
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

U(VI) GİDERİMİNDE KULLANILMAK ÜZERE GRAFEN TEMELLİ ADSORBENT HAZIRLANMASI

Elifnaz ÇOLAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EKİM 2025

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Elifnaz ÇOLAK

13/10/2025

U(VI) GİDERİMİNDE KULLANILMAK ÜZERE GRAFEN TEMELLİ ADSORBENT HAZIRLANMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Elifnaz ÇOLAK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2025

ÖZET

Global ölçekte yaşam standartlarının sürekli iyileşmesine yönelik beklentiler ile beraberinde gelen sürdürülebilir kalkınma, artan nüfus, gelişen teknoloji ve ekonomideki hızlı büyüme, enerji krizinin de beraberinde getirdiğinden geleneksel enerji kaynaklarının yerini alacak alternatif yaklaşım arayışları süregelmektedir. Geleneksel uranyum rezervlerine kıyasla deniz suyundaki uranyum miktarının çok daha fazla olduğu tahmin edildiğinden, deniz suyundan uranyum çıkarmak için etkili ve uygun yöntemlerin geliştirilmesi çalışmaları süregelmektedir. Bu çalışmada adsorpsiyon yöntemi ile sulu ortamdan U(VI) giderimi uygulamasında kullanılmak üzere, grafen oksit (GO) nanopartikülleri hazırlandı, manyetik özellik kazandırıldı (mGO) ve sonrasında ise (3-glisidoksipropil) trietoksisilan ile kaplanan partiküllere diamino maleonitril ligandı kovalent olarak bağlandı (mGO-D). Ligand bağlı manyetik-grafen oksit partikülleri üzerinde tek basamakta hidrazit (H) grupları oluşturmak üzere, partiküller hidrazit ile reaksiyona sokuldu. Elde edilen mGO-DH partiküllerinin spesifik yüzey alanı ve zeta potansiyel değeri sırası ile, 34,43 m^2/g ve 45,6 ile -7,2 mV (pH 2,0-11,0) olarak belirlendi. mGO-DH partikülleri ile U(VI) adsorpsiyonu işleminde 90 dakika içinde dengeye ulaşıldı ve pH 6,5'da 377,9 mg/g değerinde bir maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde edildi. Adsorsiyon işleminde elde edilen denel verilerin psödo-ikinci dereceden kinetik ve Langmuir modeline uyduğu belirlendi. Adsorpsiyon sürecinin endotermik ve kendiliğinden olduğu ve on kez ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra U(VI) giderim verimliliğinin %82,7 olduğu bulunmuştur. Bu bulgular, dihidrazit modifiye manyetik grafenin, uranyum içeren atık sulardan U(VI)'yi etkin bir şekilde ayırmada umut verici olduğunu göstermiştir.

Bilim Kodu	:	20107
Anahtar Kelimeler	:	Manyetik grafen oksit, amidoksim, hidrazid, uranyum adsorpsiyonu, kinetik-izoterm modelleri
Sayfa Adedi	:	55
Danışman	:	Prof. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU

PREPARATION OF GRAPHENE-BASED ADSORBENT FOR U(VI) REMOVAL

(M. Sc. Thesis)

Elifnaz ÇOLAK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2025

ABSTRACT

With the expectations for the continuous improvement of living standards on a global scale, sustainable development, increasing population, developing technology, rapid growth in the economy, and the energy crisis, alternative approaches to replace traditional energy sources are being sought. Since the amount of uranium in seawater is estimated to be much higher compared to traditional uranium reserves, studies are ongoing to develop effective and suitable methods to extract uranium from seawater. In this study, graphene oxide (GO) nanoparticles were prepared, magnetic properties were imparted (mGO), and then diamino maleonitrile ligand was covalently attached to the particles coated with (3-glycidoxypropyl) triethoxysilane (mGO-D). The particles were reacted with hydrazide to form hydrazide (H) groups in a single step on the ligand-bound magnetic-graphene oxide particles. The specific surface area and zeta potential values of the obtained mGO-DH particles were determined as 34.43 m^2/g and 45.6 and -7.2 mV (pH 2.0-11.0), respectively. In the adsorption process of U(VI) with mGO-DH particles, equilibrium was reached within 90 min, and a maximum adsorption capacity of 377.9 mg/g was obtained at pH 6.5. It was determined that the experimental data obtained in the adsorption process obeyed the pseudo-second order kinetics and the Langmuir model. The adsorption process was found to be endothermic and spontaneous, and the U(VI) removal efficiency was 82.7% after ten consecutive adsorption- desorption cycles. These findings showed that dihydrazide-modified magnetic graphene is promising in the effective separation of U(VI) from uranium-containing wastewater.

Science Code : 20107

Key Words : Magnetic graphene oxide, amidoxime, hydrazide, uranium adsorption, kinetics- isotherm models

Page Number : 55

Supervisor : Prof. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi, deneyim ve rehberliğiyle bana yol gösteren, değerli katkıları ve sabrıyla her aşamada destek olan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi

SİMGELER VE KISALTMALAR xii

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER 3

2.1. Uranyum 3

2.2. Uranyumun Önemi ve Çevreye Etkisi 3

2.3. Uranyumun Zenginleştirilmesi 5

2.3.1. Gaz santrifüjü 5

2.3.2. Gaz difüzyonu 6

2.3.3. Atomik buhar lazer izotop ayrımı 6

2.3.4. Moleküler lazer izotop ayrımı 7

2.4. Uranyumun Giderim Yöntemleri 7

2.4.1. Kimyasal çöktürme 7

2.4.2. İyon değişimi 7

2.4.3. Membran filtreleme 8

2.4.4. Adsorpsiyon 8

2.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 10

2.5.1. Gözenekler 10

2.5.2. pH değeri 11

Sayfa

2.5.3. Sıcaklık 11
2.5.4. Yüzey alanı 11
2.5.5. Başlangıç konsantrasyonu 11
2.6. Adsorpsiyon İzotermi 11
2.6.1. Adsorpsiyon izoterm çeşitleri 12
2.7. Adsorpsiyon Denklemleri 13
2.7.1. Langmuir denklemi 14
2.7.2. Freundlich denklemi 14
2.7.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi 15
2.8. Adsorpsiyon İşleminde Kullanılan Adsorbentler 15
2.8.1. Aktif karbon 16
2.8.2. Silika jel 16
2.8.3. Metal organik kafesler (MOF) 17
2.8.4. Zeolitler 18
2.8.5. Grafen/ modifiye grafen 19
3. MATERYAL VE METOD 27
3.1. Materyal 27
3.2. Manyetik Temelli Grafen Adsorbentin Hazırlanması 27
3.2.1. Grafen oksit ve manyetik grafen oksit hazırlanması 27
3.2.2. mGO nanopartiküllerinin silika ile kaplanması 28
3.3. Karakterizasyon Çalışmaları 28
3.4. Grafen Temelli Manyetik Adsorbent Kullanılarak U(VI) İyonu Giderimi 29
4. SONUÇLAR 31
4.1. Yüzey Morfolojisi 31
4.1.1. GO ve MGO için SEM analizi 31
4.1.2. mGO-DH adsorbentinin FESEM analizi 31

Sayfa

4.2. mGO-DH Adsorbentinin VSM Analizi 32

4.3. Grafen Oksit (GO) ve Manyetik Grafen Oksit (MGO) İçin X-Işını Kırınımı (XRD)..... 33

4.4. TGA Analizi..... 33

4.5. Zeta Potansiyeli..... 34

4.6. Sulu Ortamdan U(VI) İyonlarının Adsorpsiyonu 34

4.6.1. Adsorban dozajının adsorpsiyon performansına etkisi..... 34

4.6.2. Adsorban tuz konsantrasyonunun adsorpsiyon performansına etkisi..... 35

4.6.3. Çözelti pH'sının adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisi 36

4.7. Adsorpsiyon İzotermleri Çalışmaları 37

4.8. Adsorpsiyon Süresi ve Kinetik Çalışmalar 39

4.9. Termodinamik Parametrelerin Değerlendirilmesi..... 41

4.10. U(VI) Adsorpsiyon Mekanizması 42

4.11. Rejenerasyon ve Desorpsiyon Çalışmaları..... 43

5. SONUÇLAR..... 45

KAYNAKLAR 47

ÖZGEÇMİŞ 55

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri 9

Çizelge 4.1. Langmuir izoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları 39

Çizelge 4.2. U (VI)'nın MGO@Si-DADH partiküllerine adsorpsiyonunda belirlenen birinci ve ikinci dereceden kinetik sabitleri 41

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Uranyum ve diğer radyoaktif maddelerin yarılanma süreleri 4

Şekil 2.2. Santrifüj yapısı..... 6

Şekil 2.3. Adsorpsiyonun başlangıcı fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon 10

Şekil 2.4. Adsorpsiyon izoterm çeşitleri..... 12

Şekil 4.1. Grafen oksitin SEM görüntüsü 31

Şekil 4.2. Manyetik nanopartiküllerin (Fe3O4) ve mGO-DH için VSM analizi ve harici bir mıknatıs kullanılarak manyetik nanopartiküllerin ortamdan manyetik olarak ayrılması 33

Şekil 4.3. mGO-DH partikülleri üzerindeki U(VI) iyonlarının adsorspiyon performansı üzerinde adsorban dozajı..... 35

Şekil 4.4. mGO-DH partikülleri üzerinde U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki iyonik güç 36

Şekil 4.5. pH'ın mGO-DH partikülleri üzerindeki U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki etkisi..... 37

Şekil 4.6. Uranyumun (VI) başlangıç konsantrasyonunun mGO-DH partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi 38

Şekil 4.7. Temas süresinin U(VI) iyonlarının mGO-DH partikülleri üzerine adsorpsiyonu üzerindeki etkisi 40

Şekil 4.8. mGO ve mGO-DH için FTIR spektrumu 43

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
C0	Başlangıç konsantrasyonu
Ce	Denge konsantrasyonu
K_L	Langmuir izoterm model parametresi
K_F	Freundlich izoterm model parametresi
qe	Dengede adsorbe edilen adsorbat miktarı
qm	Maximum adsorplanan madde miktarı

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
GO	Grafen oksit
MGO	Manyetik grafen oksit
MGO@Si	Silika aşılanmış manyetik grafen oksit
MGO@Si-DAMN	Diamino maleonitril modifiye MGO@Si

1. GİRİŞ

Son yıllarda, nükleer reaktörlerin enerji üretimi için kullanılmasıyla birlikte, çevreye büyük miktarlarda uranyum içeren atık su salınmıştır. Uranyum iyonları, çok düşük konsantrasyonlarda bile insan sağlığı ve canlılar için ciddi riskler oluşturabilmektedir [1-5]. Uranyum, böbrek ve beyin hastalıklarına neden olabileceği gibi sistemik toksisiteye de yol açabilir [6-9]. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) önerisine göre, insan sağlığı için sudaki maksimum uranyum sınırı 15 μg/L'nin altında olmalıdır [10]. Çözeltiden U (VI)'nın uzaklaştırılması, insan sağlığı için gereklidir ve bu sayede radyoaktif atıkların toksik etkisi azaltılabilir [11-13].

Çözeltiden U (VI)'nın uzaklaştırılması için adsorpsiyon, ters osmoz, çöktürme ve çözücü ekstraksiyonu gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [14-18]. Adsorpsiyon tekniği ucuzdur ve atık su arıtımında kolayca uygulanabilir. Kirleticilerin uzaklaştırılması için aktif karbon, killer, iyon değişim reçineleri ve biyosorbentler gibi çeşitli adsorbanlar kullanılmıştır [19-22].

Son zamanlarda, grafen oksit (GO) bazlı adsorbanlar çeşitli fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş ve çözeltiden kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Ayrıca, GO yüksek yüzey alanı, fonksiyonel grupların varlığı, elektriksel ve termal iletkenlik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi mükemmel özellikleri nedeniyle birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır [2,7,22]. GO, saf grafene kıyasla -OH, -COOH ve epoksi grupları gibi birçok farklı gruba sahiptir ve bu durum onun kolayca modifiye edilmesini sağlar. Bu nedenle, kullanım alanları artmaktadır [23,24].

Buna ek olarak, manyetik materyallerin GO ile birleştirilmesi, kirletici ile yüklendikten sonra materyalin ortamdan kolayca ayrılmasını sağlayabilir [14,25,26]. Önceki çalışmalarda belirtildiği gibi, manyetik materyallerin oksidasyonunu önlemek için silika kaplama yapılması, silikanın yüksek kimyasal stabilitesi nedeniyle materyallerin manyetik özelliklerini korumak için ideal bir yöntem olabilir. Ayrıca, reaktif gruplar içeren fonksiyonel silika tabakaları ile manyetik materyallerin kaplanması, spesifik ligandlar için bağlanma bölgeleri sağlayabilir [1,14].

Manyetik materyallerde, oktahedral boşluklarda bulunan Fe (II) iyonları, manyetik materyallerin doygunluk manyetizasyonundan sorumludur. Fe (II)'nin Fe (III)'e kolayca oksitlenmesi nedeniyle pH 4.0'ın altındaki reaksiyon ortamlarında çalışılırken materyallerin manyetik özellikleri kaybolabilir [27-31]. Önceki çalışmalarda, MGO bazlı adsorbanlar çözeltiden Pb (II), Co (II), Cr (III), As(V), U(VI) ve Th (IV) gibi çeşitli kirleticilerin adsorpsiyonu için kullanılmıştır [32]. Örneğin, poliamin ile modifiye edilmiş MGO nanoparçacıkları, metil violet ve asit red 88'in uzaklaştırılması için kullanılmıştır [33]. Bu nedenle, doğal kaynaklı yeni adsorban malzemelerin hazırlanması, çevreye zararlı kirleticilerin uzaklaştırılması açısından son derece faydalı ve önemlidir.

Sulu çözeltilerden U(VI) uzaklaştırmak için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran filtreleme ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon yönteminin maliyetinin düşük ve arıtımda daha kolay uygulanabilir olması çeşitli adsorbanlar aracılığı ile uranil iyonların gideriminde kullanılmaktadır.

Tez çalışmamızda, mGO nanoparçacıkları hazırlanmış ve daha ileri modifikasyonlar için partiküller epoksi gruplar içeren silika tabakaları ile kaplanmıştır. Epoksi grupları taşıyan manyetik grafen, amino grupları taşıyan diaminomaleonitril ligandı ile reaksiyona sokulmuştur. Diaminomaleonitril ligandı taşıyan manyetik grafen oksit partikülleri üzerindeki nitril gruplarının hidrazid ile tek adımlı reaksiyonu sonucunda mGO-DH adsorbenti elde edilmiştir. Hazırlanan grafen temelli manyetik adsorbent farklı teknikler kullanılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

mGO-DH adsorbentinin sulu ortamdan U(VI) iyonlarının giderimi etkinliği araştırılmış ve bu süreçte adsorpsiyon değişkenlerinin U(VI) adsorpsiyonu etkinliği üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla ortam pH'ı, adsorban dozu, iyonik kuvvet, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç U(VI) konsantrasyonu gibi farklı deneysel koşullar altında, mGO-DH kullanılarak U(VI) adsorpsiyonu çalışılmış ve optimal deney parametreleri belirlenmiştir. Ayrıca, mGO-DH kullanılarak sulu ortamdan U(VI) iyonu giderimi işleminde erişilen denel veriler kullanılarak adsorpsiyon sistemine ait denge izotermleri, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamik parametreler değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Uranyum

Atom numarası 92 ve atom kütlesi 238,03 g mol-1 olan Uranyum, aktinit serisinde yer alan radyoaktif bir metaldir. Yoğun, ağır ve gümüş beyazı formuna sahiptir. Doğada bulunan uranyum ağırlıklı olarak üç adet izotoptan oluşmaktadır (U-234, U-235 ve U-238). İzotoplar içerisinde en fazla bulunan ise U-238'dir ve doğal uranyumun %99,27'sini oluşturmaktadır. U-235'te bu oran %0,72 U-234'te ise %0,01 oranındadır. Beş adet oksidasyon durumu varken (+2, +3, +4, +5 ve +6) sadece +4 ve +6 son derece kararlı durumda olup ekonomik açıdan değer taşımaktadır. +4 formunda olan uranyum mineralleri volkanik kayalar ve kayaçlarda bulunur [33].

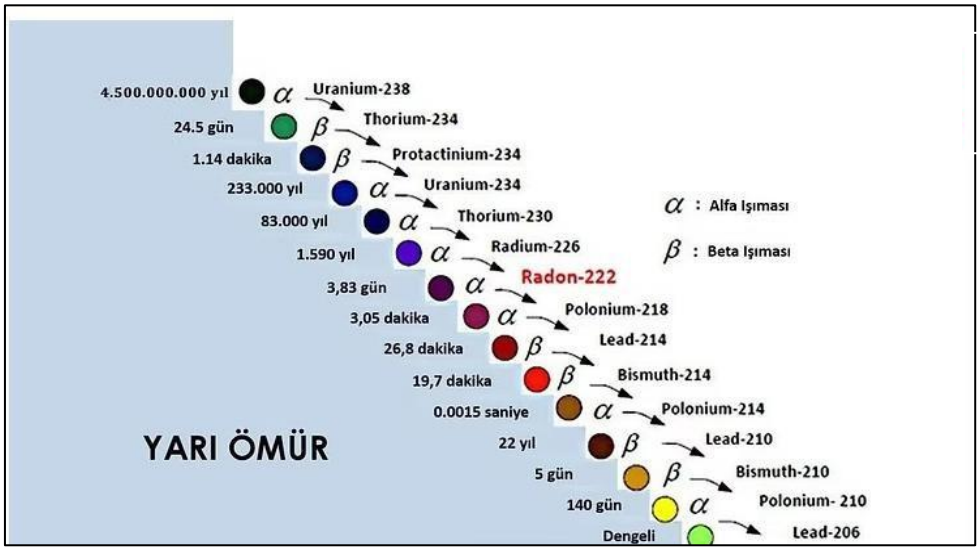
Yeraltı su tablasının üzerinde ve yüzeye yakın bölgelerde mevcut olan oksidasyon koşullarında, +6 oksidasyon durumundaki uranyum içeren ikincil uranyum mineralleri, sudaki pH değerinin artışı ile kolaylıkla eriyerek uranil (UO_2^{2+}; U(VI)) iyonları şeklinde çözeltiye geçerler. Bu iyonlar, yeraltı suları aracılığıyla uzun mesafelere taşınabilir. Taşınma sürecinde uygun redüksiyon koşullarıyla karşılaştıklarında, +4 oksidasyon durumundaki uranyuma dönüşerek Uraninit ve Uranyinit (Pitchblende) şeklinde çökelirler. Bu süreç, uranyum yataklarının oluşumunu sağlamakta önemli bir rol oynamaktadır. Uranyum, geçmişte camlara renk vermek için kullanılmış olup günümüzde ağırlıklı olarak nükleer enerji üretiminde temel yakıt hammaddesi olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca, yüksek yoğunluğu nedeniyle zırh kaplamalarında ve hava araçlarının çeşitli kısımlarında da kullanım alanı bulmaktadır [34].

