

Amidoksimleştirilmiş Ağ Yapılı Bir Polimerin (IPN) $^{228}\text{Ac}^{3+}$, $^{212}\text{Pb}^{2+}$, $^{212}\text{Bi}^{3+}$, $^{208}\text{Tl}^{+}$ ve UO_2^{2+} İçin Adsorban Özelliklerinin İncelenmesi

Demet BAYBAŞ*, Raif GÜLER*, Hülya GÜLER*, Gül Asiye AYÇIK**

*Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Bölümü, **Muğla Üniversitesi Kimya Bölümü

*e-mail:dbaybas@cumhuriyet.edu.tr

Received: 16.07.2009, Accepted: 23.09.2009

Özet: Bu çalışmada bir amidoksimleştirilmiş iç içe geçmiş ağ yapılı (Interpenetrating Polymer Network) A-IPN adsorban olarak kullanılmıştır. A-IPN, Poli(etilen glikol)ün akrilonitrildeki çözeltisinin ^{60}Co γ -kaynağıyla 14 kGy dozda ışınlanmasıyla hazırlanan IPN'nin amidoksimleştirilerek modifikasyonu ile hazırlanmış, modifikasyon FT-IR analizleriyle teyit edilmiştir. Oluşturulan yapının adsorban boyutu, pH ve iyon derişimine bağlı adsorban özellikleri UO_2^{2+} ve Th ile sürekli dengedeki izotoplardan $^{228}\text{Ac}^{3+}$, $^{212}\text{Pb}^{2+}$, $^{212}\text{Bi}^{3+}$ ve $^{208}\text{Tl}^{+}$ için araştırılmıştır.

UO_2^{2+} ve doğal bir radyoaktif kayaç örneğinden asitle özütleme ile edilen çözeltideki (pH=3.25) radyoaktif türlerin 25 mg 0.60-1.00 mm boyutlu yonga şeklindeki A-IPN üzerine adsorplanan miktarları, γ -spektrometrik yöntemlerle ölçülmüştür. Deneysel olarak elde edilen izotermier Langmuir ve Freundlich modellerine göre değerlendirilerek ilgili parametreler türetilmiştir. Elde edilen parametreler ve izotermierin Giles sınıflandırmasına göre L ve H tipte olması, A-IPN'nin ilgilenilen türlere yüksek adsorpsiyon ilgisini kanıtlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, IPN, amidoksim, toryum serisi, uranyum.

The Investigation of Adsorptive Features of an Amidoximized Interpenetrating Network Polymer for $^{228}\text{Ac}^{3+}$, $^{212}\text{Pb}^{2+}$, $^{212}\text{Bi}^{3+}$, $^{208}\text{Tl}^{+}$ and UO_2^{2+}

Abstract: In this study, an amidoximized structurally Inter Penetrating Network (A-IPN) polymer was used as an adsorbent. A-IPN was prepared by modifying of IPN prepared by the polymerization of Poly(ethylene glycol) dissolved in acrylonitrile under the influence of 14 kGy γ -flux by ^{60}Co source. The modification was confirmed by means of FT-IR analysis. The dependency of adsorptive features of A-IPN on adsorbent size, pH and ion concentrations were investigated for UO_2^{2+} and $^{228}\text{Ac}^{3+}$, $^{212}\text{Pb}^{2+}$, $^{212}\text{Bi}^{3+}$ and $^{208}\text{Tl}^{+}$ in secular equilibrium with Th.

The amounts of UO_2^{2+} and the isotopes adsorbed onto 25 mg of A-IPN chips in size of 0.60-1.00 mm from a solution (pH=3.25) extracted from a natural radioactive mineral by acid-leaching were determined with γ -spectrometric method. Experimentally obtained isotherms were evaluated with reference to Langmuir and Freundlich models and the related parameters were obtained. The obtained parameters and the type of isotherms as being in L and H types with reference to the Giles classification confirmed that A-IPN had high adsorption affinity to the ions of the interest.

Key Words: Adsorption, IPN, amidoxime, thorium series, uranium.

1. Giriş

Adsorbanlar kullanılarak metal giderilmesi ve kazanılmasının, adsorbanların o metal için seçiciliklerinin yüksek olması, kolay elde edilebilmeleri, geri kazanılabilmeleri, çevre için güvenli olmaları vb. nedenlerle en etkili yöntem olduğu düşünülmektedir. Giderim ve geri kazanımda kullanılan diğer yöntemlerden bazıları, yüzdürme (flotasyon), pıhtılaştırma (kogulasyon), çöktürme, özütleme (ekstraksiyon), iyon değişimi, ters osmoz ve elektrolitik süreçlerdir. Ancak, uzun süre gerektirmeleri, pahalı olmaları ve yüksek oranda zehirli atıklar oluşturmaları nedeniyle bu tekniklerin kullanım alanları kısıtlıdır.

