, Ankara, No:7397, 1393-975.
- Gündüz T.,** 1993, Enstrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- Gündüz, T.,** 2002, Enstrümental Analiz, Gazi Kitabevi, 6. Baskı, Ankara.
- Günhan, G.,** 2006, Bazı Boyarmaddelerin Sepiyolit Üzerindeki Adsorpsiyonunun İncelenmesi, 9 Eylül ünv. Fen Bilimleri enst.. Yüksek lisans tezi
- Gürbüz, A.A.,** 2007, Magnetik Nanopartiküller İle Sulu Çözeltilerden Krom Giderilmesi, YTÜ Fen Bilimleri Enst. Yüksek Lisans tezi.
- Helvacı, C. ve Erkül, F.,** 2001, Volkaniklastik Kayaçlar. Oluşumu, genel özellikleri ve sınıflaması. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi yayınları, No: 285, İzmir, 93 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Hendrics, S.B.**, 1941, Base exchange of the clay mineral montmorillonite for organic cations and its dependence upon adsorption due to van der Waals forces. *Journal of Physical Chemistry*, 45:65-81.
- Hiçsönmez, Ü.**, 1991, Uçucu külün çözücü ekstraksiyonunda rol oynayan parametrelerin incelenmesi, Ege Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Hiçsönmez, Ü., Kaynar, Ü.H. ve Eral, M.**, 2007, Doğal Materyal olan Kula volkanik cürufu'na uranyum (VI) Adsorpsiyonunun İncelenmesi, CBÜ BAP projesi-FEF 2005-067, Manisa.
- Ho, Y. S. and McKay, G.**, 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry.*, 34:451-465.
- Holmberg, K., Jönsan, B., Kronbergi, B. and Lindmani, B.**, 2003, Surfactants and polymers in aqueous solutions, Surfactans are amphiphilic, General comments on amphiphile self-assembly, Attractive polymer-surfactant Interactions depend on both polymer and surfactant, 2nd edition, John Wiley and Sons LTD. West Sussex Sweden , 43p.
- Hunter, R.J.**, 1999, Introduction to Modern Colloid Science“. Oxford University Press, New York.
- Hunter, R.S.**, 1981, Zeta potential in colloid science : principles and applications Academic Press, London.
- İzol, D.**, 2006, Hidrofobik özellikli poli[2-(dietilamino)etilmetakrilat-ko-n-vinil-pirolidon/oktadesil akrilat hidrojellerinin sentezi ve yüzey aktif madde adsorpsiyonunda kullanımı, Gazi Üniv. Fen bilimleri ens. Doktora tezi

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Jackson, K.D.O.**, 1997, A guide to identifying common inorganic fillers and activators using vibrational spectroscopy, *Journal of Rubber Research*, 12(2) P 102 – 111.
- Jasmund, K. and Lagaly, G.**, 1993, *Tonminerale und tone* (p. 490). Darmstadt: Steinkopff Verlag.
- Jenkins, R.** 1988, X-Ray Fluorescence spectrometry. Wiley, New York.
- Jenkins R. and Synder, R.**, 1996, Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. Willey, New York.
- Jurcek, P. and Jedinakova-Krizova, V.**, 1998, Sorption and diffusion processes with ^{134}Cs And ^{85}Sr in natural sorbents, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 229(1-2):57-60.
- Katz, J.J. and Rabinowitch, E.**,1951, The Chemistry of Uranium, McGraw- Hill, New York.
- Kaynar, Ü.H. ve Aycan, Ş.**, 2000, Doğal materyallerle Bakır (II) kirliliğinin giderilmesi üzerine bir çalışma, XIV. Ulusal Kimya Kongresi, Diyarbakır.
- Kelly, E.G. and Spottiswood, D.J.**, 1982, Introduction to Mineral Processing, John Wiley Son. Inc., New York. 95p.
- Kirk-Othmer**, 1997. Encyclopedia of Chemical Technology, A Wiley-Interscience Publication, Fourth Edition, USA, V.24.
- Khani, M.H., Kesthar, A.R., Meysami, B., Zarea, M.F. and Jalali, R.**, 2006, Biosorption of uranium from aqueous solutions by nonliving biomass of marine algae *Cystoseira indica*, *Electronic Journal of Biotechnology*, 9(2):100-105.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Kipling, J.J.**, 1965. Adsorption from solutions of non-electrolytes. New York London: Academic Press.
- Koçak, S. ve Aycan, Ş.**, 2000, Doğal materyallerle kurşun (II) kirliliğinin giderilmesi üzerine bir çalışma, XIV. Ulusal Kimya Kongresi, Diyarbakır.
- Korkish, J.**, 1974, Modern Methods for the Separation of Rare Metal Ions, Pres, Oxford.
- Krishna B.S, Murty D.S.R. and Prakash B.S.J.**, 2000, Thermodynamics of Chromium(VI) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified Montmorillonite Clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 229:230-236.
- Kumar, K.V., Subanandam, K., Ramamurthi, V. and Sivanesan, S.**, 2004. Solid liquid adsorption for wastewater treatment: Principle design and operation. Anna University College of Technology, India. 8 p.
- Kütahyalı, C. and Eral, M.**, 2004, Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation (G-7), *Separation and Purification Technology*, 40:109-114.
- Lee, J.J., Choi, J. and Park, J.W.**, 2002, Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite, *Chemosphere*, 49:1309-1315.
- Leib, G.**, 1984, A Guide to Practical Radiochemistry, Translated from the Russian, Mir Publishers, Moscow, 2:41-46.
- Lide, D. R.**, 2005, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th edition. Edited by David R. Lide. CRC Press, 2616 pp