2.2. Uranyumun Önemi ve Çevreye Etkisi

Dünya çapında sanayileşme sonrasında alternatif enerji kayaklarına duyulan ihtiyaç artmıştır. Günümüzde nükleer enerji, düşük karbon salınımı ve yüksek enerji yoğunluğu sayesinde birçok ülkenin tercih ettiği bir kaynak haline gelmiştir ve enerji üretiminde önemli bir yere sahiptir [35]. Uranyum, nükleer enerjinin sürdürülebilirliği ve minimum karbon salınımı sayesinde fosil yakıtlara kıyasla daha temiz bir enerji kaynağı olup, iklim değişikliği ile mücadelede önemli bir rol oynamaktadır. Endüstri gelişmeye devam ettikçe uranyum kaynaklarına olan ihtiyaçta artış yaşanmıştır. Yeryüzünde bulunan uranyum

kaynaklarının sınırlı olması rezervlerde sorun yaşatmaktadır. Bununla birlikte, uranyumun madenciliği, işlenmesi ve nükleer yakıt olarak kullanımı çevresel ve sağlık açısından ciddi riskler barındırmaktadır. Uranyum madenciliği sırasında ortaya çıkan radyoaktif atıklar ve su çözünürlüğüne sahip uranyum bileşikleri, su sistemlerine karışarak ekosistemde biyolojik birikime yol açabilir [36]. Özellikle madencilik faaliyetleri esnasında uranyum içeren sıvı atıkların yüzey ve yeraltı sularına karışması, insan sağlığı açısından büyük bir tehdit oluşturmaktadır [37]. Nükleer enerji üretimi ve madencilik faaliyetleri sırasında ortaya çıkan bu atıkların depolama ve yönetim sorunu da önemli problemler teşkil etmektedir. Uranyum içeren radyoaktif atıkların uygun bir şekilde bertaraf edilmemesi, uzun vadeli çevresel kirlenmelere yol açarak ekosistemlerin zarar görmesine neden olabilir [38]. Bu atıkların biyolojik sistemlere sızması, DNA hasarı, böbrek yetmezliği ve kanserojen etkiler gibi çeşitli sağlık risklerini artırmaktadır [39].

Uranyumun çevreye olan etkisi, büyük ölçüde kimyasal formuna bağlıdır. U(VI) formu, yüksek çözünürlüğü sayesinde su kaynaklarında taşınabilir ve uzun mesafeler boyunca yayılabilir. Daha önce de belirtildiği gibi, özellikle oksitleyici koşullar altında uranil iyonları (UO_2^{2+}) su ekosistemine sızarak yaşayan organizmalar ve insan sağlığı üzerinde toksik etkiler yaratabilir [40]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme suyundaki uranyum konsantrasyonunun 30 µg/L'yi geçmemesi gerektiğini vurgulamaktadır. Ancak, madencilik ve nükleer faaliyetlerin yoğun olarak gerçekleştirildiği bölgelerde bu değerlerin sıkça aşıldığı gözlemlenmektedir [41].



Şekil 2.1. Uranyum ve diğer radyoaktif maddelerin yarılanma süreleri

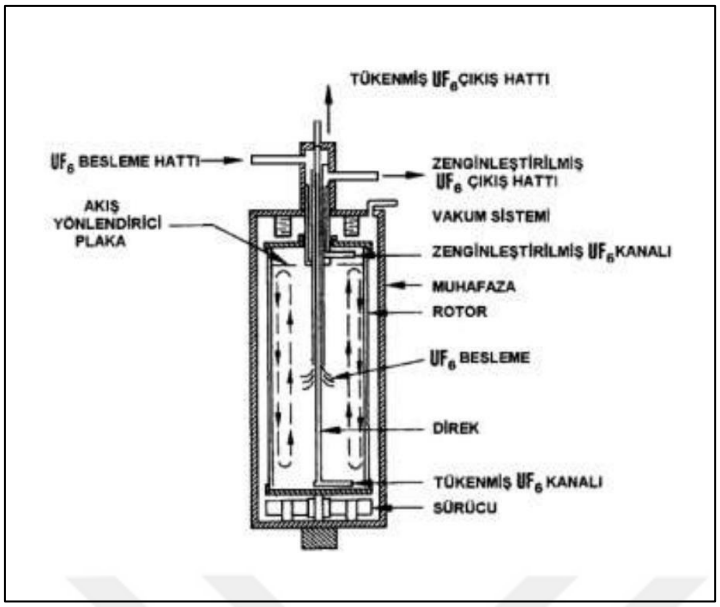
Tüm bu etkileri dikkate aldığımızda, uranyumun çevresel etkilerini en aza indirirken sürdürülebilir enerji üretimini destekleyen teknolojilerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Geleneksel yöntemler arasında kimyasal çöktürme, iyon değişimi ve membran filtrasyonu bulunsa da son yıllarda adsorpsiyon yöntemi, düşük maliyeti ve yüksek verimliliği sayesinde ön plana çıkmaktadır [36].

2.3. Uranyumun Zenginleştirilmesi

Doğal uranyum cevheri çıkarılıp rafine edildikten sonra sarı pasta olarak adlandırılan bir uranyum oksit (U_3O_8) konsantresi halini alır. Tipik bir ticari reaktörde kullanıma uygun hale getirilmesi için sarı pasta öncelikle uranyum tetraflorüre (UF_4) sonrasında zenginleştirilme işlemine tabii tutulmak üzre uranyum hekzaflorüre (UF_6) dönüştürülür [42]. Uranyum zenginleştirilme işlemi doğal uranyumun izotopik bileşimini değiştirmek suretiyle fisyon reaksiyonlarında kullanılabilirliğini artırmayı sağlayan bir süreçtir [43]. Herhangi bir zenginleştirme yönteminde amaç, daha yüksek oranda U-235 içeren daha hafif UF6 moleküllerini, neredeyse tamamen U-238'den oluşan daha ağır moleküllerden ayırmaktır [44]. U-235 izotopunun nükleer reaktörlerde kullanılabilmesi için konsantrasyonunun artırılması gerekmektedir [45]. Bu işlem gaz difüzyonu, gaz santrifüjü ve lazerle zenginleştirme dahil olmak üzere çeşitli yöntemler kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir [46,47]. Günümüzde en yaygın kullanılan yöntem gaz santrifüjüdür ve bu yöntem yüksek verimliliğiyle öne çıkmaktadır [42].

2.3.1. Gaz santrifüjü

Temel olarak gaz santrifüj yüksek hızda kendi ekseni etrafında dönen içi boş bir dikey silindirden oluşur. Silindir içinde farklı kütlelere sahip iki izotop olan $^{238}UF_6$ ve $^{235}UF_6$ moleküllerini içeren uranyum hekzaflorür (UF_6) gazı bulunur. Santrifüjün yüksek hızla dönüşü sonucu oluşan merkezkaç kuvveti etkisiyle daha ağır olan $^{238}UF_6$ moleküllerini silindirin kenarlarında kalırken daha hafif olan ^{235}UF6 molekülleri merkeze yakın kalır ve bu sayede, izotoplar birbirinden ayrılır [48]. Gaz santrifüjünün yapısı Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Santrifüj yapısı

Nükleer yakıt döngüsünün önemli bir parçası olan uranyum zenginleştirme tesisleri nükleer silahların yanı sıra sivil amaçlar için nükleer enerji üretmek için de kullanılabilir [49]. Araştırmacılar uranyum zenginleştirmeyi nükleer enerji ve silah üretiminin en zor ve pahalı kısmı olarak görmektedir [50].

2.3.2. Gaz difüzyonu

Uranyum zenginleştirmede kullanılan en eski zenginleştirme yöntemidir. II. Dünya Savaşı sonrası nükleer silah üretimi için birçok ülke tarafından tercih edilmiştir. Doğal uranyum önce UF_6 formuna dönüştürülür ve yüksek sıcaklıkta gaz haline getirilir. UF_6 gazı küçük delik içeren bariyer içeresinden geçirilir. Daha hafif olan U-235 molekülleri, bariyeri daha hızlı ve daha kolay geçer. Daha ağır olan U-238 molekülleri bariyeri daha az miktarda geçebilir. Tek bir difüzyon işlemi, U-235'in konsantrasyonunu çok az artırır, bu yüzden ardışık difüzyon aşaması gerekir. Her aşamada, U-235 bakımından daha zengin gaz bir sonraki aşamaya gönderilir, fakirleşmiş gaz ise geri dönüştürülür, sürekli çevrim gerektiren bu yöntem için büyük tesisler gerektirir ve enerji tüketimi de yüksek bir yöntemdir [47].

2.3.3. Atomik buhar lazer izotop ayrımı

İlk olarak metalik uranyum buharlaştırılır ve bir vakum odasına salınır. Lazer ışınları, yalnızca U-235 atomlarını iyonize edecek şekilde ayarlanır. İyonize olan U-235, bir

elektrik alanı kullanılarak çekilir ve toplanır. U-238 iyonize olmadığı için ortamda kalır ve süreçten ayrılır. Difüzyon tesislerine kıyasla daha küçük ölçekte üretim mümkün olması avantaj sayılsa da yüksek güçlü lazerler ve vakum odaları gereklidir [47].

2.3.4. Moleküler lazer izotop ayrımı

UF_6 gazı kullanılarak gerçekleştirilir. Özel dalga boylarında lazer ışınlarıyla U-235 içeren UF_6 molekülleri uyarılır. Bu moleküller U-238 içeren UF_6 moleküllerine göre daha kolay parçalanır. Serbest kalan U-235 bileşikleri ayrılır ve yoğunlaştırılarak zenginleştirilmiş ürün elde edilir [47].

2.4. Uranyumun Giderim Yöntemleri

Uranyumun giderim yöntemleri, su kaynaklarından veya çevresel kaynaklardan uzaklaştırmak için kullanılan çeşitli yöntemlerdir.

2.4.1. Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme metodunda uranyum, suya veya toprağa karışan diğer bileşiklerden ayrılmak üzere suda çözünen bileşiklerle reaksiyona girer ve çökelir. Bu yöntem ile uranyumun sudan ayrılmasını ve uranyumun çözeltiden katı bir forma dönüştürülmesini sağlar. Bu yöntemin kimyasal madde kullanıma bağlı ikincil bir kimyasal atık dezavantajı vardır [51].

2.4.2. İyon değişimi

İyon değişimi, uranyumu sudan arındırmak için anyon değiştirici reçineler kullanılması yöntemidir. Bu reçineleri, uranyum iyonlarını çözeltiden çıkararak yerine başka iyonlar koyar. Bu yöntem, özellikle düşük konsantrasyonlardaki uranyumun gideriminde etkilidir. İşletim maliyeti, çevresel zorlukları ve düşük konsantrasyonlarda daha iyi sonuçlar elde edilmektedir [52].

2.4.3. Membran filtreleme

Membran filtreleme, sudaki çözünmüş ve partiküler maddelerin ayrılmasını sağlayan, geçirgen veya yarı geçirgen bir malzemenin kullanıldığı yöntemdir. Membran teknolojisi, yüksek verimlilik, düşük işletim ücreti ve bakım maliyeti, kimyasallarda ve enerji tüketiminde önemli bir azalma sağlamış olsa da maliyeti, kirliliği ve tıkanma durumu dezavantaj olarak değerlendirilir [53].

2.4.4. Adsorpsiyon

Yüzeyde tutunan malzemeye adsorplanan madde veya adsorbat ve üzerinde adsorbsiyonun gerçekleştiği katıya adsorbent veya adsorban denir. Adsorpsiyon işleminin tersine adsorplanan maddenin ortama geri verilmesine yani yüzeyde derişimin azalması işlemine desorpsiyon denir.

Adsorpsiyon yönteminde adsorbent olarak isimlendirilen malzeme kullanılır bu adsorbentler, uranyumu kendilerine çekerek su veya topraktan uzaklaştırırlar. Adsorpsiyonun çalışma mekanizması, adsorbent üzerine farklı karakterlerdeki kirleticilerin birikmesi ve ortamdan ayrılması temeline dayanmaktadır. Adsorpsiyon da önemli parametreler; pH değeri, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, çözelti pH'sı, çözeltinin yüzey yapısı, gözenek yapısı ve temas süresidir [54]. Bu yöntem nükleer atık depolama alanlarında veya su arıtma merkezlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde adsorbent olarak isimlendirilen malzeme kullanılır bu adsorbentler, uranyumu kendilerine çekerek su veya topraktan uzaklaştırırlar. Adsorpsiyonun çalışma mekanizması, adsorbent üzerine farklı karakterlerdeki kirleticilerin birikmesi ve ortamdan ayrılması temeline dayanmaktadır. Bu yöntem nükleer atık depolama alanlarında veya su arıtma merkezlerinde ağır metal ve radyoaktif kirliliğinin önüne geçme konusunda basit, etkili ve ekonomik oluşu sebepleriyle yaygın ve umut verici yöntemlerden biri haline gelmiştir. Adsorpsiyon yönteminde yaygın olarak kullanılan sorbentler arasında inorganik, organik ve mikrobiyal sorbentler yer almaktadır [55]. İnorganik sorbentler oksijen, azot veya kükürt içeren fonksiyonel gruplarla veya nZVI (nano ölçekli sıfır değerlikli demir) ile modifiye edilmiş biyoçar bazlı malzemeler, MnO_2, titanyum dioksit, grafen oksit ve LDHs ile modifiye edilmiş MnO_2 kompozitleri gibi malzemeleri içerir. Organik sorbentler COF (kovalent organik çerçeveler), COF-TPDB-AO (amidoksim fonksiyonlu COF) ve O-GS-COF (oksimasyon fonksiyonlu ve

grafen sinerjili 2D COF) gibi COF bazlı kompozit malzemeleri içerir. Son olarak ise mikrobiyal sorbentler, canlı hücrelerin immobilizasyonu ile elde edilen biyolojik adsorbentler, Fe (III) indirgeyen bakteriler, sülfat indirgeyen bakteriler (SRB), mikroorganizmaları içerir [56-57]. Adsorpsiyon yöntemi, basitliği, operasyon kolaylığı ve yüksek giderme verimliliği nedeniyle araştırmacılar tarafından en çok tercih edilen tekniklerden biri haline gelmiştir.

Fiziksel adsorpsiyon

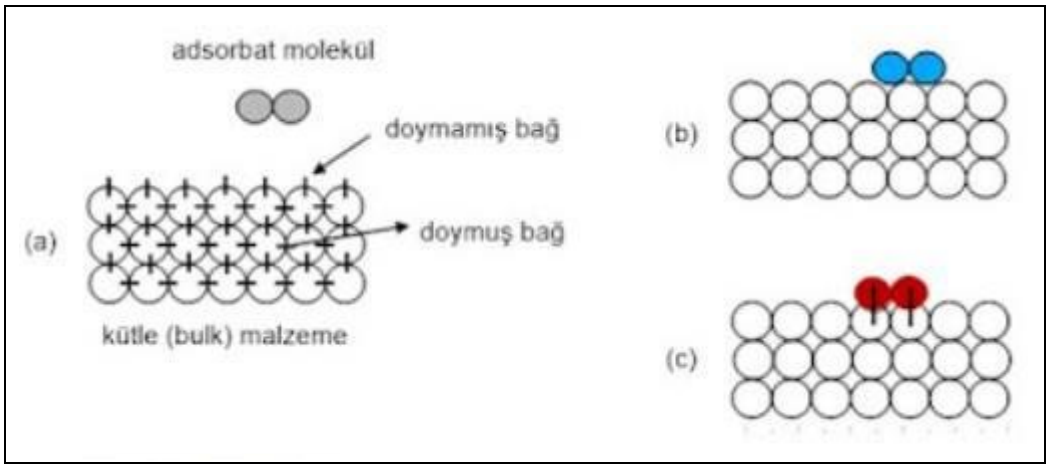
Fiziksel adsorpsiyon sırasında, adsorplanan tanecikler (atomlar veya iyonlar) ile katı yüzey arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ekzotermik olup düşük sıcaklıklarda gözlenebilir ve çok tabakalı yapı oluştururlar.

Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, tanecikler ile yüzey arasında kimyasal bağ genellikle de kovalent bağ etkindir ve kuvvetli bağ oluşturduğu için tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyonda tepkime endotermiktir. Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon bariyeri bulunur bu yüzden sıcaklık yükseldiğinde kimyasal adsorpsiyonda hızlanır. Bir tabakalı yani mono moleküler yapı oluşturur. Çizelge 2.1'de adsorpsiyon başlangıcı, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon verilmiştir.

Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Bağ kuvveti zayıftır	Bağ kuvveti güçlüdür
Fiziksel etkileşimler (Van der Waals kuvvetleri)	Kovalent veya iyonik bağlar
Bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir	Yalnızca tek tabakalıdır
Tersinirdir	Tersinmezdir
Adsorpsiyon ısısı düşüktür (~5-40 kJ/mol)	Adsorpsiyon ısısı yüksektir (~40-400 kJ/mol)
Düşük sıcaklıklarda çalışabilir	Yüksek sıcaklıklarda daha iyi çalışabilir



Şekil 2.3. Adsorpsiyonun başlangıcı fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon

2.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Bir adsorbentin adsorplama gücü, kimyasal yapısının yanında, yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı, çözeltinin pH değeri, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu, karıştırma hızı ve temas süresine bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

2.5.1. Gözenekler

Adsorbentler, makro gözenek, mezo gözenek ve mikro gözeneklerden oluşurlar IUPAC'a göre, çapları 50 nm'nin üstünde olan gözenekler makro gözenek, 2-50 nm arasında değişen gözenekler mezo gözenek, 2 nm'den küçük gözenekler ise mikro gözenekler olarak adlandırılır.