Uranyum ve toryum madenlerinden çıkan maden atık sularındaki uranyum, toryum ve bunların bozunma ürünlerinin giderilmesi önemli bir çevre sorunudur. Ayrıca bu türlerin kömür, fosfatlı kayalar ve doğal sulardan (yeraltı suyu, deniz suyu vb.) kazanımı ekonomik açıdan da oldukça önemlidir. Şimdiye kadar nükleer maden ve reaktör atıklarının zararsız hale getirilmesi ve ayrılması için kil [1, 2] ve zeolitler [3, 4] gibi doğal adsorbanlar yanında çeşitli yapay reçinelerin kullanıldığı çok sayıda çalışma yapılmıştır [5, 6]. Ancak son yıllarda bu amaçla çok çeşitli ve seçici polimerik

adsorbanlar geliştirilmiş, özellikle amidoksim grubu içeren polimerik adsorbanlar deniz suyundan uranyum kazanılmasında yaygın şekilde kullanılmıştır [7, 8, 9, 10]. Ayrıca hem bu doğal adsorbanlar hem de polimerik yapıları içeren kompozitlerin metal kazanımında kullanıldığı pek çok çalışma da mevcuttur [11, 12].

Bu çalışmada kullanılan adsorbanlar, Guler ve Arkadaşlarının literatürde (1997) [13] önerdiği şekilde hazırlanmıştır. Oluşan IPN'ler yonga şeklinde kesilerek yüzey alanları arttırılmış, amidoksimleştirme koşulları değiştirilmiş ve doğal uranyum ve toryum serisindeki radyoaktif element izotoplarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Böylece hem suda şişmeyi sağlayan, hidrofilik grupları hem de uranyumla şelat oluşturabilen polimerik bir adsorban kullanılarak, bunların hem çevresel zararlarını azaltmaya, hem de kazanılmalarını sağlamaya yönelik bir araştırma yapılmıştır.

2. Deneysel Teknik

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Adsorbanın hazırlanmasında poli(etilen glikol) (PEG, MK=35000) (Merck, Germany) ve akrilonitril (AN) (Merck, Germany), amidoksimleştirmede ise hidroksilamin hidroklorür ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) (Merck, Germany) kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında Malatya Kuluncak'ın kuzey batısındaki florit alanından alınan radyoaktif kayaç örneklerinin derişik asitlerle özütlenmesi sonucu elde edilen çözelti ve $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltilerdeki UO_2^{2+} iyonu derişiminin saptanabilmesi için kompleksleştirici olarak sodyum salisilat ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$) (Merck, Germany) tercih edilmiştir.

Araştırmada kullanılan tüm maddelerin, asit ve bazların analitik saflıkta, suyun ise çift destile olmasına özen gösterilmiştir.

2.2. Adsorbanın (IPN) Hazırlanması, Amidoksimleştirilmesi ve Karakterizasyonu

IPN'ler, poli(etilen glikol)'ün (PEG, MK=35000), akrilonitril (AN) içerisindeki çözeltisinin γ -ışını ile ışınlanması sonucu elde edilmiştir. Işınlama işlemleri, 2.4 kGy^{-1} ışınlama hızına sahip ANTHAM-GISB deneysel amaçlı ^{60}Co γ -ışın kaynağı ile, oda sıcaklığında 14.1 kGy 'lik radyasyon dozunda yapılmıştır.

IPN'ler ince parçacıklar halinde yatay olarak (*yonga*) kesilmiş ve bu yonga IPN'lerin yapısındaki nitril grubunun (-CN) hidroksilamin (NH_2OH) ile amidoksim grubuna (HONCNH_2) dönüştürülmesi tepkimesinin kinetiği, sulu ortamda 20 mg mL^{-1}

derişimli hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) çözeltisinin 1.5 NH₂OH/CN oranında, 65 °C ve 70 °C'ta amidoksimleşme sıcaklarında, FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması ile incelenmiştir.

Adsorpsiyonda kullanılacak amidoksimleşmiş yonga adsorban (A-IPN) taneciklerinin boyutlarının ve buna bağlı olarak da yüzey alanlarının yaklaşık sabit tutulabilmesi için gözenek çapı 0.3, 0.6, 1.0, 1.4 ve 2.0 mm olan elekler kullanılarak farklı boyutlardaki adsorbanlar oluşturulmuştur.

2.3. Kayaç Çözeltisinden ²²⁸Ac³⁺, ²¹²Pb²⁺, ²¹²Bi³⁺ ve ²⁰⁸Tl⁺ Adsorpsiyonu

Malatya Kuluncak'ın kuzey batısında bulunan florit alanından alınan kayaç örneği öğütülmüş ve 10:1 hacim oranında kral suyuyla üç kez kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra kalan kayaca 100 mL 1 mol L⁻¹ HCl eklenerek süzölmüştür. Bundan sonraki tüm işlemlerde bu *stok kayaç çözeltisi (özüt çözeltisi)*, çeşitli oranlarda seyreltilerek kullanılmıştır.