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Liu, R., Frost, R.L. and Martens, W.N.**, 2009, Near infrared and mid infrared investigations of adsorbed phenol on HDTMAB organoclays, *Materials Chemistry and Physics*, 113:707–713.
- Majdan, M. and Pikus, S.**, 2009, Characterization of uranium(VI) sorption by organobentonite, *Applied Surface Science*, APSUSC-19643; No of P. 6.
- Majdan, M., Pikus, S., Gajowiak, A., Sternik, D., and Zięba, E.**, 2010, Uranium sorption on bentonite modified by octadecyltrimethylammonium bromide, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 184, Issues 1-3, P662-670
- Malmsten, M.**, 2002, *Surfactants and Polymers in Drug Delivery*, Marcel Dekker Inc., New York.
- M. Metaxas, V., Kasselouri-Rigopoulou, P. and Galiatsatou, C.**, 2003, Konstantopoulou and D. Oikonomou, Thorium removal by different adsorbents, *J. Hazard. Mater.* **B97** (2003), pp. 71–82
- Matijasevic S, Dakovic A, Tomasevic-canovic M., Miriana, S. and Deana, I.**, 2006, Uranium(VI) adsorption on surfactant modified heulandite/clinoptilolite rich tuff, *J. Serb. Chem. Soc.* 71 (12): 1323-1331.
- Mellah, S., Chegrouche, S. and Barkat, M.**, 2006, The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations, *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(2): 434-441.
- Merritt, W. and Settle, D.**, 1981, *Instrumental Methods of Analysis*, D. Van Nostrand Company, New York, 1030 p.
- Ming, D.W. and Dixon, J.B.**, 1987, Quantitative Determination of Clinoptilolite in Soils by a Cation-Exchange Capacity Method: *Clays and Clay Minerals.*, 35: 463-468.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Ng, J.C.Y., Cheung, W.H. and McKay, G.,** 2003, Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. *Chemosphere*, 52:1021-1030.
- Othmer, K.,** 1997, Encyclopedia of Chemical Technology, A Wiley-Interscience Publication, Fourth Edition, USA, V.24.
- Oyanedel-Craver, and Smith, J.A.,** 2006, Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organobentonites, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1102–1114
- Oyanedel-Craver, V.A., Fuller, M., and Smith, J.A.,** 2007, Simultaneous sorption of benzene and heavy metals onto two organoclays, *Journal of Colloid and Interface Science*, 309, 485–492
- Önder, E.,** 2001, Yüzey aktif maddelerin elektrokimyasal yöntemlerle sudan uzaklaştırılması, Anadolu ünv. Fen bilimleri enst. Yüksek lisans tezi
- Pekin, B.,** 1985, Fizikokimya II, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- Piron, E. and Domard, A.,** 1997, Interaction between chitosan and uranyl ions Part 1. Role of physicochemical parameters, *International Journal of Biological Macromolecules*, 21(1997) 327-335
- Qadeer, R. and Saleem, M.,** 1997, Adsorption UO_2^{2+} ions on activated charcoal: pH effect, *Adsorption Sci. and Technol*, 15 (5): 373-376.
- Richards, S. and Bouazza, A.,** 2007, Phenol adsorption in organo-modified basaltic clay and bentonite, *Applied Clay Science*, 37: 133–142.
- Sarıkaya, Y.,** 1993, *Fizikokimya*, Gazi Büro Basımevi, Ankara.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

Sarıkaya, Y., 2004, Fizikokimya, 5. Baskı, Baran Ofset, Ankara.