Mikro gözeneklerde, gaz ve küçük moleküllerin adsorpsiyonu için uygun olup yüksek yüzey alanı sağlar ve molekülleri güçlü van der Waals kuvvetleriyle bağlanır ve genellikle aktif karbon, zeolitler ve metal-organik kafesler (MOF'lar) gibi malzemelerde bulunur.

Mezo gözeneklerde, daha büyük moleküller için adsorpsiyon yüzeyi sunar. Yüzey difüzyonu ve sıvı faz adsorpsiyonları için uygundur. Silika bazlı adsorbentler, kil mineralleri ve metal oksitler bu tip gözeneklere sahiptir. Organik kirleticilerin ve ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılır.

Makro gözenekler, daha büyük partiküllerin ve büyük moleküllerin adsorpsiyonu için uygundur. Düşük yüzey alanına sahiptir fakat adsorban içindeki kütle transferini hızlandırır.

Genellikle iyon değiştiriciler ve kompozit malzemelerde bulunur. Endüstriyel su arıtımı uygulamalarında kullanılır.

2.5.2. pH değeri

Adsorpsiyon sürecini doğrudan etkileyen en önemli kriterlerden biridir. Adsorbent yüzeyi pozitif yük kazandıkça negatif yüklü iyonlar (anyonlar) yüzeyde daha iyi adsorbe edilir, adsorbent yüzeyi negatif yük kazandıkça pozitif yüklü iyonlar (katyonlar) için uygun hale gelmektedir.

2.5.3. Sıcaklık

Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın etkisi değişmektedir. Sıcaklık ile orantılı olarak adsorbanın adsorplama kapasitesi farklılık göstermektedir.

2.5.4. Yüzey alanı

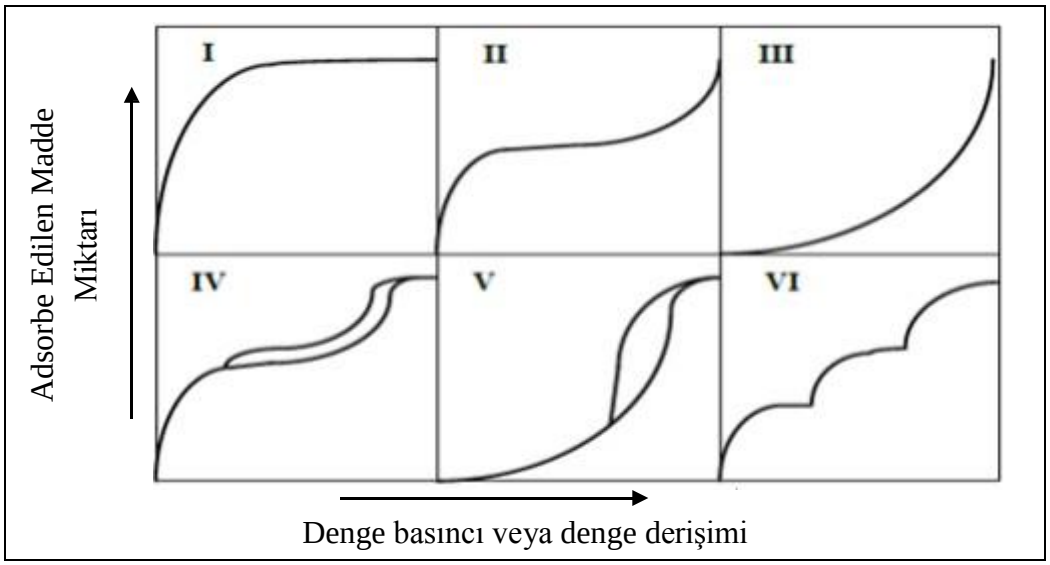
Adsorplama bir yüzey olayı olduğunu için direkt olarak yüzey alanıyla orantılıdır. Yüzey alanı, adsorplama da kullanılan alanın toplam yüzey alanına oranı olarak ifade edilebilir ve yüzey alanının partikül şekline göre de aktif alan değişmektedir.

2.5.5. Başlangıç konsantrasyonu

Adsorpsiyon kapasitesi genellikle başlangıç konsantrasyonu arttıkça artar, çünkü yüzeyde daha fazla adsorbat molekülü bulundurur ve yüzey tamamen dolduğunda adsorpsiyon kapasitesi doyuma ulaşır.

2.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorban madde tarafından adsorplanan madde miktarının denge basıncı veya denge derişimine karşı değişimini ifade etmektedir. Her bir izoterm tipi, farklı adsorpsiyon mekanizmasını ve yüzey-gözenek yapısını yansıtmaktadır.



Şekil 2.4. Adsorpsiyon izoterm çeşitleri (Chiou, 2003).

2.6.1. Adsorpsiyon izoterm çeşitleri

Tip 1 izotermi

Tek tabakalı olan monomoleküler olarak isimlendirdiğimiz gözenek çapları düşük malzemelerde kimyasal adsorpsiyonunu temsil etmektedir. Bu izotermde, düşük basınçlarda adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyi monomoleküler ile kaplandığında gözenekler tamamen dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır.

Tip 2 izotermi

Başlangıç bölgesinde yer alan ilk eğrinin tek tabakalı adsorpsiyon, devamında ise çok tabakalı adsorpsiyon gözlemlenmektedir. Eğrinin ilk bölümünde adsorbant molekülleri yüzeyde kuvvetli şekilde tutunur ve tek katman tamamlandıktan sonra eğimli bölgede moleküller tutunarak çok tabakalı yapı oluşturur. Basınç yükseldikçe adsorbe edilen madde miktarı da yükselir ve doygunluğa ulaşıp adsorpsiyonu tamamlanır.

Tip 3 izotermi

Çok tabakalı olan makromoleküllerde yüzey ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetinin zayıf olduğunu durumda gözlemlenen izoterm eğrisidir. Adsorban yüzeyi adsorbatı güçlü şekilde bağlayamadığı için ilk tabakanın oluşumu gecikmektedir.

Tip 4 izotermi

Adsorpsiyon düşük basınçlarda başlar yüzey tek tabakalı adsorpsiyon ile kaplanır, basınç arttıkça adsorpsiyon miktarı yükselir ve adsorpsiyon süreci çok tabakalı hale gelir, belirli basınç seviyesinde gözeneklerin içinde sıvı birikimi gerçekleştiği için adsorpsiyon artar, adsorbanın gözenekleri tamamıyla dolduğunda adsorpsiyon yavaşlar devam eden kısımda adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri farklı yollar izler ve adsorpsiyon histerezisi oluşur.

Tip 5 izotermi

Adsorpsiyon düşük basınçlarda oldukça yavaş ilerler adsorban ve adsorbat arası çekim kuvveti oldukça zayıftır. Basınç orta seviyelere geldikçe çok katmanlı adsorpsiyon gerçekleşir ve gözenekler dolmaya başlar. Gözenekler tamamen dolduktan sonra adsorpsiyon miktarı en üst seviyeye ulaşır, adsorbat gözeneklerden düşük basınçta ayrılmaz ve bu durum adsorpsiyon histerezisi oluşumuna neden olur.

Tip 6 izotermi

Katmanlı adsorpsiyonu ifade etmektedir. Adsorpsiyonun farklı ve belirli basınçlarda kademeli olarak arttığı gösterir. Adsorpsiyon süreci, adsorbanın yüzeyinde tek katmanın oluşması ile başlar basınç bir seviyeye gelene kadar adsorpsiyon yavaş ilerler. Basınç artış gösterdikçe adsorpsiyon hızlanır ve ikinci katman oluşumunu gözlemleriz. Adsorpsiyon eğrisi basamak şeklinde bir yapıya dönüşür. Adsorpsiyonun maksimum seviyeye ulaşması ile yeni katman oluşumu durur sonuç olarak yüzey tamamen adsorbat molekülleri ile kaplanır.

2.7. Adsorpsiyon Denklemleri

Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermlerinin ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiş olup adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre başlıca izoterm modellerini inceleyeceğiz.

2.7.1. Langmuir denklemi

Langmuir denklemi, Irving Langmuir tarafından 1916 yılında yüzey üzerindeki adsorpsiyon süreçlerini tanımlayan temel bir modeldir. Bu model, tek tabakalı fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu yansıtır. Ayrıca bu model, yüzeyin homojen olduğunu ve her noktasına aynı adsorpsiyon kuvveti uygulandığını ve farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında etkileşim bulunmadığını varsayar [4, 59]. Doğrusal Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi Eşitlik 2.1'de verilmiştir.

$$C_e/q_e = (1/q_m K_{L)} + (C_e/q_m) \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1'de C_e adsorbatın (U(VI) iyonlarının) denge konsantrasyonunu, q_e absorplanan madde miktarını, q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve K_L Langmuir sabitini ifade etmektedir.

Adsorpsiyonun elverişliliğini ve izotermin özelliklerini tanımlayabilmek için R_L bağımsız faktörünün değeri ise Eşitlik 2.2'de verilmektedir.

$$R_L = 1/ 1+ K_L C_0 \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2'de, C_0 başlangıç U(VI) konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanan R_L değeri adsorpsiyona elverişlilik durumunu ifade eder. R_L'nin 1'den büyük olarak belirlendiği koşullarda adsorpsiyon işleminin elverişli olduğu değerlendirilirken, 1 veya 0'a eşit bulunması halinde sırası ile, adsorpsiyon işleminin doğrusal veya tersinmez yürüdüğü anlaşılmaktadır. Hesaplanan R_L bağımsız faktörünün 0 ila 1 arasında bir değere sahip olması halinde ise ($0<R_L<1$) adsorpsiyonun elverişli olduğu anlamına gelmektedir [14,22,53].

2.7.2. Freundlich denklemi

Freundlich denklemi, adsorplayıcı yüzeyin, alanların ve enerjilerinin heterojen olduğunu ve adsorpsiyonun çok katmanlı olduğunu varsayar.

$$\ln q_e = \ln K_F = 1/n \ln C_e \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3'te K_F adsorpsiyon kapasitesine bağlı Freundlich sabitini ve n ise, adsorpsiyon yoğunluğuna bağlı Freundlich sabitini ifade etmektedir. Adsorpsiyonun etkinliği, model parametresi olarak n'nin belirlenen değerine bağlı olarak değerlendirilir. n sabitinin 1 olması, adsorpsiyonun doğrusal olduğunu gösterirken 1'den büyük ve küçük değerlerinde hesaplanması sırası ile adsorpsiyonun kimyasal veya fiziksel olup olmadığının değerlendirmesinde kullanılmaktadır [60, 61].

2.7.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi

Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi, çok katmanlı adsorpsiyon süreçlerini tanımlayan modeldir. Aşağıdaki eşitlikte verilen BET denklemi, yüksek basınçlarda tek tabakalı monomoleküller yerine çok tabakalı multimoleküllerin oluştuğu gözlemlenip elde edilmiştir [61].

$$P/V\ (P_0P) = 1/\ (V_mc) + (c\text{-}1)\ p\ /\ V_mcP_0 \qquad (2.4)$$

Eşitlikte, V adsorplanan gazın hacmini, P_0 gazın doygunluk basıncını, V_m tek tabaka adsorpsiyon hacmini ve sıcaklıkla ilgili sabiti ifade eder [63].

2.8. Adsorpsiyon İşleminde Kullanılan Adsorbentler

Bir adsorbentin en önemli özelliği, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasıdır. Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bir adsorbent, daha fazla adsorbat molekülünü yüzeyine bağlayarak etkin bir şekilde uzaklaştırabilir.

Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması için, adsorbentin büyük yüzey alanına, gelişmiş gözenek yapısına, yüksek gözeneklilik oranına ve yüksek yüzey enerjisine sahip olması gerekir. Büyük yüzey alanı, adsorban ile adsorbat arasındaki temas yüzeyini artırarak daha fazla molekülün bağlanmasını sağlar. Gözenek yapısı daha fazla adsorbent içerisine nüfuz etmesine ve yüzey alanının daha verimli kullanılmasına olanak tanır.

Sonuç olarak, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbentler, özellikle su ve hava arıtımı, endüstriyel atık yönetimi ve kimyasal ayrıştırma işlemlerinde büyük ölçüde önem taşımaktadır. Bu nedenle, uygun adsorbentin seçilmesi, işlem verimliliğini ve adsorpsiyon sürecinin etkinliğini doğrudan belirler.

2.8.1. Aktif karbon

Aktif karbon, yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısıyla öne çıkan, karbon içeren materyallerin kimyasal veya fiziksel aktivasyonuyla elde edilen bir adsorbandır. Hidrofobik karaktere sahip olması özelliği sayesinde su arıtma, hava filtrasyonu, gıda işleme, tıbbi uygulamalar ve kimyasal madde geri kazanımı gibi geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Hindistan cevizi kabuğu, odun, fındık kabuğu gibi biyokütle kaynaklarından üretilebildiği için çevre dostu bir adsorbent olarak da gösterilebilir.

Aktif karbon çoğunlukla arıtım teknolojilerinde koku, tat ve renk gideriminde ve içme sularının arıtımında kullanılabilmektedir.

Kullanım süresi boyunca yüzeyi kirleticilerle dolarak adsorpsiyon kapasitesini kısa sürede kaybeder ve rejenerasyon süreci maliyetli olabildiği gibi doymuş aktif karbonun uygun şekilde bertaraf edilmemesi çevresel risklere neden olabilir özellikle yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretimi pahalı olup, enerji yoğun prosesler gerektirmektedir. Düşük kaliteli aktif karbonlar, su arıtma süreçlerinde ince partiküller salarak suyun kalitesini düşürebilir ve ek filtrasyon gerektirebilmesi olumsuz özellikleri içerisinde sayılır.

Sonuç olarak, aktif karbon adsorpsiyon süreçlerinde yüksek verimliliğe sahip olmasına rağmen, kullanım süreci ve bertaraf yönetimi dikkatli bir şekilde ele alınmalıdır. Çevresel sürdürülebilirlik açısından geri dönüştürülmesi veya alternatif yenilenebilir adsorbentlerle desteklenmesi önem taşımaktadır.

2.8.2. Silika jel

Silika jel, yüzeyinde bulunan hidroksil grupları sayesinde fonksiyonel gruplar ile modifiye edilebilmesi, gözenekli yapısı ve kimyasal olarak kararlı bir adsorbandır. Bu özellikleri nedeni ile uranyum (VI) gibi aktinit elementlerinin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Silika jelin yüzeyde yer alan Si–OH grupları kolayca fonksiyonelleştirilebilir. Örneğin, Das ve ark. (2023) tarafından geliştirilen fosfat-fonksiyonlu silika boncuklar, yüksek seçicilikte ve uranyum (VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

Silika jel, esas olarak silikon dioksitten (SiO_2) oluşan, gözenekleri sayesinde yüksek oranda nem çekme kapasitesine sahip bir maddedir. Bu özellikleri sayesinde, nemin istenmediği birçok alanda yaygın olarak kullanılır [62].

Düşük maliyet, tekrar kullanılabilirlik, mekanik, termal ve kimyasal kararlılık ve herhangi bir çözücüde şişmemesi özellikleri için tercih edilmektedir [63].

Adsorpsiyon performansı genellikle pH 4–5.5 aralığında optimumdur. Daha yüksek pH'larda (deniz suyu gibi ortamlarda), karbonat kompleksleri nedeniyle bağlanma azalır [64].

Silika jellerin adsorbent olarak kullanılmasında dezavantaj olarak örnek göstermek gerekirse Reich ve ark. (1998), EXAFS yöntemiyle silika jelin uranyumla mononükleer, iç-küresel kompleksler oluşturduğunu ve yüzeye hızlı şekilde bağlandığını göstermiştir fakat yüksek konsantrasyonlarda silika jel yüzeyinde polinükleer komplekslerin oluşmadığını ve bunun da kapasite sınırlamasına da yol açabileceğini belirtmiştir [65].

Huda ve ark. (2022), PPAAM ile modifiye edilmiş silika jelin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ancak çok adımlı sentez süreçleri ve reaktif maliyetlerinin ekonomik uygulanabilirlik açısından dezavantaj oluşturduğunu belirtmiştir [66].

Silika jel, modifiye edilebilir yüzeyi, hızlı kinetiği ve ekonomik oluşu nedeniyle uranyum (VI) gideriminde oldukça etkili bir adsorban adayıdır. Ancak pH hassasiyeti, rekabetçi iyonlara karşı seçiciliğin azalması ve yüksek maliyetli modifikasyon süreçleri gibi faktörler uygulama potansiyelini sınırlandırabilir. Bu nedenle adsorban seçiminde hem kimyasal kararlılık hem de saha koşullarına uygunluk dikkate alınmalıdır.

2.8.3. Metal organik kafesler (MOF)

Metal-organik kafesler (MOF'lar), kendine özgü yapıları, yüksek gözeneklilikleri ve geniş yüzey alanları sayesinde, uranyum (VI) adsorpsiyonunda da çok sayıda aktif bölge sağlayarak oldukça etkili olabilirler. MOF'ların yapısı, inorganik metal iyonlarının değiştirilmesi veya ligandların farklı düzenlenmesi yoluyla istenene uyarlanabilir bu durum mofları oldukça esnek ve uyarlanabilir hale getirir. Bu nedenle klasikleşmiş adsorbanlarla

kıyaslanırsa daha üstün performans sergileyerek uranyum (VI) adsorpsiyonu için büyük bir potansiyel taşımaktadır [67].

MOF'lar, son derece yüksek yüzey alanlarına ve gözenekli yapıya sahiptirler, bu özellikleri gaz depolama, ayırma ve kataliz gibi uygulamalarda yüksek performans sağlar. Ayrıca MOF'lar, belirli gazları veya molekülleri seçici olarak adsorbe edebilirler. Bu özellikle CO_2 gibi sera gazlarının yakalanmasında avantaj sağlar ve bazı MOF'lar ise, yüksek sıcaklıklara ve çeşitli kimyasal ortamlara karşı dayanıklıdır, bu endüstriyel uygulamalarda uzun ömürlü kullanım imkânı sunar [68].