Benzer şekilde hazırlanan özüt çözeltisi, Türkiye Atom Enerji Kurumu (TAEK); Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi (ANAEM)'ndeki 110cm³ kuyu tipi HPGe dedektörlü ORTEC-GWL γ -spektrometresi ile sayılmış ve aktivite içerikleri ²²⁸Ac, ²¹²Pb, ²¹²Bi ve ²⁰⁸Tl için sırasıyla 18.99, 9.71, 13.19 ve 6.01 kBq L⁻¹ olarak belirlenmiştir (*ikincil standart*).

Adsorpsiyonun pH, adsorban boyutu ve derişimle değişimleri aşağıdaki şekilde incelenmiştir. Tüm bu işlemler sırasında, ikincil standart ve elde edilen denge çözeltileri NaI(Tl) dedektörlü HARSHAW 125 Model (Almanya) γ -spektrometresi ile sayılmış, spektrumlardaki ²¹²Pb'nin 238.63 ²⁰⁸Tl'in 583.14 ²¹²Bi'nin 727.17 ve ²²⁸Ac'in 911.07 keV'deki piklerin pik alanlarının bağıl karşılaştırılması ve Bölüm 2.4'de verilen eşitliklerin kullanılmasıyla A_d (denge aktivitesi, MBq L⁻¹) ve Q (adsorplanan miktar, MBq kg⁻¹) değerleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinin tümünde 10 mL özüt çözeltisine 10 mg A-IPN eklenmiştir.

1. Adsorpsiyonun pH ile değişiminin incelenmesi: 7 kat seyreltilmiş stok kayaç çözeltilerinin pH'sı, NaOH ve HCl ile 2.50, 2.75, 3.00, 3.25, 3.50 ve 3.75'e ayarlanmış, pH<2.50'da adsorbanların fiziksel yapısının bozunması ve pH>3.75'da ise çözeltide kolloidal görünömlü çökelekler oluşması nedeniyle bu pH aralığının dışına çıkılmamıştır. Bu çözeltilere 1.40-2.00 mm gözenek çaplı eleklerin arasında kalan

yonga A-IPN'ler eklenip, 25 °C'taki su banyosunda 24 saat bekletilmiş ve adsorplanan miktarın pH ile değişimi incelenmiştir.

2. Adsorpsiyonun adsorban boyutuyla değişiminin incelenmesi: Gözenek çapı 0.3, 0.6, 1.0, 1.4 ve 2.0 mm olan elekler kullanılarak farklı boyutlara ayrılan A-IPN'ler 10 kat seyreltilen pH'ı yaklaşık 3 olan özüt çözeltileri içine atılmış, 24 saat sonunda adsorplanan miktarlar γ -spektrometrik olarak belirlenmiştir.

3. Adsorpsiyonun derişimle değişiminin incelenmesi: 6-150 kat aralığında 10 farklı oranda seyreltilen ve pH'ları 3'e ayarlanan kayaç çözeltilerine 0.60-1.00 mm boyutlu adsorbanlar eklenmiş ve 25 °C'de bekletilmiştir. 24 saat sonunda adsorbandan ayrılan çözeltiler belirli sürelerde γ -spektrometresiyle sayılmıştır. Adsorpsiyonun derişimle değişimini gösteren deneysel izotermeler oluşturulmuş ve bunların Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyumundan yararlanarak $^{228}\text{Ac}^{3+}$, $^{212}\text{Pb}^{2+}$, $^{212}\text{Bi}^{3+}$ ve $^{208}\text{Tl}^{+}$ iyonlarının her biri için ilgili parametreler türetilmiştir.

2.4. UO_2^{2+} adsorpsiyonu

A-IPN kullanılarak, hem yapay çözeltilerden hem de kayaç ortamına eklenen UO_2^{2+} adsorpsiyonun derişimle değişiminin incelenmesi ve adsorpsiyon izotermelerinin çizilmesi amacıyla aşağıda işlemler yapılmıştır.

1. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinden UO_2^{2+} iyonu adsorpsiyonunun incelenmesi: 3.7×10^{-5} - 0.18 mol L^{-1} derişim aralığındaki UO_2^{2+} çözeltilerinin (çözeltinin kendi pH'sı 1-5 aralığında değişmektedir) 10 mL'sine 10 mg adsorban (0.60-1.40 mm) atılıp, 25 °C sabit sıcaklıktaki su banyosunda karıştırmasız olarak bekletilmiştir.