Satterfield, C., 1980, Heterogeneous Catalysis in Practice, Mc-Graw Hill Book Company Ltd., New York, 452p.

Skoog, Holler ve Neiman, 2007, Enstrumental analiz ilkeleri, çevirisi, Bilim yayıncılık, Ankara.

Slejko, F.L., 1985, Adsorption Technology: A step by step approach to process *Evaluation and application*, Marcel Dekker Inc.

Socias-Viciana, M.M., Hermosin, M.C. and Cornejo, J., 1998, Removing prometrone from water by clays and organic clays. *Chemosphere*, 37 (2):289-300.

Sorg, T.J., 1991, Removal of uranium from drinking water by conventional treatment methods, *Cothorn and Rebers (Eds) Lewis Publishers*, Michigan, ISBN 0 87371.

Sprynskyy, M., Kovalchuk, I. and Buszewski, B., 2010, The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 181,(1-3): 700-707.

Taşkın, C., 1974, Manisa ili Alaşehir ilçesi civarında çimento hammadde imkanlarının araştırılması, MTA yayn. Ankara, No: 5298.

Tekkaya, İ., 1976, İnsanlara ait fosil ayak izleri: T.J.K. Yeryuvarı ve insan, 2:8

Thomas, G.W., 1982, Exchangeable cations. In: Page, A.L., et al. (Eds.), *Methods of Soil Analysis. Agronomy 9, Amarican Society of Agronomy*, Inc, Madison,WI, 160-161p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- TSE 6918.**, 1989, Ponza Taşı-Boya Sanayiinde Kullanılan, TSE yayınları.
- Tunay, O. ve Kabdaşlı, I.**, 1996, Fiziksel Kimya, 1. Baskı, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 168.
- Tural, H.**, 1981, Enstrümental Analiz (Spektroskopik yöntemler), Ege Üniversitesi, Kimya Fakültesi, İzmir, 89s.
- Yalçın, H.**, 2005, Malzeme analiz teknikleri ders notları, cumhuriyet Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas.
- Yiğitbaşıoğlu, H.**, 2000, “Volkanlar Oluşumları, Jeolojik ve Jeomorfolojik Özellikleri ile Dünyadaki Dağılışı”, Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fak. yayınları, Ankara.
- Yusof A.M. and Malek N.A.N.N.**, 2009, Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y, Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 1019–1024
- Washington, H.S.**, 1894, On the basalts of Kula: *American Journal Science*, 47:114-123.
- Washington, U.S.**, 1900, The composition of Kulaite: *Journal of Geological Education*, 8:610-620.
- Weber, Jr. W.J.**, 1972. Physicochemical processes for water water quality control, John Wiley & Sons, USA.
- Wei, M. Liao, J.L. Liu, N. Zhang, D. Kang, H.J. Yang, Y.Y. Yong, Y. and Jin, J.N.**, 2007, Interaction between uranium and humic acid (I): adsorption behaviors of U(VI) in soil humic acids, *Nucl. Sci. Tech.* 18:287–293.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

Wells, O.C., 1974, Scanning Electron Microscopy. McGraw –Hill, New York.

Wingenfelder, U., Furrer, G. and Schulin, R., 2006, Sorption of antimonate by HDTMA-modified zeolite, *Microporus and Mesoporus Materials* 95, P.265

Wu, J., and Yu, H.Q., 2006, Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by Phanerochaete chrysosporium biomass: Isotherms, Kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials B*, 137:498–508.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Demirci (Manisa)'de doğdu. İlkokulu Mahmutlar Köyü (Demirci)'nde, orta ve lise tahsilini Manisa'da tamamladı. Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1999 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitime başladı. Aralık 2000'de Celal Bayar Üniversitesi Eğitim Fakültesi İlköğretim Bölümü Fen Bilgisi Anabilim dalında öğretim görevlisi olarak göreve başladı. 2002 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladıktan sonra aynı yıl Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı'nda doktora eğitime başladı. Halen Celal Bayar Üniversitesi Eğitim Fakültesinde çalışmakta olup, medeni hali evlidir.