Birçok MOF, nemli ortamlarda yapısal bozulmalara uğrayabilir özellikle su arıtımı gibi uygulamalarda sınırlayıcı bir faktördür. Bazı MOF'lar da ise, mekanik stres altında yapısal bütünlüklerini kaybedebilirler bu durum gaz ayırma membranları gibi uygulamalarda performans kaybına yol açabilir. MOF'ların sentezi genellikle karmaşık ve maliyetlidir büyük ölçekli üretim, endüstriyel alanlarda ve ticari uygulamalar için ekonomik bir engel oluşturabilir, özellikle özel ligandlar ve metal iyonları kullanılarak yapılan sentezler maliyette artışa neden olmaktadır. MOF'ların adsorbe ettikleri maddelerin yeniden kullanımı kısıtlı olduğu için adsorbanın ömrünü ve ekonomik verimliliğini etkiler [69].

2.8.4. Zeolitler

Zeolitler, yüksek yüzey alanı, iyon değiştirme kapasitesi ve çevre dostu yapıları ile önemli adsorbentler arasındadır. Radyoaktif maddelerin giderimi konusunda büyük ilgi görmektedirler. Zeolitlerin performansını artırmak için çeşitli fiziksel ve kimyasal modifikasyon yöntemleri geliştirilmiştir. Katı bir alt tabakanın inorganik malzeme ile kaplanması, hem alt tabakanın adsorpsiyon kapasitesini artırabilir hem de inorganik malzemenin fiziksel özelliklerini iyileştirebilir [70].

Doğal zeolitler, özellikle klinoptilolitin doğada bol miktarda bulunması ve düşük maliyetli olması onları ekonomik açıdan avantajlı kılar. Ayrıca, termal ve radyasyon stabiliteleri sayesinde nükleer atıkların immobilizasyonunda da kullanılabilirler [71].

Zeolitler, kristal yapılarındaki boşluklar sayesinde uranyum gibi ağır metal iyonlarını etkili bir şekilde adsorbe edebilirler, zeolitlerde adsorplama olayını bir yüze tutunma olarak değil

bir boşluğu doldurma olarak düşünmek daha doğru olmaktadır. Zeolitin güçlü iyon değişim kapasitesi özellikle yüksek Si/Al oranına sahip zeolitler, uranyum adsorpsiyon kapasitesi açısından daha etkilidir bu da zeolitleri atık sudan ağır metal iyonlarının giderilmesi için oldukça tercih edilen bir adsorban haline getirir [72].

Zeolit oranı arttıkça termal bozunmanın daha erken sıcaklıkta başlaması, zeolitin gözenekliliğinin artması ile ısıya dayanımı düşmüştür. U(VI) konsantrasyonunun artması ile adsorban yüzeyi doyduğu için adsorpsiyon yüzdesi düşmektedir bu da adsorpsiyonda verim kaybına yol açmaktadır. Zeolitin küçük parçacık boyutu nedeniyle sıvı ortamdan fiziksel olarak ayrılması zor olmaktadır ve yeniden kullanımını sınırlıdır [73].

Zeolit katkılı adsorbanlar, uranyum giderimi için umut vadeden alternatifler sunmaktadır. Yüksek adsorpsiyon verimi ve morfolojik avantajları olmasına rağmen yüksek zeolit oranındaki yapısal zayıflama ve geri kazanım zorlukları dikkate alınmalıdır. Çalışmalarda, zeolit oranını optimize ederek hem yapısal stabiliteyi hem de adsorpsiyon etkinliğini dengelemeye çalışmak önem taşımaktadır.

2.8.5. Grafen/ modifiye grafen

Grafen oksit (GO), grafenin oksitlenmiş tek tabakalı oksijen bazlı fonksiyonel bir grubu olup kimyasal oksidasyonla grafenin hidroksil ve karboksilik asit gruplarıyla birleşmesi sonucu oluşur [74]. Grafen yüksek iletkenlik, yüksek yüzey alanı ve mekanik dayanım gibi özellikleriyle öne çıkmaktadır. Grafeninin kapasitesini daha da yükseltmek amacıyla yüzeyine aktif fonksiyonel gruplar bağlar (örneğin amidoksim, amin, karboksil grupları), kompozitler oluşturularak (örneğin kitosan, aljinat, TiO_2, polimer katkılarla) veya yüzey yükü, hidrofobiklik ve bağlanma kapasitesi gibi özellikleri optimize edilebilir. Grafen oksit (GO), yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar sayesinde ağır metal iyonlarını etkin bir şekilde adsorbe edebilir [75].

Grafen türevleri, organik kirleticilerin adsorpsiyonunda da etkilidir. Örneğin, aljinat-grafen nanoplateler (A-GNP) kompozitleri, sulu çözeltilerden metformin HCl ve siprofloksasin gibi farmasötik bileşiklerin gideriminde kullanılmıştır. Çalışmada, A-GNP'nin yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve uygun kinetik özellikleri sayesinde bu kirleticilerin etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı belirtilmiştir [76].

Grafen oksit ve kitosan kompozitleri, sulu ortamdaki ilaç kalıntılarının gideriminde kullanılmaktadır. Örneğin, kitosan/grafen oksit kompozit filmleri, sulu çözeltilerden piranin boyasının adsorpsiyonunda kullanılmış ve grafen oksit katkısının adsorpsiyon hızını ve tutunma yüzdesini artırdığı gözlenmiştir [77].

Modifiye grafen, çevresel, kimyasal veya biyolojik uygulamalar için özelleştirilmiş grafen malzemelerdir. Özellikle uranyum gibi hedef iyonların seçici giderimi için oldukça etkili ve araştırmalarda ön planda yer almaktadır.

Modifiye grafeni yalnızca yüzeyine grup bağlanmış bir materyal olarak değil, uygulama amacına göre tasarlanmış bir ileri fonksiyonel malzeme olarak düşünebiliriz. Sentez yöntemi, bağlanan grup, kompozit tipi ve uygulama alanı birbiriyle bütünleşiktir.

Maity ve ark. (2025) çalışmasında, farklı nesil (G1–G4) poliamidoamin (PAMAM) dendrimerleriyle fonksiyonelleştirilmiş grafen ve karbon nanotüp (CNT) nanokompozitlerinin uranyum (VI) iyonlarının sudan uzaklaştırılmasındaki etkinliği incelenmiştir. Atomistik moleküler dinamik simülasyonları ve deneysel doğrulamalarla, pH, uranyum iyonu konsantrasyonu ve dendrimer neslinin adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Sonuçlar, PAMAM ile fonksiyonelleştirilmiş CNT'lerin, özellikle yüksek uranyum konsantrasyonlarında, daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini ortaya koymuştur [78].

Jabbar ve ark. (2024) çalışmasında, grafen oksit (GO), grafen oksit nanoribonlar (GONRs) ve kitosan kullanılarak oluşturulan aerogellerin uranyum (VI) iyonlarını sudan uzaklaştırmadaki performansı değerlendirilmiştir. Kombinasyon, adsorpsiyon kapasitesini ve hidrofobikliği artırarak, bu aerogelleri etkili adsorbanlar haline getirmiştir [79].

Liu ve ark. (2025) ise çalışmasında, fosforil gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiş grafen türevlerinin, çeşitli su kaynaklarından uranyum (VI) iyonlarının etkili bir şekilde uzaklaştırılmasında kullanımı araştırmıştır. Çalışmada, fonksiyonel grafen türevlerinin uranyum ekstraksiyonu için tasarımı ve geliştirilmesi konusunda yeni yollar açmaktadır.

Xiao ve ark. (2021) çalışmalarında, suda çözünmüş U(VI) iyonlarının giderimi için yeni bir adsorban olan amidoksim (PAO) ile modifiye edilmiş grafen oksit/kitosan (PAO/GO/CS)

kompoziti geliştirilmiştir. GO'nun yüksek hidrofobikliği ve dispersiyon sorunları nedeniyle pratik kullanımı sınırlıyken, kitosan ile birleştirildiğinde bu sorunlar azaltılmıştır bu kombinasyon adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla amidoksim grupları yüzeye eklenmiştir. PAO/GO/CS kompoziti, U(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden etkili şekilde giderilmesi için yüksek kapasite, seçicilik, yeniden kullanılabilirlik ve kolay ayrıştırılabilirlik özellikleriyle öne çıkmaktadır [80].

Ding ve ark. (2019) çalışmalarında, nükleer atık sularından uranyum (VI) iyonlarının giderimi için 5-metilbenzotriazol (MBTA) ile fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit (MBTA-GO) geliştirilmiştir. MBTA, grafen oksite kovalent olarak bağlanmış ve bu yapı, U(VI) iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri farklı pH, iyonik güç, adsorban dozu, denge süresi ve başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. MBTA ile fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit (MBTA-GO), yüksek kapasite, seçicilik ve yeniden kullanılabilirliği ile U(VI) iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olarak ön plana çıkmaktadır [81].

Liu ve ark. (2019) çalışmasında, farklı boyutlardaki grafen oksit (GO) parçacıklarının U(VI) iyonlarının adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerine etkisi araştırılmıştır. İki boyut aralığı incelenmiştir: LGO, 2–5 μm ve SGO, 100–300 nm. SGO, LGO'ya kıyasla daha hızlı adsorpsiyon oranı ve daha yüksek kapasite göstermiştir. SGO'nun daha küçük partikül boyutu, daha fazla aktif kenar ve oksijenli fonksiyonel gruplara sahip olması nedeniyle uranyum iyonlarını daha etkin şekilde bağlamıştır fakat SGO'dan U(VI) desorpsiyonu daha zor gerçekleşmiştir. Bu durum, SGO ile U(VI) arasındaki bağlanmanın daha güçlü olduğuna işaret etmektedir. GO'nun partikül boyutu U(VI) adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinde belirleyici rol oynamaktadır. SGO, daha hızlı ve güçlü adsorpsiyon sergilerken, desorpsiyonun daha zor olması bu etkileşimin kuvvetli yüzey kompleksleşmesine dayandığını göstermektedir [82].

Liu ve ark. (2015) çalışmalarında, fosfat fonksiyonel grupları ile modifiye edilmiş grafen oksit (PGO) geliştirilmiş ve asidik çözeltilerden U(VI) iyonlarının etkin ve seçici adsorpsiyonu araştırılmıştır. PGO, trietil fosfitin grafen oksit yüzeyine Arbuzov reaksiyonu ile bağlanması yoluyla sentezlenmiş ve SEM, XPS, FT-IR ve zeta potansiyel analizleri ile karakterize edilmiştir. Fosfat fonksiyonel grupları ile zenginleştirilmiş PGO malzemesinin, uranyum giderimi için yüksek verimli ve seçici bir adsorban olduğu

gösterilmiş, özellikle nükleer atık sularının arıtımı için umut vadeden bir yöntem olduğu vurgulanmıştır [83].

Ma ve ark. (2019) çalışmalarında, sulu ortamlardan U(VI) iyonlarının giderimini iyileştirmek amacıyla karboksilat fonksiyonel grupları ile zenginleştirilmiş grafen oksit (GO-COOH) adsorbanı sentezlenmiştir. GO-COOH, bromoasetik asit ile basit ve uygulanabilir yöntemle hazırlanmıştır., FTIR, XRD, XPS ve SEM gibi tekniklerle karakterize edilmiştir. GO-COOH'un maksimum adsorpsiyon kapasitesi 315 mg/g olarak belirlenmiş, bu değer saf GO'ya kıyasla (%65,8 daha yüksek) önemli bir artış göstermiştir [84].

Liu ve ark. (2019), polietilenimin (PEI) amino gruplarını grafen oksidin (GO) yüzeyindeki karboksil grupları ile amid bağları üzerinden birleştirerek PEI/GO kompoziti sentezlemiş ve bu materyalin sulu ortamlardan (U(VI) iyonlarının seçici adsorpsiyonunda yüksek kapasiteye (145,14 mg/g) sahip olduğunu göstermiştir. Çalışmada, adsorpsiyon mekanizmasının PEI/GO yüzeyindeki amino, hidroksil ve amid gruplarının U(VI) ile kimyasal yüzey kompleksleşmesi yoluyla gerçekleştiğini ve adsorpsiyon sürecinin pseudo-second-order kinetik modeline ve Langmuir izoterm modeline uyduğunu ortaya koymuştur. PEI/GO, GO'ya kıyasla daha iyi dispersiyon, daha fazla aktif fonksiyonel grup ve daha yüksek iyon tutma kapasitesi sağlamıştır [85].

Li ve ark. (2021), grafen oksidin (GO) sodyum aljinat ile modifiye edilerek hazırlanan SA-GO kompozit boncuklarının sulu ortamdan U(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda etkinliğini araştırmıştır. SA-GO, sodyum aljinat çözeltisinde GO'nun dispersiyonu ve kalsiyum klorür ile çapraz bağlanmasıyla sentezlenmiş ve SEM, FTIR, XPS gibi tekniklerle karakterize edilmiştir. SA-GO adsorbanı, beş kez tekrar edilen adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde %85'in üzerinde etkinlik göstermiştir. SA-GO, düşük maliyetli, çevre dostu ve yeniden kullanılabilir özellikleriyle sulu ortamlardan düşük konsantrasyonlu uranyum giderimi için uygun bir adsorban olarak öne çıkmıştır [86].

Lu ve ark. (2018) manyetik grafen oksit üzerine Calix[6]aren (MGO-C6) fonksiyonelleştirerek sentezledikleri kompozit materyalin sulu çözeltiden U(VI) iyonlarının gideriminde yüksek etkinlik gösterdiğini (%93,21 giderim oranı ile) ve özellikle düşük konsantrasyonlu uranyum atık sularında seçici adsorpsiyon sağladığını

ortaya koymuştur. Çalışmada, adsorpsiyon kinetiklerinin pseudo-second-order modele, izoterm verilerinin ise Langmuir modeline uyduğu belirlenmiş; termodinamik analizler adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermiştir [87].

Huang ve ark. (2018), manyetik kitosan/grafen oksit (MCGO) nanokompozitlerini sentezleyerek sulu çözeltiden U(VI) iyonlarının gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasitesi (204,1 mg/g) ve etkinlik sağladığını göstermiştir. Çalışma, adsorpsiyon sürecinin pseudo-second-order kinetik modeline ve Langmuir izoterm modeline uyduğunu, termodinamik analizlerin ise adsorpsiyonun endotermik olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, MCGO'nun manyetik özellikleri sayesinde kolay ayrılabilirlik sunduğu ve yeniden kullanımda yüksek verimlilik sergilediği belirlenmiştir [88].

Li ve ark. (2019) siderit ve pirinç kabuğunun pirolizi ile sentezledikleri manyetik biyokömür kompozitlerinin (MBC) sulu çözeltiden U(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda yüksek verimlilik gösterdiğini (52,63 mg/g) ve adsorpsiyon sürecinin eşzamanlı yüzey kompleksleşmesi ve indirgeme mekanizmaları ile gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Çalışmada, adsorpsiyon kinetiklerinin pseudo-second-order modele, izoterm verilerinin ise Langmuir modeline uyduğu belirlenmiş, ayrıca U (VI)'nin Fe_3O_4 aracılığıyla kısmen U (IV)'e indirgendirildiği XPS ve XANES analizleri ile gösterilmiştir. MBC'nin düşük maliyeti, kolay sentezlenebilirliği, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, manyetik kolay ayrılabilirliği ve yeniden kullanılabilirliği sayesinde, uranyumla kirlenmiş atık su arıtımında etkili bir çözüm sunduğu sonucuna varılmıştır [89].

Zhao ve ark. (2017), etilendiamintetraasetik asit (EDTA) fonksiyonel grupları ile modifiye edilmiş manyetik grafen oksit (EDTA-mGO) kompoziti sentezleyerek, sulu ortamdan U (VI) iyonlarının etkin şekilde giderimini araştırmıştır. Çalışmada EDTA-mGO'nun yüksek adsorpsiyon kapasitesi (277,43 mg/g) ve hızlı giderim süresi (<1,5 saat) elde etmiştir.

Adsorpsiyon mekanizmasının EDTA'nın metal bağlayıcı özelliği ve yüzeydeki oksijenli fonksiyonel gruplarla U(VI) iyonları arasındaki elektrostatik çekimle gerçekleştiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetikleri pseudo-second-order modele, izoterm verileri ise Langmuir modeline uymuştur. Termodinamik analizler, sürecin endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir.

EDTA-mGO, güçlü manyetik özellikleri sayesinde 10 saniye içerisinde çözeltilerden manyetik ayırma ile kolayca uzaklaştırılabilmiş ve 5 döngü sonrası %81 adsorpsiyon etkinliğini koruyarak yeniden kullanılabilirliğini kanıtlamıştır [90].

Bayramoğlu ve ark. (2024) çalışmasında, amidoksim grupları ile fonksiyonelleştirilmiş manyetik grafen oksit-silika partikülleri (MGO@Si-DADAO) sentezleyerek, sulu ortamlardan U(VI) iyonlarının etkin giderimini incelemiştir. Çalışmada, MGO partikülleri önce silika ile modifiye edilmiş, ardından diamino maleonitril (DAMN) aracılığıyla amidoksim grupları kazandırılmıştır. Elde edilen kompozit FTIR, SEM, VSM ve zeta potansiyel analizleri ile karakterize edilmiştir. MGO@Si-DADAO'nun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 641,4 mg/g olarak belirlenmiştir (25°C, pH 6). Adsorpsiyon kinetikleri pseudo-second-order modeline, izoterm verileri ise Langmuir modeline uygun bulunmuştur. Termodinamik analizler sürecin endotermik olduğunu göstermiştir. 10 döngü sonunda adsorpsiyon kapasitesinde sadece %9'luk azalma gözlenmiş, bu da yüksek yeniden kullanılabilirlik göstermektedir. Sonuç olarak ise MGO@Si-DADAO düşük konsantrasyonlu uranyum içeren atık suların arıtımı için yüksek kapasiteli, seçici ve pratik bir adsorban olarak önerilmiştir [91].