2. Kayaç çözeltisi içine katılmış farklı derişimlerdeki uranyum çözeltilerinden UO_2^{2+} iyonu adsorpsiyonunun incelenmesi: 3.70×10^{-4} - 0.18 mol L^{-1} derişim aralığındaki UO_2^{2+} çözeltilerine, 3'er mL pH'ı 3'e ayarlı 1:10 seyreltilmiş kayaç çözeltisinden eklenmiş, 10'ar mL'lik bu çözeltilere 10'ar mg 0.60-1.00 mm çaplı yonga adsorbanlar eklenip, 25 °C sabit sıcaklıktaki su banyosunda 24 saat bekletilmiştir.

Kayaç çözeltisinin karmaşık zemininde ayırma yapmaksızın uranyumun, UV-GB spektrofotometrik olarak belirlenememesi nedeniyle her iki araştırmada da gama-spektrometrik yöntem kullanılmıştır. 0.01 M U çözeltisi, Türkiye Atom Enerji Kurumu (TAEK); Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi (ANAEM)'ndeki 110cm³ kuyu tipi HPGe dedektörlü ORTEC-GWL γ -spektrometresi ile sayılmış ve NaI(Tl) dedektör için ikincil standart olarak değerlendirilmiştir. Zemin sayımları için uranyum

eklenmemiş kayaç çözeltisi kullanılmıştır. Adsorplanan miktar (Q) 186 keV ²³⁵U pikindeki bağıl artıştan bulunmuş ve mol UO₂²⁺ (kg A-IPN)⁻¹ biriminde hesaplanmıştır.

2.5. Verilerin Değerlendirilmesi

İkincil standardın HPGe dedektörle elde edilen spektrumlarında belirtilen enerjilerdeki ²²⁸Ac, ²¹²Pb, ²¹²Bi, ²⁰⁸Tl ve ²³⁵U piklerinin pik alanlarının net sayımından (zemin sayımları çıkarılmış) saniyedeki sayım sayısı (cps), A=cps/(Verim x gama kesri x çözelti hacmi) eşitliğinden de aktiviter (kBq L⁻¹) hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç (A₀/MBq L⁻¹) ve denge çözeltilerin aktiviterinin (A_d/MBq L⁻¹) hesaplanması için, örnekler NaI(Tl) dedektörde sayılmış, pik alanlarının ikincil standartla karşılaştırılmasıyla aktivitelere ve Q=(A₀-A_d)xV/m eşitliğinden de adsorplanan miktarlara (Q, MBq kg⁻¹) geçilmiştir. Bu eşitlikte V çözelti hacmi (L), m A-IPN kütlesini (kg) tanımlamaktadır.

Deneysel yolla elde edilen izoterm, seyreltik sulu çözeltilerden adsorpsiyonla ilgili parametrelerin türetilmesinde sıklıkla kullanılan Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Bunlardan Langmuir modeli ile

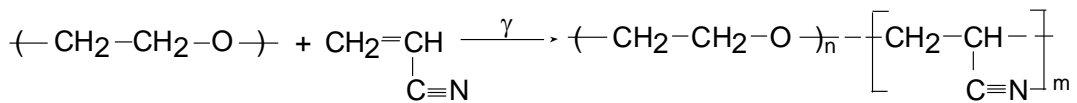
değerlendirmede bir hiperbolik denklem olan $Q = \frac{K_L C_d X_L}{1 + K_L C_d}$ Langmuir denkliği

kullanılmıştır. Burada denge derişimi (C_d) yerine denge aktivitesi (A_d) kullanılmıştır. K_L (L MBq⁻¹) dağılım katsayısı olarak da bilinen bir denge ifadesini tanımlarken, X_L; aktif merkezlerin dolması anlamına gelen adsorbana özgü şiddet özellikte bir büyüklük olan adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Freundlich modelinde, adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan X_F ve adsorban yüzey heterojenliği olarak tanımlanan ve değeri 0<β<1 olan β ile ilgili olup aralarında üstel bir ilişki gösterir (Q = X_FC_d^β).

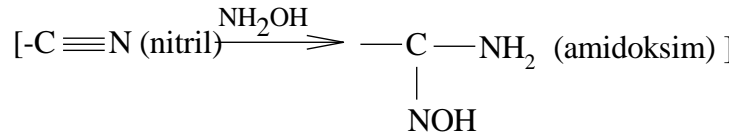
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Adsorbanların Karakterizasyonu ve Amidoksimleşme Kinetiği