Chen ve ark. (2016), etilendiamin kullanarak amino grupları ile fonksiyonelleştirilmiş manyetik grafen oksit kompoziti (AMGO) sentezlemiş ve bu materyalin sulu çözeltilerden uranyum (U(VI)) iyonlarının gideriminde yüksek performans gösterdiğini ortaya koymuştur. Sentezlenen AMGO, SEM, TEM, FTIR, XRD, VSM ve XPS gibi tekniklerle detaylı şekilde karakterize edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 141,2 mg/g olarak belirlenmiştir (pH 5.9, 298 K). Adsorpsiyon kinetikleri pseudo-second-order modeline, izoterm verileri ise Langmuir modeline uyum göstermiştir. Adsorpsiyon sürecinin endotermik bir süreç olduğu termodinamik analizlerle saptanmıştır. AMGO, manyetik özellikleri sayesinde kolayca ayrılabilmiş ve 4 döngü sonrasında

%87,5 adsorpsiyon etkinliğiyle yeniden kullanılabilirliğini göstermiştir. Bu çalışma, çevre dostu, düşük maliyetli ve yüksek verimli bir adsorban olarak AMGO'nun uranyumla kirlenmiş suların arıtımında kullanılabileceğini ortaya koymuştur [92].

Zhao ve ark. (2018), basit ve tek adımlı bir yöntemle manyetik Fe_3O_4/grafen kompoziti (FGC) sentezleyerek, sulu çözeltiden uranyum (U(VI)) iyonlarının gideriminde yüksek

performans gösterdiğini ortaya koymuştur. Çalışmalarında FGC'nin yapısal karakterizasyonu FTIR, SEM, TEM, XRD, BET, XPS ve VSM teknikleri ile yapılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 176,47 mg/g olarak belirlenmiştir (pH 5.5, 298 K). Adsorpsiyon kinetikleri pseudo-second-order modeline, izoterm verileri ise Langmuir modeline uyum göstermiştir. Termodinamik analizlerde adsorpsiyonun endotermik olduğu saptanmıştır. pH bağımlı ancak iyonik kuvvetten bağımsız adsorpsiyon mekanizmasının, FGC yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel gruplar aracılığıyla yüzey kompleksleşmesi yoluyla gerçekleştiği gösterilmiştir. Manyetik özellikleri sayesinde FGC, çözeltilerden hızlı şekilde ayrılabilmiş ve 5 döngü sonrasında %87,7 etkinlik ile yeniden kullanılabilirliğini kanıtlamıştır. Bu sonuçlar ise FGC, düşük maliyetli, kolay üretilebilir ve yeniden kullanılabilir bir adsorban olarak U(VI) giderimi için etkili bir seçenek olarak önerilmiştir [95].

Tao ve ark. (2015), modifiye Hummers yöntemiyle sentezledikleri birkaç katmanlı grafen oksit nanosheetleri (GO) kullanarak, sulu ortamlardan U(VI) iyonlarının giderimini incelemiştir. Yapılan karakterizasyon analizleri (SEM, TEM, FTIR, XPS) GO yüzeyinde yoğun oksijenli fonksiyonel gruplar bulunduğunu göstermiştir. U(VI) adsorpsiyon kapasitesi Langmuir modeline göre 1.39×10^{-3} mol/g (yaklaşık 330,3 mg/g) olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetikleri hızlı ilerlemiş, özellikle ilk 1 saat içinde yüksek adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon süreci pH'ye bağımlı, iyonik kuvvete bağımsız olarak gerçekleşmiş ve iç-küresel yüzey kompleksleşmesi mekanizması ile açıklanmıştır. Termodinamik analizler adsorpsiyonun endotermik olduğu doğrulamıştır. GO nanosheetlerinin U(VI) gideriminde yüksek kapasite ve hızlı etki göstermesi, nükleer atık su arıtımı için potansiyel aday olduğunu göstermektedir [96].

Zhao ve ark. (2017), 3-aminopropiltrietoksisilan (PAS) ile fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit (PAS–GO) kompoziti sentezleyerek sulu çözeltilerden U (VI) ve Eu (III) iyonlarının gideriminde yüksek verimlilik sağladıklarını göstermiştir. PAS ile yapılan yüzey modifikasyonu, GO üzerinde amino grupları oluşturarak metal iyonlarıyla şelat oluşturan yeni aktif bölgeler kazandırmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi U(VI) için 310,63 mg/g, Eu(III) için 243,90 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetikleri pseudo-second-order modeline, izoterm verileri ise Langmuir modeline uyum göstermiştir. Termodinamik analizler, adsorpsiyon sürecinin endotermik gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Adsorpsiyon mekanizmasında PAS üzerindeki amino gruplarının lone pair

elektronları ile U(VI)/Eu(III) iyonları arasında güçlü yüzey kompleksleşmesi tespit edilmiştir (XPS analizi ile doğrulanmıştır). PAS–GO adsorbanı, 5 döngü sonunda %87 üzerinde adsorpsiyon etkinliğini koruyarak yüksek yeniden kullanılabilirlik göstermiştir. Bu çalışma, PAS ile fonksiyonelleştirilmiş GO kompozitinin, radyoaktif atık suların arıtımında yüksek kapasite ve seçiciliğe sahip etkili bir adsorban olduğunu göstermiştir [97].

Bu çalışmalar, modifiye grafen tabanlı malzemelerin uranyum (VI) iyonlarının sudan uzaklaştırılmasında yüksek verimlilik ve seçicilik sunduğunu göstermektedir. Fonksiyonel gruplarla zenginleştirilmiş grafen türevleri, çevresel temizlik ve nükleer atık yönetimi gibi alanlarda yenilikçi çözümler sunmaktadır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Grafit (150µm), 3-(glisidoksipropil) trietoksisilan, diamino maleonitril (DAMN), hidroksilamin, dietilentriaminpentaasetik asit (DTPA) ve arsenazo (III) Sigma-Aldrich(St. Louis, Missouri, ABD) firmasından temin edilmiştir. U(VI) ise Riedel-de-Haën AG (Almanya) firmasından satın alınmıştır. Trifloroasetik asit (TFA), amonyak çözeltisi, H_2SO_4 (%98), H_2O_2 (%30), $KMnO_4$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ve diğer tüm kimyasallar Merck A.G. firmasından tedarik edilmiş ve kullanılmıştır.

3.2. Manyetik Temelli Grafen Adsorbentin Hazırlanması

3.2.1. Grafen oksit ve manyetik grafen oksit hazırlanması

GO nanoparçacıkları Hummers yöntemiyle hazırlandı [96]. Grafit (4,0 g) ve $NaNO_3$ (2,0 g) bir balona aktarıldı, ardından bu karışıma derişik H_2SO_4 (%96, 92 mL) eklendi. Balon yaklaşık 0°C sıcaklıktaki bir buz banyosuna yerleştirildi. 20 dakika sonra, 12,0 g $KMnO_4$ bu reaksiyon ortamına parça parça eklendi. Daha sonra sıcaklık 35 °C'ye yükseltildi ve 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ardından 184 mL deiyonize su balona damla damla ilave edildi. Sonrasında, reaktör sıcaklığı 98 °C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 15 dakika boyunca manyetik olarak karıştırıldı, ardından balon yaklaşık oda sıcaklığında bir su banyosunda soğutuldu. 560 mL deiyonize su ve H_2O_2 (%30, 8,0 mL) ilave edilerek sarı renk oluşması sağlandı. Balon soğutulduktan sonra, katı parçacıklar filtrasyonla toplandı, saf suyla yıkandı ve vakumlu fırında kurutuldu. Katı maddenin ağırlığı 1,8 g olarak elde edildi [93].

Manyetik GO nanoparçacıklarının hazırlanması için, $FeCl_3$ (250 mL, 0,3 mol/L) çözeltisi bir balona aktarıldı ve GO (1,0 g) ilave edilerek yaklaşık 2 saat manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin ardından, $FeSO_4$ (250 mL, 0,1 mol/L) çözeltisi eklendi ve 30 dakika daha karıştırıldı. Daha sonra reaktör sıcaklığı 60 °C'ye yükseltildi ve reaksiyon ortamına 250 mL NaOH (0,1 M) çözeltisi eklendi. 2 saatlik reaksiyon süresinin sonunda, manyetik nanoparçacıklar harici bir mıknatıs kullanılarak toplandı, saf suyla yıkandı ve kurutuldu.

3.2.2. mGO nanopartiküllerinin silika ile kaplanması

Manyetik grafen oksit nanoparçacıklarının hidroksil grupları, 3-glisidoksipropil trietoksisilan ile reaksiyona sokuldu. 1,0 g kuru mGO nanopartikülleri, %0,5-5,0 aralığında değişen miktarlarda (3-glisidoksipropil) trietoksisilan içeren 100 mL toluen çözeltisine ilave edildi ve 70 °C'de 12 saat inkübe edildi. Daha sonra nanoparçacıkları manyetik olarak ayrıldı ve etanol ve deiyonize su ile yıkanarak temizlendi.

Yaklaşık 1,0 g (kuru ağırlık) silika kaplı manyetik nanopartikül, 0,5 g diaminomaleonitril ligandı içeren 100 mL etanol çözeltisine eklendi. Daha sonra, ligandın amino grupları, 25 °C'de 4 saat boyunca silika kaplı manyetik nanopartiküllerinin üzerindeki epoksi grupları ile reaksiyona sokuldu. Diamino maleonitril ligandı bağlı m-GO nanoparçacıkları %90 etil alkol (v/v) ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu.

Diamino maleonitril ligandı bağlı m-GO nanoparçacıkları, dihidrazit fonksiyonel gruplarına tek adımlı bir reaksiyonla modifiye edildi. Hidrazid gruplarıyla modifiye edilmiş nanopartiküllerin hazırlanması için, mGO-D nanopartikülleri daha önce bildirildiği gibi hidrazin hidratla reaksiyona sokuldu [35,75]. 1,0 g diaminomaleonitril ligandı bağlı m-GO nanoparçacıkları, etil alkol çözeltisinde hidrazin monohidrat (25 v/v%, 50 mL) içeren flakona aktarıldı ve reaksiyon ortamı 70 ºC'de 10 saat inkübe edildi. Daha sonra, hidrazit modifiye edilmiş nanopartikülleri (mGO-DH), kalan tüm safsızlıkları gidermek için sırayla saflaştırılmış su ve etil alkol çözeltisi (30:70, v/v) ile temizlendi ve 18 saat boyunca 45 ºC'de azaltılmış basınç altında kurutuldu. mGO-DH nanopartikülleri üzerinde fonksiyonel hidrazit gruplarının oluşumuna yönelik reaksiyonların şematik gösterimi Şekil 4.1'de sunulmaktadır.

3.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Grafen temelli manyetik adsorbentin yüzey özellikleri SEM kullanılarak elde edilmiştir. mGO- DH partiküllerin yapı ve boyutları, Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) (Tescan, Model: GAIA3+Oxford XMax 150 EDS, Çek Cumhuriyeti) kullanılarak gözlemlenmiştir.

Hazırlanan nanopartiküllerin üzerindeki fonksiyonel gruplar ise, bir Nicolet™ iSTM 50 FTIR spektrometresi (Thermo Fisher Scientific, ABD) ile tanımlanmıştır.

mGO-DH partiküllerin farklı pH değerlerindeki dinamik ışık saçılması (DLS) ve zeta potansiyel ölçümleri, bir Zeta-sizer (Nano ZS, Malvern Instruments Ltd) kullanılarak yapılmıştır.

Örneklerin yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutları, Micromeritics Tristar II cihazı kullanılarak BET yöntemi ile incelenmiştir.

mGO-DH partiküllerin X-Işını difraksiyon (XRD) analizleri, Philips X'Pert Pro cihazı ile Cu- Kα ışını (λ = 1,54 Å) kullanılarak, 2θ aralığı 10-80° ve tarama hızı 4°/dak olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Grafen temelli manyetik adsorbentin termogravimetrik analizleri (TGA/TGS), azot gazı akışı altında, 25-800 °C sıcaklık aralığında ve 10 °C/dak ısıtma hızıyla, NETZSCH STA 449 F3 Jupiter® (Almanya) termal analizörü kullanılarak yapılmıştır.

Manyetik nanoparçacıkların ve mGO-DH'nin manyetik özellikleri ise bir VSM (VSM, 880; ADE Technologies, ABD) kullanılarak incelenmiştir.

3.4. Grafen Temelli Manyetik Adsorbent Kullanılarak U(VI) İyonu Giderimi

Hidrazit grupları ile modifiye edilmiş mGO-DH nanopartiküller üzerine U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu farklı deney koşulları altında çalışılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine adsorban miktarı, uranil iyonlarının başlangıç konsantrasyonları, optimum pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Saf suda, uranil iyonlarının stok çözeltileri uranil asetatın (1,0 g/L) çözülmesiyle hazırlanmıştır. Her bir deney setinde, U(VI) iyonlarını içeren çözeltiler (100 mL), 50 mg adsorban içeren balonlara aktarılmış ve 25 °C'de 150 rpm hızında 3 saat inkübe edilmiştir. Adsorpsiyon ortamının pH'sı 3,0 ila 9,0 aralığında mineral asit ve baz (0,1M HCl ve 0,1M NaOH) kullanarak ayarlanmış ve başlangıç U(VI) iyon konsantrasyonu 10 ile 400 mg/L arasında değiştirilmiştir. Ortamdaki adsorban miktarı 0,1 ile 1,5 g/L arasında tutulmuştur. Daha önce tarif edildiği gibi, adsorpsiyon ortamındaki U(VI) iyonlarının başlangıç ve artık konsantrasyonları spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir [91, 97].

U(VI) iyonlarının spektrofotometrik tayini literatürde verilen arsenazo (III) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir [93, 99]. 0,25 g arsenazo (III), NaOH çözeltisi (50 mM, 100 mL) içerisinde çözülerek U(VI) tayininide kullanılmıştır. Bilinen miktarda uranil çözeltisi kompleks oluşturucu ajan olarak DTPA çözeltisi (2,0 mL, %2,5) ve 1,0 mL arsenazo (III) çözeltisi karıştırılarak pH 2,0 olacak şekilde H_2SO_4 çözeltisi ile 1 L hacme tamamlanmıştır. 3 dakika sonra oluşan pembe-mor renk, 651 nm dalga boyunda bir spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür [91,98].

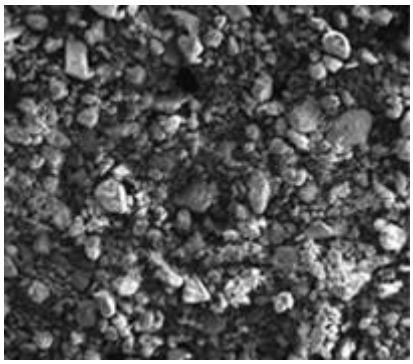
4. SONUÇLAR

4.1. Yüzey Morfolojisi

4.1.1. GO ve MGO için SEM analizi

Hazırlanan mGO nanopartiküllerinin morfolojisini karakterize etmek için SEM kullanılmıştır. SEM görüntüsü Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Ayrıca, mGO nanoparçacıklarının morfolojisini ve elementel dağılımını değerlendirmek için enerji dağılımlı X-ışını spektrumu (EDXS) elementel haritalaması elde edilmiş olup, %22,57 karbon, %35,46 oksijen ve %41,97 demir varlığını doğrulamıştır.

mGO'nun SEM görüntüsünden manyetik nanopartiküllerinin homojen bir şekilde dağıldığı, belirli bir alanda yoğunlaşmadan yüzeye dahil edildiği gözlemlenmiştir. Manyetik partiküllerin GO yüzeyinde homojen dağılımı, adsorbanın ortamdan etkili şekilde uzaklaştırılması için önemli bir kriterdir. Bu nedenle, GO yüzeyindeki bu homojen dağılım sayesinde, manyetik nanoparçacıklar dış mıknatıs yardımıyla adsorpsiyon ortamından kolayca ayrılabilir.



Şekil 4.1. Grafen oksitin SEM görüntüsü

4.1.2. mGO-DH adsorbentinin FESEM analizi

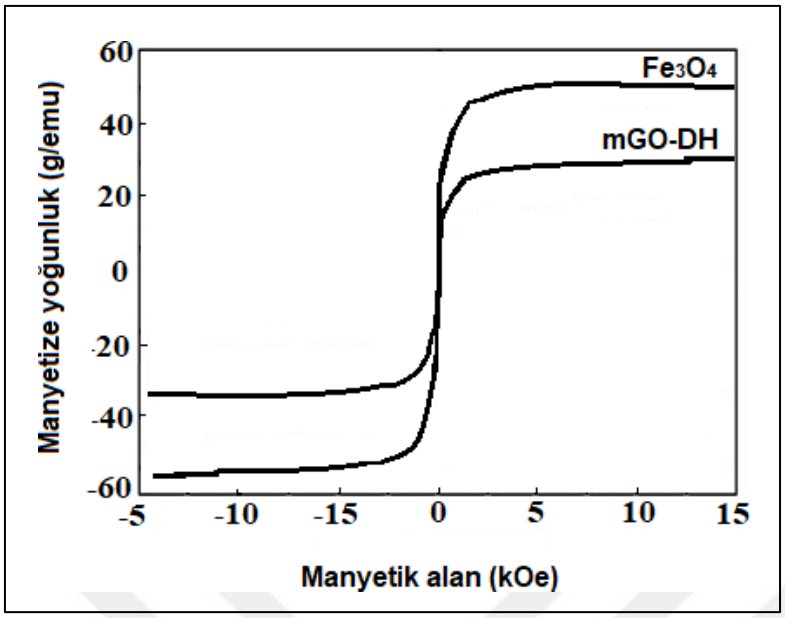
Nanopartiküllerin morfolojik yapısı çokgen şeklinde olduğu ve hazırlanan nanopartiküllerin boyut dağılımının 100 nm'nin altında olduğu FESEM görüntülerinden belirlenmiştir. Ayrıca mGO-DH'nin parçacık boyutu dağılımı DLS yöntemiyle ölçülmüş ve 73 nm olarak bulunmuştur.

mGO nanoparçacıklarının elementel analizi SEM-EDX haritalama yöntemi kullanılarak incelenmiştir. mGO nanoparçacıkları yüzeyinde O, C ve Fe elementlerinin homojen dağılımını görülmüştür. Bu şekilde görüldüğü üzere, seçilen tüm elementler mGO yüzeyinde düzenli olarak dağılmıştır. Fe_3O_4'ün bu homojen dağılımı, nanoparçacıklarda bol miktarda bulunan GO'nun bazal düzlemindeki karboksil, hidroksil ve epoksi gruplarının varlığına bağlanabilir. Bu inceleme ayrıca, mGO'nun neden yüksek doygunluk manyetizasyon değerine sahip olduğunu açıklamaya da yardımcı olmuştur. Oksijen atomları, Fe (III) gibi sert metal iyonlarıyla seçici olarak etkileşir ve bu durum GO yüzeyinde önemli miktarda Fe_3O_4 nanopartiküllerin sentezlenmesine yol açar.

4.2. mGO-DH Adsorbentinin VSM Analizi

Manyetik nanoparçacıkların (Fe_3O_4) ve mGO-DH nanoparçacıklarının manyetik özelliklerini değerlendirmek için VSM analizi yapılmıştır. Şekil 4.2'de görüldüğü üzere, Fe_3O_4 ve mGO-DH nanoparçacıkları için manyetik histeris döngüsü, uygulanan manyetik alan boyunca S-benzeri bir karakter sergilemiş ve bu durum test edilen materyallerin manyetik olduğunu göstermiştir.

Fe_3O_4 ve mGO-DH'in manyetik performansları sırasıyla 58,2 ve 40,7 emu/g olarak bulunmuştur. Şekil 4.2'den görüldüğü gibi, grafen temelli manyetik adsorban içeren ortama dış manyetik alan uygulandığında, manyetik adsorban dış mıknatısın yakınına toplanmış ve ortam berrak ve şeffaf hale gelmiştir. Manyetik kuvvet vial çevresinden uzaklaştırıldığında ise, MGO bazlı adsorbanlar ortama eşit şekilde dağılmıştır.



Şekil 4.2. Manyetik nanopartiküllerin (Fe_3O_4) ve mGO-DH için VSM analizi ve harici bir mıknatıs kullanılarak manyetik nanopartiküllerin ortamdan manyetik olarak ayrılması

4.3. Grafen Oksit (GO) ve Manyetik Grafen Oksit (MGO) İçin X-Işını Kırınımı (XRD)

Grafen oksit ve manyetik grafen oksidin X-ışını kırınımı (XRD) desenleri belirlenmiştir. GO'nun güçlü bir kırınım tepesi yaklaşık 2θ = 12,5º'de tespit edilmiş ve yaklaşık 2θ = 27,7º'de bir başka tepe gözlemlenmiştir. Bu ikinci tepe, GO'nun uygun oksijen fonksiyonel gruplarıyla eksik etkileşiminden kaynaklanıyor olabilir. Bu gözlemler daha önceki raporlarla da uyumludur [37,38].

Manyetik grafen oksidin XRD deseninde gözlemlenen pikler, manyetik nanoparçacıkların kristal fazı ile tutarlı bulunmuştur. Manyetik malzemelerin referans pikleriyle karşılaştırıldığında, yaklaşık 2θ = 31,5º, 35,6º, 44,2º, 57,6º ve 63,7º'de gözlemlenen beş kırınım tepesi, sırasıyla Fe_3O_4 nanoparçacıklarının yüzey merkezli kübik yapısına (220, 311, 400, 511 ve 440 düzlemleri) karşılık gelmektedir. Bu bulgu, mGO'nun başarıyla hazırlandığını da göstermektedir.

4.4. TGA Analizi

mGO ve mGO-DH'nin ısıl stabilitesi, 25-800 °C sıcaklık aralığında azot atmosferi altında TGA ile incelenmiştir. Örneklerde, yaklaşık 25-150 °C sıcaklık aralığında kimyasal olarak

adsorplanmış su moleküllerinin uzaklaştırılmasından dolayı yaklaşık %10'luk bir kütle kaybı tespit edilmiştir. mGO için, 150-300 °C arasında ısındığında oksijen içeren grupların parçalanmasından kaynaklanan yaklaşık %45'lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. mGO'in 150-800°C sıcaklık aralığındaki toplam kütle kaybı yaklaşık %53 olmuştur. mGO-DH'nin 150-800 °C aralığındaki kütle kaybı ise %21 olarak bulunmuştur.

4.5. Zeta Potansiyeli

mGO ve mGO-DH için spesifik yüzey alanı sırası ile 41,8 ve 29,7 m^2/g olarak belirlenmiştir.

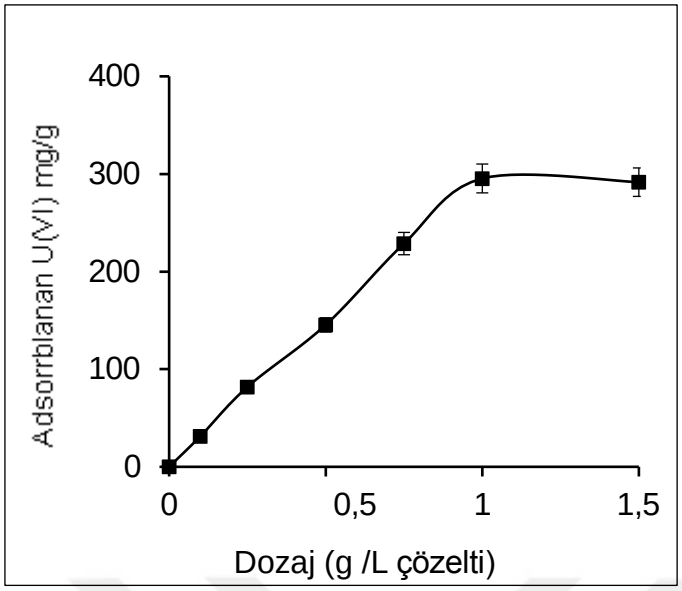
Farklı pH değerlerindeki zeta potansiyel verileri, bir adsorbanın yüzey yük özellikleri hakkında bilgi sağlar. Zeta potansiyel değerleri, adsorbanın pH'ya duyarlı gruplarına ve ortamın pH değerine bağlıdır. mGO'nin zeta potansiyel değerleri ortam pH'sına bağlı olarak değişmiştir. Ortam pH'sı 2,0'dan 11,0'e artırıldığında, mGO-DH'nin yüzey yükü 45.6 mV'den -7.2 mV'ye düşmüştür.

4.6. Sulu Ortamdan U(VI) İyonlarının Adsorpsiyonu

4.6.1. Adsorban dozajının adsorpsiyon performansına etkisi

Adsorban dozajı, mGO-DH partikülleri kullanılarak U(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında önemli sınırlamalardan biridir. Sorbent dozunun giderme etkinliği üzerindeki etkisi, adsorban dozajının 0,1 ile 1,5 g adsorban/L arasında değiştirilmesiyle araştırılmıştır (Şekil 4.3). Adsorban dozajı arttıkça uranil iyonlarının adsorpsiyon yüzdesinde bir artış gözlemlenmiştir. Bu artış, ortamda bulunan adsorban miktarının artmasıyla bağlanabilir aktif yüzey alanlarının da artmasından kaynaklanıyor olabilir. Buna karşın, adsorbanların birim kütlesi başına adsorplanan U(VI) iyonlarının miktarı, adsorban konsantrasyonu arttıkça azalmıştır. Test edilen sorbentlerin adsorpsiyon eğilimindeki bu azalma, adsorbanların bağlanma bölgelerinin uranil iyonları tarafından tam olarak kullanılmamasından kaynaklanabilir [1,93].

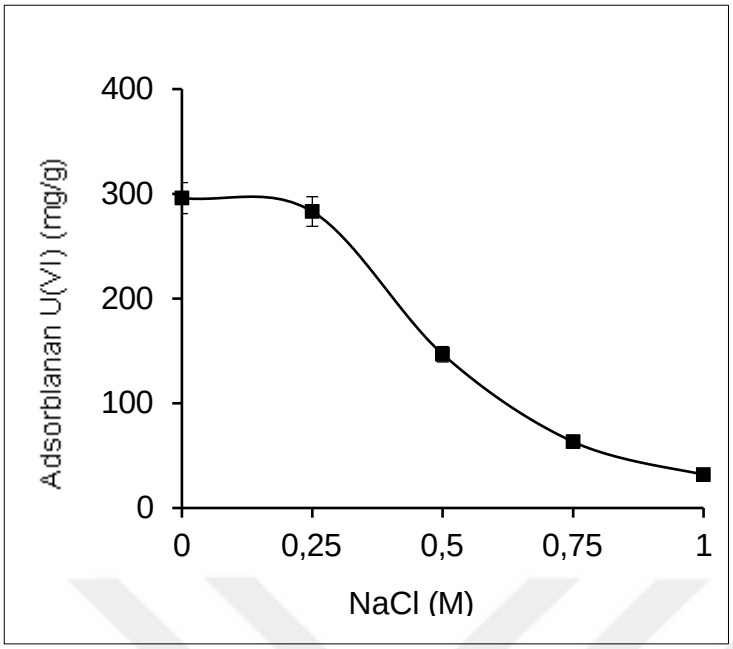
Deneysel adsorpsiyon dengesi, 1,0 g adsorban/L ile sağlanmıştır. Bu nedenle, bu dozaj seçilmiş ve kalan çalışmalarda kullanılmıştır.



Şekil 4.3. mGO-DH partikülleri üzerindeki U(VI) iyonlarının adsorspiyon performansı üzerinde adsorban dozajı

4.6.2. Adsorban tuz konsantrasyonunun adsorpsiyon performansına etkisi

Uranil iyonlarının mGO-DH kullanılarak giderimi üzerine tuz konsantrasyonunun etkisi, çözeltideki NaCl konsantrasyonu değiştirilerek incelenmiştir (Şekil 4.4). Fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle uranil iyon türleri adsorbanlarla elektrostatik ve kompleksleşme etkileşimleri üzerinde etkiye sahiptir. Uranil iyonlarının mGO-DH üzerindeki adsorpsiyonu, öncelikle uranil iyonları ile test edilen adsorbanlar arasındaki elektrostatik etkileşimlerle gerçekleşebilir. Çözeltideki tuz konsantrasyonunun artmasıyla, uranil iyonları ile adsorbanların etkili grupları (özellikle hidrazid grupları) arasındaki elektrostatik etkileşimler azalabilir. 1,0 mol/L NaCl konsantrasyonu varlığında, mGO-DH nanoparçacıkları üzerindeki adsorplanan U(VI) iyonlarının miktarı sırasıyla 295,9 mg/g'dan 31,8 mg/g'a düşmüştür. Ortamdaki Na^+ ve Cl^- iyonlarının varlığı elektrostatik etkileşimler ile adsorplanan U(VI) miktarı azalmıştır. Benzer bulgular literatürde de rapor edilmiştir. Örnek olarak, Celikbicak ve ark. (2022), 2,5- diaminobenzenesülfonik asit ile modifiye edilmiş biyosorbent kullanarak U(VI) iyonlarının giderimini incelemiş ve ortamda artan tuz konsantrasyonunun elektrostatik çekimi azalttığını bildirmişlerdir [63,98].



Şekil 4.4. mGO-DH partikülleri üzerinde U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki iyonik güç

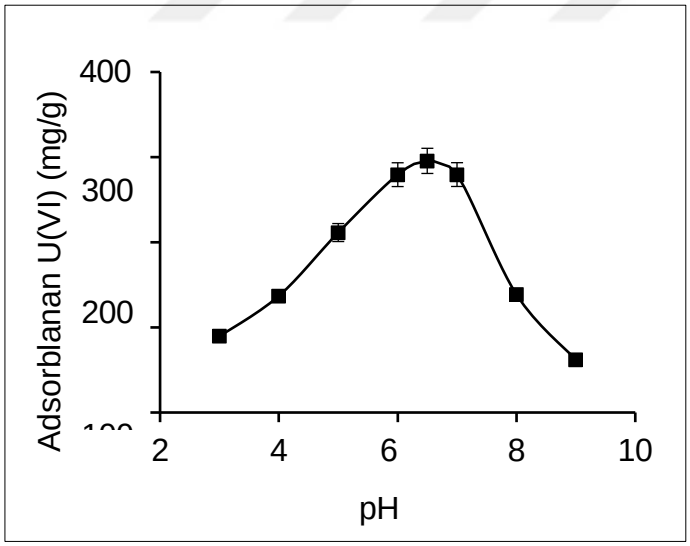
4.6.3. Çözelti pH'sının adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisi

mGO-DH partikülleri kullanılarak U(VI) iyonlarının giderim performansı üzerine pH etkisi Şekil 4.5'de verilmiştir. Bu şekilden gözlemlendiği üzere, çözeltinin pH'sındaki değişim, test edilen adsorbanların adsorpsiyon performansında artış veya azalışa yol açmıştır. En yüksek giderim verimliliği değerleri pH 6,0 ile 6,5 aralığında gözlemlenmiştir. pH 3,0 ile 6,5 aralığında, mGO-DH partikülleri üzerine adsorplanan U(VI) miktarı kademeli olarak artmıştır. Çözeltinin pH'sının artırılması, adsorbanların adsorpsiyon verimliliğini artırmış ve deprotonasyonu (proton ayrılması) artırmıştır. Bu nedenle, katyonik türlerin (pozitif yüklü iyonların) birbirini itmesini azaltabilir ve U(VI) iyonlarının N ve/veya O donör reaktif gruplarına koordinasyonunu artırabilir. mGO-DH partikülleri üzerinde maksimum U(VI) iyonları adsorpsiyonu pH 6,5'te 295,0 mg/g olarak bulunmuştur. Ortam pH'ı 9,0'a kadar arttıkça adsorbanın giderim performansı önemli ölçüde azalmıştır.

Daha önce bildirildiği üzere, pH 5,0'a kadar olan aralıkta uranil iyonlarının başlıca türleri UO_2^{+2}+, UO_2OH^+ ve $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$'dir [39-41, 49, 75]. Bu gözlemlerden, mGO-DH partikülleri üzerindeki uranil iyonlarının bağlanma etkileşimi, öncelikli olarak koordinasyon kompleks oluşumu, iyon değişim etkileşimi ve fiziksel etkileşimler olarak değerlendirilebilir. Yapılan ve literatürde yayımlanan çalışmalarda da benzer gözlemler

rapor edilmiştir; örneğin, hidroksiapatit nanoparçacıkları üzerinde U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için optimum pH'nın 4,0 olduğu gözlemlenmiştir [5]. MIL-101, glisin, histidin ve sistein olmak üzere üç farklı amino asit ile modifiye edilmiş adsorbanlarla maksimum U(VI) iyonları adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla pH 6,0, 6,0 ve 7,0'da gözlemlenmiştir [44]. U(VI) iyonlarının giderimi için, 4- aminotiyofenol ile fonksiyonelleştirilmiş grafen-oksit kompoziti test edilmiş ve maksimum adsorpsiyon pH 5,5'te gözlemlenmiştir [45]. U(VI) iyonlarının giderimi için amidoksim/karbon nitrür (AO/g-C_3N_4) hazırlanmış ve maksimum adsorpsiyon pH 6,8'de gözlenmiştir [46]. Amin grupları ile modifiye edilmiş kitosan/manyetik zeolit kompoziti sentezlenmiş ve maksimum U(VI) giderimi pH 5,0'da gerçekleştirilmiştir [39].

Bu sonuçlar, pH 2,0 ile 11,0 aralığında yapılan zeta potansiyel çalışmaları ile de desteklenmiştir. Amidoksim ve hidrazid gruplarının sıfır potansiyel değerleri sırasıyla pH 10 ve 9,0'da gözlemlenmiştir. 2,0–9,0 pH aralığında, mGO-DH partiküllerinin zeta potansiyel değerleri pozitiftir, bu da bu pH değerlerinde adsorban yüzeyinin pozitif yüke sahip olduğunu göstermektedir.



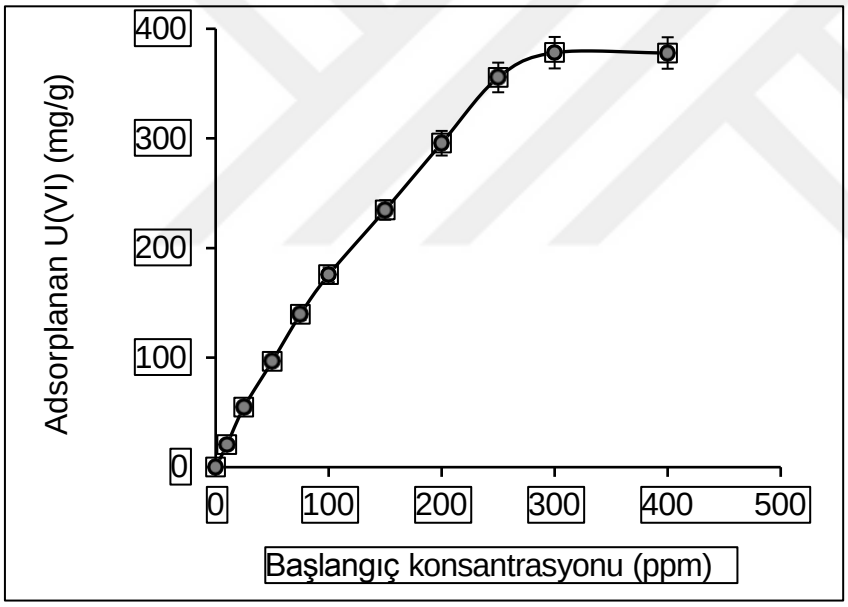
Şekil 4.5. pH'ın mGO-DH partikülleri üzerindeki U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

4.7. Adsorpsiyon İzotermleri Çalışmaları

mGO-DH partiküllerine adsorplanan uranyum (VI) iyonlarının miktarı, ortamda bulunan uranil iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun 10 mg/L'den 400 mg/L'ye değiştirilmesi

ile araştırılmıştır. Genel olarak, ortamda yüksek çözelti konsantrasyonu, uranil iyonlarının adsorbanın bağlanma bölgeleriyle temasını artıran yüksek bir itici kuvvet sağlar. Bu nedenle bu olgu daha iyi giderim verimliliği ve daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlayabilir. Bu durumda da mGO-DH partiküllerinin adsorpsiyon kapasiteleri, uranil iyonlarının başlangıç konsantrasyonu 300 mg/L'ye ulaşana kadar kademeli olarak artmıştır. Bu durum, düşük başlangıç konsantrasyonlarında adsorban üzerinde uranil iyonları için yeterli bağlanma bölgelerinin bulunmasından kaynaklanabilir.

mGO-DH partiküllerinin denge durumundaki deneysel adsorpsiyon kapasitesi 377,9 mg/g olarak belirlenmiştir (Şekil 4.6). mGO-DH partiküllerinin uranil iyonlarının adsorpsiyon performansı, deneysel verileri tanımlamak amacıyla Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli uygulanarak karakterize edilmiştir.