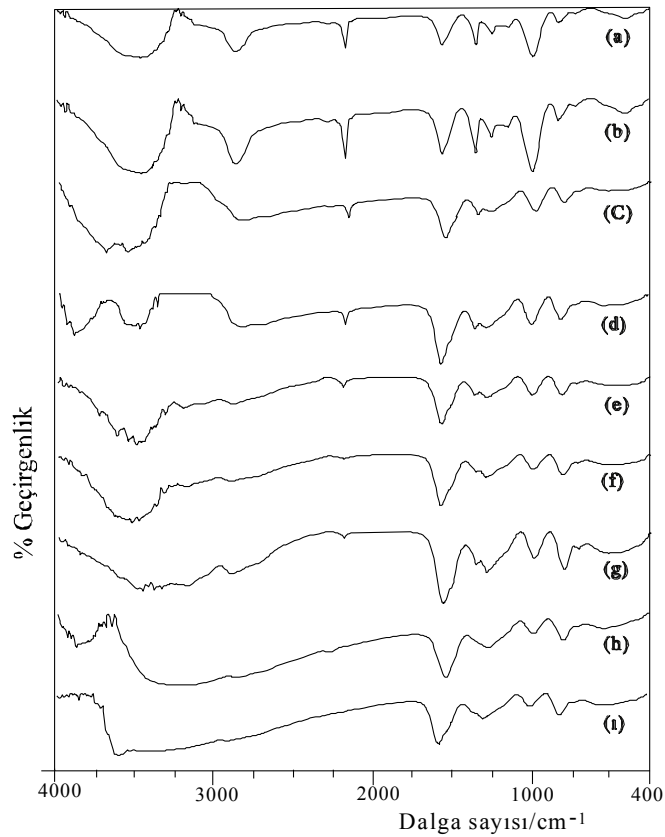
Poli(etilen glikol)'ün akrilonitril içerisindeki çözeltisinin γ-ışını ile ışınlanması



sonucu elde edilen IPN'lerin;



tepkimesine göre amidoksimleştirilme dereceleri amidoksimleşmemiş ve amidoksimleşmiş IPN'lerin (A-IPN) IR spektrumlarındaki (Şekil 1) 2254 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} dalga sayılarındaki bantların karşılaştırılmasıyla izlenmiştir. Bu spektrumlardaki önemli gösterge $-CN$ pikindeki azalma ve $-NH_2$ pikindeki artmadır. IPN'lerin diğer koşullar sabit tutularak $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ta optimum oranda amidoksimleştiği saptanmıştır.



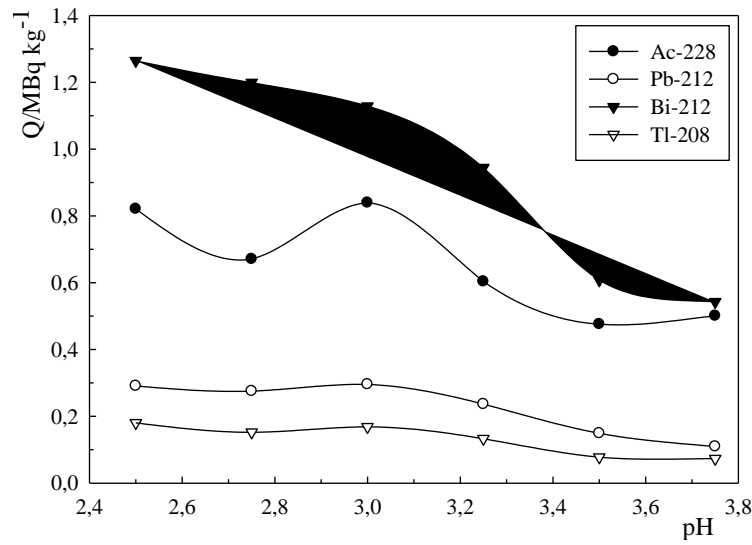
Şekil 1: Amidoksimleşme kinetiğinin FTIR spektrumu ile incelenmesi: (a)amidoksimleşmemiş IPN, $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de (b)1 sa, (c)2 sa, (d)3 sa, (e)4 sa, (f)5 sa amidoksimleşmiş IPN'ler

Şekil 1'den de görülebileceği gibi 1 saatten itibaren dalga sayısı 2254 cm^{-1} olan $C \equiv N$ piki giderek küçülmüş ve 5 saat sonunda tümüyle kaybolmuştur. 1661 cm^{-1} 'de gözlenen ve amidoksimleşmenin varlığını kanıtlayan $C=N$ ile 940 cm^{-1} 'deki $=N-OH$ bantlarının 3 saatte en büyük olduğu saptanmıştır. $3000-3500 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki H-N-H asimetrik ve simetrik gerilme bantlarının değerlendirilmesinden amidoksimleşme

zamanının 3 saat olduğu anlaşılmış ve adsorpsiyon çalışmalarının tümünde 65 °C'ta 3 saat süreyle optimum koşullarda [13] amidoksimleştirilmiş IPN'ler kullanılmıştır.