Şekil 4.6. Uranyumun (VI) başlangıç konsantrasyonunun mGO-DH partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi

mGO-DH partikülleri üzerindeki uranil iyonlarının giderimi için elde edilen deneysel değerler, Freundlich izoterm modeline göre çizilere K_a ve q_{max} gibi Langmuir izoterm parametreleri ile korealasyon katsayıları (R^2) belirlenmiştir (Çizelge 4.1). mGO-DH partikülleri için Langmuir grafikleri elde edilmiş ve R^2 değerleri 0,989 ile 0,996 arasında bulunmuştur (Çizelge 4.1). mGO- DH partikülleri için teorik q_m değerleri, deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (q_{exp}) ile uyum göstermiştir. Bu nedenle, Langmuir

modeli grafen temelli manyetik adsorbent üzerinde U(VI) iyonlarının adsorpsiyonunu açıklayabilmektedir.

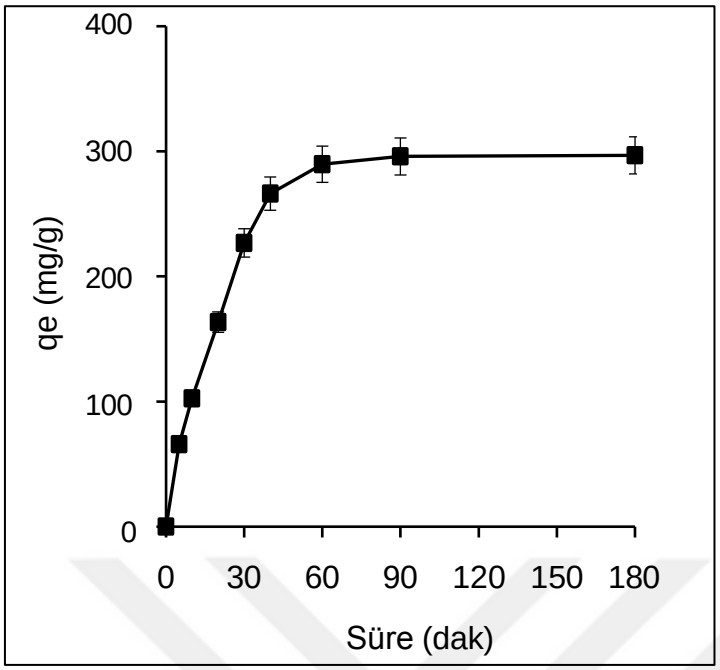
Çizelge 4.1. Langmuir izoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları

Langmuir [$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/K_a\ q_m$]					
T (K)	$q_{e,\ exp}$ (mg/g)	q_m (mg/g)	K_a x10^{-4} (M^{-1})	R^2	*R_L
288	313,5	439.8	0.24	0.989	0.196
298	377.9	489.8	0.36	0.992	0.144
308	436.2	521.4	0.55	0.996	0.098
318	544.6	492.8	0.96	0.993	0.058

***** C_0= 400 mg/L

4.8. Adsorpsiyon Süresi ve Kinetik Çalışmalar

mGO-DH partikülleri üzerinde uranil iyonlarının adsorpsiyon denge süresi, 200 mg U(VI)/L başlangıç konsantrasyonunda yaklaşık 90 dakikaya ulaşmıştır (Şekil 4.6). Adsorpsiyon sürecinin ilk aşamasında, 30 dakikaya kadar denge adsorpsiyonu çok hızlı gerçekleşmiş, ardından 90 dakika içinde kademeli olarak dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyon sürecinin başlangıç aşamasında, boş bağlanma bölgeleri kademeli olarak doldurulmuş, sonrasında U(VI) iyonlarının giderim hızı azalmış ve dengeye ulaşmıştır.



Şekil 4.7. Temas süresinin U(VI) iyonlarının mGO-DH partikülleri üzerine adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

Elde edilen deney sonuçlarının kinetik eşitliklere uygunluğu birinci ve ikinci derece eşitlikler kullanılarak araştırılmıştır. Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi birinci ve ikinci derece denklem için elde edilen R^2 değerleri sırası ile 0,878-0,906 ve 0,997-0,999 aralığında bulunmuştur. İkinci derece kinetik denklemden elde edilen teorik adsorpsiyon kapasitesi (q_e), test edilen adsorbanlar üzerindeki uranil iyonları için deneysel değerler (q_{exp}) ile uyum göstermiştir. Çizelge 4.2'de verildiği gibi, teorik denge adsorpsiyon kapasiteleri (q_e), ortam sıcaklığının 288 K'den 318 K'ye yükseltilmesi ile 313,5 mg/g'dan 544,6 mg/g'a yükselmiştir. Bu sonuçlar, ikinci derece kinetik modelin, uranil iyonlarının test edilen adsorban üzerindeki adsorpsiyonunu daha iyi tanımladığını göstermektedir.

Çizelge 4.2. U (VI)'nın MGO@Si-DADH partiküllerine adsorpsiyonunda belirlenen birinci ve ikinci dereceden kinetik sabitleri

Birinci derece $[log(q_e-q_t)=logq_e-k_1t/2.303]$					İkinci derece $[t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (t/q_e)]$			
T(K)	q_{exp} (mg/g)	q_{eq} (mg/g)	$k_1 \times 10^2$ (min^{-1})	R^2	q_{eq} (mg/g)	$k_2 \times 10^3$ (g/mg/min)	h (mg/gmin)	R^2
288	313,5	1258.8	11.6	0.948	351.3	0.18	22.0	0.995
298	377,9	1093.5	10.1	0.966	423.5	0.15	26.5	0.998
308	436,2	1559.8	11.1	0.954	488.8	0.13	30.6	0.999
318	544,6	1674.1	10.8	0.957	552.3	0.11	34.6	0.998

4.9. Termodinamik Parametrelerin Değerlendirilmesi

mGO-DH partikülleri kullanılarak uranil iyonlarının giderimi üzerine sıcaklığın etkisi Çizelge 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir. Adsorbentin, adsorpsiyon performansı sıcaklığın artmasıyla artmıştır. Sıcaklık arttıkça, adsorbanların yüzey alanı ve U(VI) iyonlarının bağlanma bölgeleriyle çarpışma oranları da artar. Bu nedenle, bu parametreler adsorplanan U(VI) iyonlarının miktarını etkiler. mGO-DH partikülleri üzerinde U(VI) iyonlarının adsorpsiyon miktarının yüksek sıcaklıklarda artması adsorpsiyonun endotermik olabileceğini göstermiştir. Uranyumun adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin Gibbs serbest enerji ($\Delta G°$), entalpi ($\Delta H°$) ve entropi ($\Delta S°$) değişimleri aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G = -RT\ln K_a \quad (4.1)$$

$$\ln K_a = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (4.2)$$

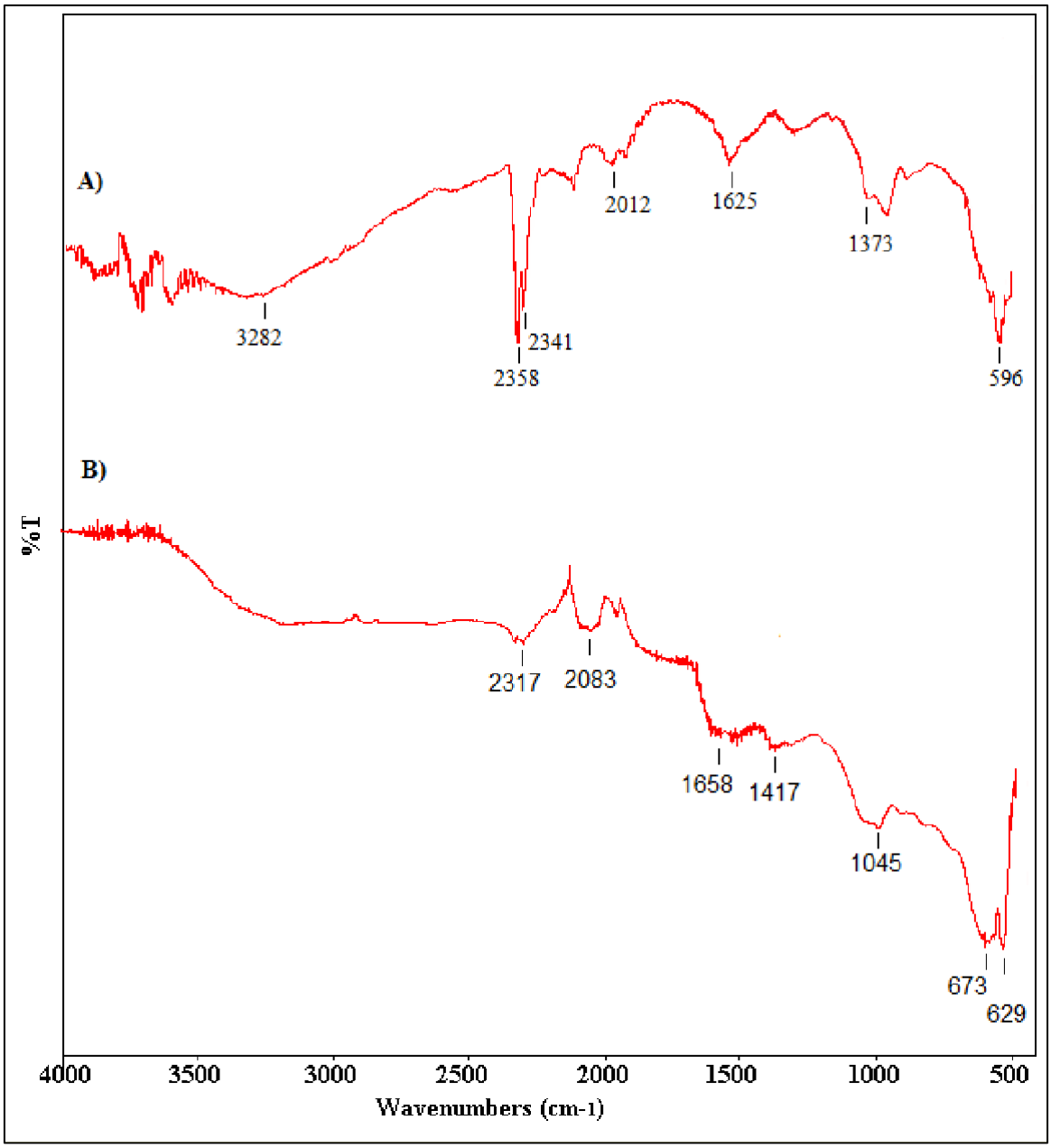
mGO-DH partikülleri için hesaplanan negatif $\Delta G°$ değerleri (-20.3 kJ/mol) uranil iyonlarının adsorban üzerindeki adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olduğunu göstermektedir. U(VI) adsorpsiyonu işleminde ortam sıcaklığının 288'den, 318 K'ne çıkarılması ile artan giderim etkinliği ile beraber $\Delta G°$ değerlerinin de -18,7 kJ/mol'den -24,3 kJ/mol'e değiştiği belirlenmiştir. mGO-DH partikülleri kullanılarak sulu ortamdan U(VI) giderimi işleminde $\Delta H°$ ve $\Delta S°$ değerleri sırası ile 34.6 kJ/mol ve

180 J/mol K olarak bulunmuştur. Pozitif ΔS değerleri, uranil iyonlarının test edilen bu adsorbana karşı önemli bir afiniteye sahip olduğunu göstermiştir. Hesaplanan ΔH°'nün pozitif değeri uranil iyonlarının mGO-DH nanopartikülleri üzerindeki adsorpsiyon sürecinin endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

4.10. U(VI) Adsorpsiyon Mekanizması

mGO-DH partikülleri tarafından çözeltiden uranil iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasını yorumlamak için öncelikle bazı varsayımlar yapılmalıdır. İlki, mGO-DH partikülleri için birincil bağlanma bölgeleri hidrazid grupları olduğundan, bu grubun metal iyonlarına karşı yüksek afiniteye sahip olduğu belirtilmelidir. İkinci olarak ise, adsorbanın yüzeyinde pozitif yüklü amin gruplarının bulunduğudur.

Adsorpsiyon süreci sırasında U(VI) iyonları mGO-DH üzerine yüksek afiniteyle adsorplamış olması, metal şelat oluşumu ve iyon değişim mekanizmaları ile açıklayabilir. mGO-DH partiküllerinin FTIR spektrumunda görüldüğü gibi, hidroksil ve amin grupları yaklaşık 3350 cm^{-1} civarında tespit edilmiştir (Şekil 4.10). Bu gruplar elektrostatik etkileşimlerden sorumludur ve mGO-DH partiküllerinin adsorpsiyon performansını etkileyebilir. Ayrıca, 1622 cm^{-1}'de amid I bandının titreşimi gözlenmiştir. 1417 cm^{-1}'deki pik ise amid II bandının -NH bükülmesine atfedilebilir. Bu nedenle, mGO-DH partikülleri U(VI) iyonları ile koordinasyon kompleksleşmesi veya elektrostatik etkileşimler yoluyla etkileşime girmektedir.



Şekil 4.8. (A) mGO ve (B) mGO-DH için FTIR spektrumu

4.11. Rejenerasyon ve Desorpsiyon Çalışmaları

Adsorbanların tekrar eden adsorpsiyon döngülerinde yeniden kullanılması özellikle ilgili metal iyonlarıyla yüklü endüstriyel atık suların arıtılması uygulamaları dikkate alındığında oldukça önemlidir. Her iki adsorbanın çevrimsel kullanılabilirliğini test etmek amacıyla adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle mGO-DH partikülleri üzerine adsorplanan U(VI), literatürde verildiği gibi HNO_3 çözeltisi (20 mmol/L) kullanılarak desorbe edilmiştir [1]. mGO-DH partiküllerinden U(VI) uranil

iyonlarının %94 oranında desorbe olduğu ve on kez ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü gerçekleştirildiğinde adsorpsiyon performansının %13 oranında azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasından sorumlu etkileşim türlerinden biri de elektrostatik etkileşimdir ve bu etkileşim göz önüne alındığında, Le Chatelier prensibi sonucunda ortamın pH değerinin düşürülmesiyle metal iyonlarının desorpsiyonunun sağlanabileceği literatürde öne sürülmektedir [56].

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, fonksiyonel amidoksim ve hidrazid grupları ile dekore edilmiş mGO nanopartiküllerin hazırlanmış ve uranil iyonlarının gideriminde kullanılmıştır. Hazırlanan adsorbanlar FTIR, VSM, XRD, SEM, FESEM ve zeta potansiyel analizleri ile karakterize edilmiştir. FTIR çalışmaları, mGO-DH partiküllerinin elde edildiğini doğrulamıştır. Ayrıca, grafen temelli manyetik adsorbentin manyetik özelliği, mükemmel dispersiyon kabiliyetlerini de göstermiştir.

mGO-DH partikülleri üzerine adsorplanan maksimum uranyum (VI) iyonu miktarı, 25 °C'de 377,9 mg/g olarak belirlenmiştir. Uranyum (VI), hidrazid gruplarına karşı elektrostatik etkileşim yoluyla yüksek afiniteye sergilemiştir. Langmuir izoterm modeli, U(VI) iyonlarının mGO-DH adsorbenti üzerindeki adsorpsiyon davranışını açıklamaktadır.

mGO-DH nanopartikülleri, tekrarlanan adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri sırasında iyi yeniden kullanılabilirlik göstermiş ve on döngü sonrasında adsorpsiyon kapasiteleri yaklaşık %13 oranında azalmıştır. Elde edilen sonuçlar, mGO-DH partiküllerinin sulu çözeltilerden organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesi gibi gelecekteki uygulamalar için kullanılabileceği göstermiştir.

KAYNAKLAR

1. Arica, M.Y. ve Bayramoglu, G. (2016). MCM-41 silica particles grafted with polyacrylonitrile: Modification in to amidoxime and carboxyl groups for enhanced uranium removal from aqueous medium. *Microporus Mesoporus Materials*, 226,117–124.

2. Ashraf, F. ve Firouzzare, M. (2021) Preparation of force spun amidoximated polyacrylonitrile-graphene oxide nanofbers and evaluation of their uranium uptake from aqueous media. *Fiber Polym*, 22, 3289–3297.

3. Banala, U. K., Das, N. P. I. ve Toleti, S. R. (2021). Microbial interactions with uranium: Towards an efective bioremediation approach. *Enviromental Technology Innovation*, 21,101254.

4. Bayramoglu, G., Akbulut, A., ve Arica, M. Y. (2015). Study of polyethyleneimine- and amidoxime-functionalized hybrid biomass of Spirulina (Arthrospira) platensis for adsorption of uranium (VI) ion. *Environmental Science and Pollution Research International*, 22(22), 17998–18010.

5. Beni, A.A. (2021). Design of a solar reactor for the removal of uranium from simulated nuclear wastewater with oil-apatite ELM system. *Arabian Journal of Chemistry*, 14, 102959.

6. Zhang, J., Zhou, L., Jia, Z., Qi, Y., Yang, C., Guo, X., Chen, S., Long, H. ve Ma, L. (2020). Construction of covalent organic framework with unique double-ring pore for size- matching adsorption of uranium. *Nanoscale*, 12, 24044–24053.

7. Darwish, M. S. A., Mostafa, M. H., ve Al-Harbi, L. M. (2022). Polymeric Nanocomposites for Environmental and Industrial Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, *23*(3), 1023.

8. Zhu, M., Liu, L., Feng, J., Dong, H., Zhang, C., Ma, F. ve Wang, Q. (2021). Efficient uranium adsorption by amidoximized porous polyacrylonitrile with hierarchical pore structure prepared by freeze-extraction. *Journal of Molecular Liquids*, 328, 115304.