3.2. $^{228}\text{Ac}^{3+}$, $^{212}\text{Pb}^{2+}$, $^{212}\text{Bi}^{3+}$ ve $^{208}\text{Tl}^{+}$ Adsorpsiyonunun pH'la Değişimi:

Kayaca asit çözündürme işlemi uygulandığında doğal olarak başlangıçtaki kayaç çözeltisi asidiktir ve $\text{pH} < 2.5$ 'da A-IPN'lerin bozulduğu (jelleşme) gözlenmiştir. "Taş ve topraktan" oluşan cevherin içerisinde neredeyse doğadaki tüm elementler bulunduğundan bu çözeltinin nötrleştirilmesi sırasında çökeltme olmaktadır. Bu nedenle çalışma 2.5-4.0 pH aralığında yapılmıştır.

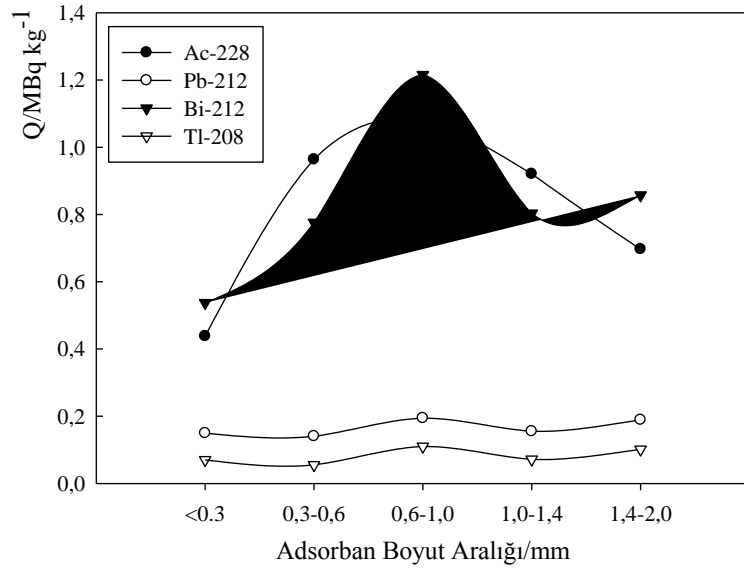


Şekil 2: Adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimi

Şekil-2' den de görülebileceği gibi $^{228}\text{Ac}^{3+}$ ve $^{212}\text{Pb}^{2+}$ 'nin, en yüksek adsorpsiyon değerlerine $\text{pH}=2.5-3.0$ arasında ulaşılmış, $\text{pH}>3.0$ 'den sonra adsorpsiyon oranı hızla azalmıştır. $^{212}\text{Bi}^{3+}$ ve $^{208}\text{Tl}^{+}$ adsorpsiyonu ise $\text{pH}=2.5$ 'den başlayarak artan pH'la azalmaktadır. Bundan sonraki çalışmaların tümünde kayaç çözeltisinin pH'sı yaklaşık 3'e ayarlanmıştır.

3.3. Adsorpsiyonunun Adsorban Boyutuyla Değişimi:

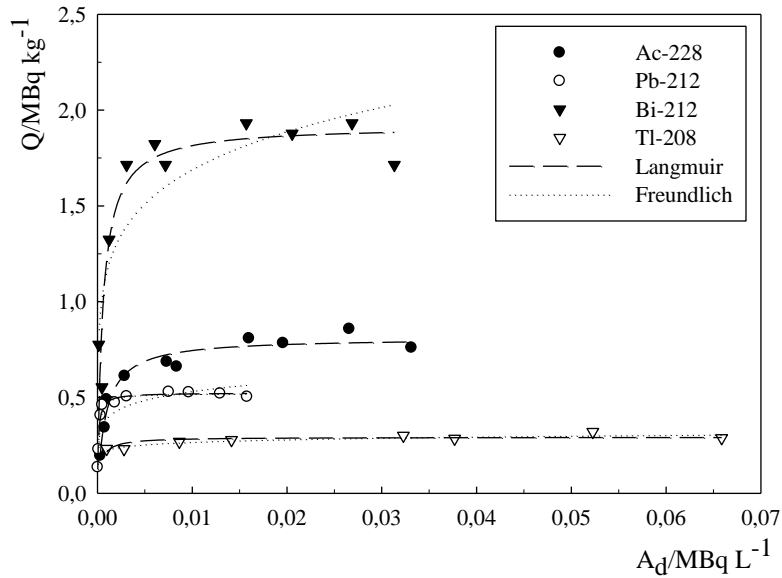
Adsorbanın gramı başına adsorplanan türlerin ($^{228}\text{Ac}^{3+}$, $^{212}\text{Pb}^{2+}$, $^{212}\text{Bi}^{3+}$ ve $^{208}\text{Tl}^{+}$) miktarlarının adsorbanların tanecik boyutu ile değişimi Şekil 3'de görülmektedir.



Şekil 3: Adsorpsiyon kapasitesinin adsorban boyutu ile değişimi

Birim kütle başına en yüksek oranda madde adsorplayan tanecik boyutu 0.30-1.40 mm olarak saptanmıştır. Deneylerde çoğunlukla adsorpsiyonun en yüksek olduğu 0.60-1.00 mm boyutundaki adsorbanlar kullanılmıştır.

3.4. Adsorpsiyonun bağıl denge derişimiyle değişimi: Yonga adsorbannın farklı oranlarda seyreltilmiş kayaç çözeltilerinden radyoaktif türlerin adsorpsiyonu sonucu elde edilen $Q-A_d$ grafikleri Şekil 4’de verilmiştir.



Şekil 4: $^{228}\text{Ac}^{3+}$, $^{212}\text{Pb}^{2+}$, $^{212}\text{Bi}^{3+}$ ve $^{208}\text{Tl}^+$ adsorpsiyon izotermi

Yonga adsorbanlarla Ac, Pb, Bi ve Tl için elde edilen Q-A_d adsorpsiyon izotermi Giles'e göre L2 (Langmuir) ve H2 (Yüksek ilgi) tiplerine uymaktadır [14, 15]. Çizelge 1'de bu izotermilerden elde edilen parametreler görülmektedir.

Çizelge 1: Kayaç çözeltilerinden ²²⁸Ac³⁺, ²¹²Pb²⁺, ²¹²Bi³⁺ ve ²⁰⁸Tl⁺ adsorpsiyonunun incelenmesi sonucu elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon parametreleri

| İyon | Langmuir | | | Freundlich | | |
|---------------------------------|----------|------------------------|-------|------------|---------|-------|
| | X_L^* | $K_L \times 10^{-3**}$ | R^2 | X_F | β | R^2 |
| ²²⁸ Ac ³⁺ | 0.811 | 1.123 | 0.952 | 1.769 | 0.207 | 0.875 |
| ²¹² Pb ²⁺ | 0.524 | 9.336 | 0.986 | 0.972 | 0.130 | 0.755 |
| ²¹² Bi ³⁺ | 1.918 | 1.754 | 0.855 | 3.534 | 0.160 | 0.748 |
| ²⁰⁸ Tl ⁺ | 0.293 | 2.856 | 0.649 | 0.373 | 0.072 | 0.835 |

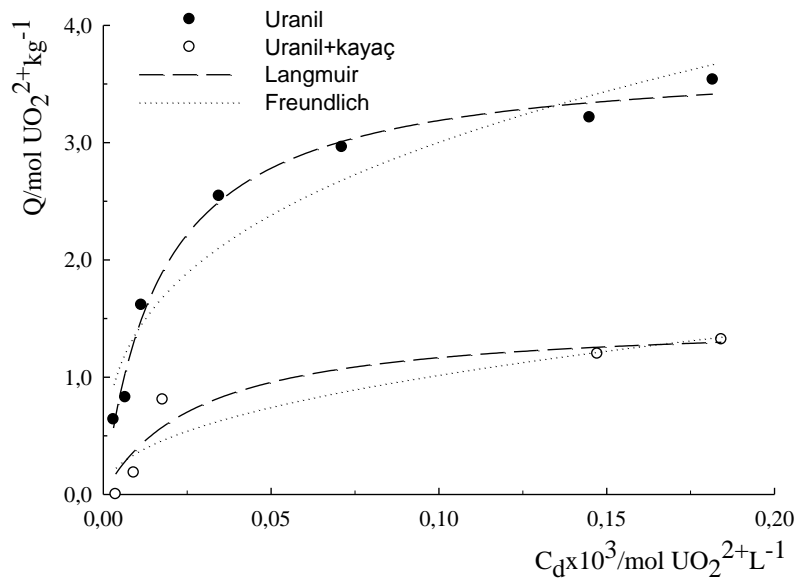
* MBq kg⁻¹

** L MBq⁻¹

Çizelgeden görüldüğü gibi Langmuir izotermilerinden bulunan adsorpsiyon kapasiteleri sıralaması ²¹²Bi³⁺ > ²²⁸Ac³⁺ > ²¹²Pb²⁺ > ²⁰⁸Tl⁺ şeklindedir. Bu sıralama katyonun yükü ve iyonik yarıçapıyla orantılıdır.

3.5. Uranil Nitrat Tuzunun Sulu Çözeltisinden ve Kayaç Çözeltisinden UO₂²⁺ Adsorpsiyonu

Karşılaştırılabilir kolaylığı açısından her iki ortamdan elde edilen sonuçlar aynı grafikte sunulmuştur.



Şekil 3: Yapay çözeltilerden ve kayaç özütü içine eklenmiş UO₂²⁺'in adsorpsiyonu

Çizelge 2: Yapay çözeltilerden ve kayaç özüt içine eklenmiş çözeltilerden UO_2^{2+} adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon parametreleri

| İyon | Langmuir | | | Freundlich | | |
|---|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| | $X_m/mol\ kg^{-1}$ | $K/L\ mol^{-1}$ | R^2 | $X_F/mol\ kg^{-1}$ | B | R^2 |
| UO_2^{2+} çözeltisi | 3.7 | 67.6 | 0.967 | 6.4 | 0.32 | 0.908 |
| UO_2^{2+} özüt içinde | 1.5 | 37.2 | 0.948 | 1.6 | 0.26 | 0.833 |

Çizelge 2’de görülen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, literatürdeki IPN’ler ve benzer adsorbanların kullanıldığı bazı çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Güler ve Arkadaşları [13] 30-50 °C’de amidoksimleştirdikleri IPN’lere U adsorpsiyonunu γ -spektrometrik olarak incelemişler ve adsorpsiyon kapasitesini 0.7-2.3 mol $UO_2^{2+}\ kg^{-1}$ amidoksimleşmiş IPN olarak saptamışlardır. Bu değerler yukarıdaki tabloyla karşılaştırıldığında, amidoksimleştirme sıcaklığının 65 °C’ye çıkarılmasının ve adsorbanların yongalar halinde kesilmesinin (yüzey alanını dolayısıyla) adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı söylenebilir.

Pekel ve Güven, farklı mol oranlarında hazırladıkları Akrilonitril(AN)/N-vinilimidazol (VIm) kopolimer hidrojellerinin Langmuir izoterminden, maksimum UO_2^{2+} adsorpsiyon kapasitelerini 2.1-2.4 mol kg^{-1} olarak [16], Choi ve Arkadaşları amidoksim ve amidoksim/karboksilik asit grupları içeren şelatlayıcı reçinelerin adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 3.38 ve 3.42 mol kg^{-1} olarak ölçmüşlerdir [17]. Görüldüğü gibi bu değerler Çizelge 2’deki 3.7 değerinden düşüktür.

Doğrudan $UO_2(NO_3)_2$ çözeltisiyle optimum koşullarda yapılan deneylerde yonga A-IPN’ların U adsorpsiyon kapasitesi ile kayaç çözeltisi içine eklenen aynı boyuttaki adsorbanların uranyum adsorpsiyon kapasitesi karşılaştırıldığında, ortamın zemin etkisinin U adsorpsiyonunda yaklaşık %60’lık bir azalmaya neden olduğu görülmektedir. Bu da kayaç çözeltisinden uranyum adsorpsiyonunun saptanabilen ve saptanamayan diğer yığınlarla yarışmalı olarak yürüdüğü bir göstergesidir.

Tüm bu sonuçlardan, kullanılan IPN’lerin; gerek doğal kayalardan U ve diğer radyoaktif elementlerin kazanılması, gerekse özellikle radyoaktif prosesler sonucunda açığa çıkan atık suların arıtımında oldukça verimli bir şekilde kullanılabileceği anlaşılmaktadır.

Kaynaklar

- [1]. R. Pusch, *Clay Minerals*, 1992, 27, 353-361.
- [2]. H.S., Syed, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1999, 241, 11-14.
- [3]. A., Dyer, S., Aggarwal, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1997, 221, 1-2, 235-238.
- [4]. A., Godelitsas, P., Misaelides, A., Flippidis, D., Charistos, I., Anousis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1996, 208, 393-402.
- [5]. D., Schumann, M., Andrassy, A.F., Novgorodov, *Radiochimica Acta*, 1998, 80,1-5.
- [6]. K., Dev, R., Pathak, G.N., Rao, *Talanta*, 1999, 48, 579-584.
- [7]. H., Egawa, N., Kabay, M., Nakayama, T., Shuto, *Bulltein of Society of Sea Water Science Japan*, 1991, 45(2), 87-94.
- [8]. K., Sugasaki, S., Katoh, N., Takai, H., Takahashi, Y., Umezawa, *Separation Science and Technology*, 1981, 16(9), 971-985.
- [9]. L., Astheimer, H.J., Schenk, *Separation and Technology*, 1983, 17(11), 1293-1308.
- [10]. H., Omichi, A., Katakai, T., Sugo, J., Okamoto, *Separation Science and Technology*, 1985, 21(3), 299-313.
- [11]. U., Ulusoy, S., Şimşek, *Adsorption*, 2003, 9, 165-175.
- [12]. S., Şimşek, U., Ulusoy, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, 261, 1, 79-86.
- [13]. H., Güler, N., Şahiner, G.A., Ayçık, O., Güven, *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 66, 2475-2480.
- [14]. C.H., Giles, T.H., Macewan, S.N., Nakhwa, D., Smith, *Journal of Chemical Society*, 1960, 74, 3973-3993.
- [15]. C.H., Giles, A.P., D'Silva, I.A., Easton, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1974, 47(3), 766-778.
- [16]. N., Pekel, O., Güven, *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects*, 2003, 212, 155-161.
- [17]. S., Choi, M., Choi, Y., Park, K., Lee, H., Kang, *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, 67, 387-390.