9. Arica, M. Y., ve Bayramoglu, G. (2016). Polyaniline coated magnetic carboxymethylcellulose beads for selective removal of uranium ions from aqueous solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 310(2), 711–724.

10. WHO (2012) *Uranium in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization.

11. Bai, J., Li, S., Ma, X., Yan, H., Su, S., Wang, S. ve Wang, J. (2022). Novel preparation of amidoxime functionalized hyper-cross-linked polymeric adsorbent on the efcient adsorption of uranium in aqueous solution. *Microporus Mesoporus Materials*, 331, 111647.

12. Narcisa S., Dženana B., Ermin M., Mirza N., Jasmina S., Ofaira A. ve Farooq S. (2022). Algae based green biocomposites for uranium removal from wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Materials Chemistry and Physics*,283,125998.

13. Bi, C., Zhang, C., Ma, F., Zhang, X., Yang, M., Nian, J., Liu, L., Dong, H., Zhu, L., Wang, Q., Guo, S. ve Lv, Q. (2021). Growth of a mesoporous Zr-MOF on functionalized graphene oxide as an efcient adsorbent for recovering uranium (VI) from wastewater. *Micropor Mesopor Mater*, 323, 11223.

14. Bayramoglu, G. ve Arica, M. Y. (2019). Star type polymer grafted and polyamidoxime modifed silica coated-magnetic particles for adsorption of U(VI) ions from solution. *Chemical Engineering Research and Design*, 147, 146–159.

15. Ahmed, W., Núñez-Delgado, A., Mehmood, S., Ali, S., Qaswar, M., Shakoor, A., ve Chen, D. Y. (2021). Highly efficient uranium (VI) capture from aqueous solution by means of a hydroxyapatite-biochar nanocomposite: Adsorption behavior and mechanism. *Environmental research*, 201, 111518.

16. Chen, L., Wang, Y., Cao, X., Zhang, Z. ve Liu, Y. (2023). Efect of doping cation on the adsorption properties of hydroxyapatite to uranium. *Journal of Solid State Chemistry*, 317, 123687.

17. Deshmukh P, Sar SK, Smjecanin N, Nuhanovic M, Lalwani R (2022) Magnetically modified Waste Bark of Aegle marmelos tree as a promising biosorbent for uranium (VI) sorption. *Radiochem*,64,532–542.

18. Rashad MM, El-Sayed IE, Galhoum AA, Abdeen MM, Mira HI, Elshehy EA, Zhang S, Lu X, Xin J, Guibal E (2021) Synthesis of α-amino phosphonate based sorbents—influence of inserted groups (carboxylic vs. amine) on uranyl sorption. *Chemical Engineering Journal*, 421,127830.

19. Cheng, Y., Li, F., Liu, N., Lan, T., Yang, Y., Zhang, T., Liao, J., ve Qing, R. (2021). A novel freeze-dried natural microalga powder for highly efficient removal of uranium from wastewater. *Chemosphere*, 282, 131084.

20. Díez, E., Redondo, C., Gómez, J. M., Miranda, R., ve Rodríguez, A. (2023). Zeolite Adsorbents for Selective Removal of Co(II) and Li(I) from Aqueous Solutions. *Water*, 15(2), 270.

21. Bayramoglu G, Arica MY (2017) Polyethylenimine and tris(2-aminoethyl)amine modified p(GMA-co-EGDMA) microbeads for adsorption of U(VI) ions: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 312,293–303.

22. Bayramoglu G, Akbulut A, Acıkgoz-Erkaya I, Arica MY (2018) Uranium sorption by native and nitrilotriacetate-modified Bangia atropurpurea biomass: kinetics and thermodynamics. Journal of Applied Phycology,30,649–661.

23. S. Das, Y. Oyola, Richard T. Mayes, Chris J. Janke, L.-J. Kuo, G. Gill, J. R. Wood, and S. Dai. (2016). *Industrial & Engineering Chemistry Research*,55 (15), 4110-4117.

24. Wang, Y., Zhang, Y., Liu, X., Sun, S., Qin, S., Huang, J., ve Chen, B. (2023). Efficient separation of uranium(VI) from aqueous solution using magnetic Co/Al layered double oxides coated with carbon dots. *Dalton Transactions*, 52, 12296.

25. Huang, S., Chen, C., Zhao, Z., Jia, L., ve Zhang, Y. (2023). Highly efficient separation of uranium from wastewater by in situ synthesized hydroxyapatite modified coal fly ash composite aerogel. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 118, 418–431.

26. Bulin, C., Zheng, R., Song, J., Bao, J., Xin, G., ve Zhang, B. (2023). Magnetic graphene oxide-chitosan nanohybrid for efficient removal of aqueous Hg(II) and the interaction mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 370, 121050.

27. Singhal, P., Vats, B. G., ve Pulhani, V. (2020). Magnetic nanoparticles for the recovery of uranium from sea water: Challenges involved from research to development. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 90, 17–28.

28. Lyu, H., Han, Y., Zhang, R., Wu, Y., ve Wu, X. (2022). Anti-biofouling multi-modified chitosan/polyvinyl alcohol air-blown nanofibers for selective radionuclide capture in wastewater. *Separation and Purification Technology*, 303, 122023.

29. Zhang, Q., Fan, L., Liu, W., Xie, Y., Li, J., ve Huang, G. (2023). Synthesis of core–shell structure UiO-66-NH_2@Ni-MOF composite for the effective removal of uranium (VI). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 124, 311–320.

30. Sun, Y., Leng, R., Ma, X., Zhang, J., Han, B., Zhao, G., Ai, Y., Hu, B., Ji, Z., ve Wang, X. (2023). Economical amidoxime-functionalized non-porous β-cyclodextrin polymer for selective detection and extraction of uranium. *Chemical Engineering Journal*, 459, 141687.

31. Lingamdinne, L. P., Lee, S., Chang, Y. Y., Koduru, J. R., ve Yang, J. K. (2021). Facile synthesis of lanthanum hydroxide doped graphene oxide for scavenging of radioactive and heavy elements from water. *Synthetic Metals*, 273, 116691.

32. Abdi, G., Alizadeh, A., Amirian, J., Rezaei, S., ve Sharma, G. (2019). Polyamine-modified magnetic graphene oxide surface: Feasible adsorbent for removal of dyes. *Journal of Molecular Liquids*, 289, 111118.

33. Amık, O. (2014). *AC/PAN kompozit adsorban kullanılarak uranyum adsorpsiyonun incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

34. Zararsız, S. (2005). *Uranyum*. Ankara: Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Teknoloji Dairesi.

35. Luo, W., Kelly, S. D., Kemner, K. M., Watson, D., Zhou, J., Jardine, P. M., ve Gu, B. (2009). Sequestering uranium and technetium through co-precipitation with aluminum in a contaminated acidic environment. *Environmental Science & Technology, 43*(19), 7516–7522.

36. Sun, Q., Aguila, B., Perman, J., Ivanov, A. S., Bryantsev, V. S., Earl, L. D., Abney, C. W., Wojtas, L., ve Ma, S. (2018). Bio-inspired nano-traps for uranium extraction from seawater and recovery from nuclear waste. *Nature Communications*, 9, 1644–1652.

37. Xu, L., Jiang, X., Liu, Y., Liang, K., Gao, M., ve Kong, B. (2024). Fluorogen-functionalized mesoporous silica hybrid sensing materials: Applications in Cu^{2+} detection. *Chemistry – A European Journal*, 30(3), e202302589.

38. Kanmaz, N. (2022). *Hidrojel bazlı biyokompozit adsorbanların sulu çözeltilerden Uranyum (VI) adsorpsiyon kapasiteleri üzerine derleme*. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(3), 1436–1455.

39. Yusan, S., Aslani, M. A. A., Turkozü, D. A., Aycan, H. A., Aytas, S., ve Akyil, S. (2010). *Adsorption and thermodynamic behaviour of U(VI) on the Tendurek volcanic tuff*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 283(1), 231–238.

40. Elhefnawy, O. A., ve Elabd, A. A. (2017). Natural silica sand modified by calcium oxide as a new adsorbent for uranyl ions removal from aqueous solutions. *Radiochimica Acta*, 105(10), 821–830.

41. Yu, J., Wang, J., ve Jiang, Y. (2017). Removal of uranium from aqueous solution by alginate beads. *Nuclear Engineering and Technology*, 49(3), 534–540.

42. Kiran, M. G., Pakshirajan, K., ve Das, G. (2017). Heavy metal removal from multicomponent system by sulfate reducing bacteria: Mechanism and cell surface characterization. *Journal of Hazardous Materials*, 324, 62–70.

43. Wilson, P. D. (ed) (1996). *The Nuclear Fuel Cycle – from ore to wastes*. Oxford University Press, Oxford.

44. Alessi, D. S., Lezama-Pacheco, J. S., ve Stubbs, J. E. (2014). The product of microbial uranium reduction includes multiple species with U(IV)–phosphate coordination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131, 115–127.

45. Kızıltan, O. (2010). *Nükleer enerjinin Türkiye'de enerji ihtiyacını karşılamadaki rolü*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul.

46. Bayramoğlu, G., ve Arıca, M. Y. (2021). Grafting of regenerated cellulose films with fibrous polymer and modified into phosphate and sulfate groups: Application for removal of a model azo-dye. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 614, 126208.

47. Krass, A. S., Boskma, P., Elzen, B. ve Smit, W. A. (1983). Uranium enrichment and nuclear weapon proliferation. *Stockholm International Peace Research Institute*,296.

48. Arıca, M. Y., Akbulut, A. ve Bayramoğlu, G. (2014). Biosorption of uranium (VI) by free and entrapped Chlamydomonas reinhardtii: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 299(3), 1795–1805.

49. United States Nuclear Regulatory Commission. (1995). *Uranium enrichment*. NRC.Washington DC, 1-15.

50. Alessi, D. S., Lezama-Pacheco, J. S., ve Stubbs, J. E. (2014). The product of microbial uranium reduction includes multiple species with U(IV)–phosphate coordination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131, 115–127.

51. Topaloğlu, İ., ve Bayçın, N. (2015). *Uranyum tayinleri hakkında*. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara.

52. Samuelson, O. (1953). *Ion exchangers in analytical chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 291.

53. Bayramoğlu, G., ve Arıca, M. Y. (2016). Amidoxime functionalized Trametes trogii pellets for removal of uranium(VI) from aqueous medium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 307(1), 373–384.

54. Tao, S., Wang, C., ve Ma, W. (2012). Designed multifunctionalized magnetic mesoporous microsphere for sequential sorption of organic and inorganic pollutants. *Microporous and Mesoporous Materials*, 147(1), 295–301.

55. Guo, K., Cheng, C., Chen, L., Xie, J., Li, S., He, S., ve Xiao, F. (2021). Uranium enrichment performance and uranium stress mechanism of Deinococcus radiodurans. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 330(3), 1191–1206.

56. Hu, B., Ai, Y., ve Jin, J. (2020). Efficient elimination of organic and inorganic pollutants by biochar and biochar-based materials. *Biochar*, 2(1), 47–64.

57. Liang X, Csetenyl L, Gadd GM (2016) Uranium bioprecipitation mediated by yeasts utilizing organic phosphorus substrates. *Applied Microbiology Biotechnology* 100(11):5141–5151.

58. Naito, M., Yokoyama, T., ve Nogi, K. (2018). *Nanoparticle Technology Handbook*. Amsterdam: Elsevier, 49-107.

59. Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40,1361–1403.

60. Gündüz, F., ve Bayrak, B. (2017). Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 790–798.

61. Bayramoğlu, G., ve Arıca, M. Y. (2011). Synthesis of Cr(VI)-imprinted poly(4-vinylpyridine-co-hydroxyethyl methacrylate) particles: Its adsorption propensity to Cr(VI). *Journal of Hazardous Materials*, 187, 213–221.

62. Reich, S.-J., Svidrytski, A., ve Höltzel, A. (2018). Hindered diffusion in ordered mesoporous silicas: Insights from pore-scale simulations in physical reconstructions of SBA-15 and KIT-6 silica. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(23), 12350–12361.

63. Bayramoğlu, G., Kunduzcu, G., ve Arıca, M. Y. (2019). Preparation and characterization of strong cation exchange terpolymer resin as effective adsorbent for removal of disperse dyes. *Polymer Engineering & Science*, 60(1), 1–11.

64. Das, A., Gupta, J., Gupta, N., Banerjee, R. H., Anitha, M., ve Singh, D. K. (2023). Selective removal of uranium from aqueous streams using synergistic adsorbents. *Inorganic Chemistry Communications*, 152, 111284.

65. Reich, T., Moll, H., Arnold, T., Denecke, M. A., ve Geipel, G. (1998). An EXAFS study of uranium(VI) sorption onto silica gel and ferrihydrite. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 96(1), 237–243.

66. Ammar, H., Shaaban, A. F., Lasheen, T. A., ve Nouh, E. S. A. (2022). Preparation of new modified silica gel terminated with phenylphosphonic acid-amide moieties for adsorption of uranium (VI) from aqueous solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 331, 3657–3670.

67. Zheng, K., Zhao, K., Guo, W., Liu, X., Liang, Y., Liang, K., Deng, Q., Xi, H., Yang, P., Sun, X., ve Duan, C. (2024). Water-Phase Synthesis of Nano-Hierarchical Porous Metal–Organic Frameworks for Removal of Uranium (VI) from Aqueous Solution. *SSRN*.

68. Ihsanullah, I. (2022). Applications of MOFs as adsorbents in water purification: Progress, challenges and outlook. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 26, 100335.

69. Lu, Y., Wang, Z., Liu, Y., Zhang, Y., ve Wang, Y. (2023). Recent progress in the environmental applications of metal–organic frameworks: Adsorption and catalysis. *Chemosphere*, 341, 139664.

70. Elhefnawy, O. A., ve Elabd, A. A. (2022). Effective adsorption of U(VI) from aqueous solution using polystyrene grafted with zeolite. *Pigment & Resin Technology*, 51(6), 714-723.

71. Camacho, L. M., Deng, S., ve Parra, R. R. (2010). Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3), 393–398.

72. Gopalakrishnan, A., Asare, S., Adu-Boahene, F., ve Schäfer, A. I. (2024). Uranium adsorption by iron modified zeolite and zeolite composite membranes. *Chemosphere*, 368, 143711.

73. Bayramoğlu, G., ve Arıca, M. Y. (2024). Agmatine ligand functionalized magnetic alginate beads for removal of U(VI) ions from solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 333(8), 4197–4210.

74. Ramesha, G. K., Kumara, A. V., Muralidhara, H. B., ve Sampath, S. (2011). Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 361(1), 270–277.

75. Akçağlar, S. (2024). Removal of lead with graphene oxide nanoparticle and recovery of graphene oxide. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.

76. Çavuşoğlu, S. (2019). *Manyetik aljinat/grafen nanotoz kompozitlerin sentezi ve sulardan ilaç atıklarının uzaklaştırılması işlemlerinde kullanılması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.

77. Kahya, N. (2016). *Kitosan ve grafen oksit-kitosan kompozit malzemeye sulu ortamda boyar madde adsorpsiyonunun kinetik* modellenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

78. Maity, T., Kumar, Y., Singha Deb, A. K., Ali Sheikh, M., ve Maiti, P. K. (2025). Enhanced and Efficient Extraction of Uranyl Ions from Aqueous Waste Using Graphene/CNT-PAMAM Nanocomposites. *Langmuir*, 41(22), 13811-13823.

79. Jabbar, A. A., Hussain, D. H., Latif, K. H., Jasim, A. K., Al-Aqbi, Z. T., Alghannami, H. S., ve Albishri, A. (2024). High-efficiency adsorption of uranium from wastewater using graphene oxide/graphene oxide nanoribbons/chitosan nanocomposite aerogels. *ACS Omega*, 9(25), 27260–27268.

80. Xiao, Y., Duan, T., Wang, Z., Wang, Y., Yan, T., Qian, Y., Li, Y., Zhou, L., Chen, J., ve Pan, D. (2022). Amidoxime modified chitosan/graphene oxide composite for efficient adsorption of U(VI) from aqueous solutions. *Environmental Research*, 210, 112894.

81. Ding, J., Yan, Z., Feng, L., Zhai, F., Chen, X., Xu, Y., Tang, S., Huang, C., Li, L., Pan, N., He, Y., ve Xia, C. (2019). Benzotriazole decorated graphene oxide for efficient removal of U(VI). *Environmental Pollution*, 253, 221–230.

82. Liu, X., Sun, J., Xu, X., Alsaedi, A., Hayat, T., ve Li, J. (2019). Adsorption and desorption of U(VI) on different-size graphene oxide. *Chemical Engineering Journal*, 360, 941–950.

83. Liu, X., Li, J., Wang, X., Chen, C., ve Wang, X. (2015). High performance of phosphate-functionalized graphene oxide for the selective adsorption of U(VI) from acidic solutions. *Journal of Nuclear Materials*, 466, 56–64

84. Ma, F., Nian, J., Bi, C., Yang, M., Zhang, C., Liu, L., Dong, H., Zhu, M., ve Dong, B. (2019). Preparation of carboxylated graphene oxide for enhanced adsorption of U(VI). *Journal of Solid State Chemistry*, 277, 9–16.

85. Liu, H., Zhou, Y., Yang, Y., Zou, K., Wu, R., Xia, K., ve Xie, S. (2019). Synthesis of polyethylenimine/graphene oxide for the adsorption of U(VI) from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 471, 88–95.

86. Li, D., Zhang, P., Yang, Y., Huang, Y., Li, T., ve Yang, J. (2021). U(VI) adsorption by sodium alginate/graphene oxide composite beads in water. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 327(3), 1131–1141.

87. Lu, W., Li, L., Ding, D., Dai, Z., Tang, S., Cao, C., Liu, L., ve Chen, D. T. (2018). Selective adsorption of uranium (VI) by calix[6]arene-modified magnetic graphene oxide. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(12), 8160–8168.

88. Huang, G., Peng, W., ve Yang, S. (2018). Synthesis of magnetic chitosan/graphene oxide nanocomposites and its application for U(VI) adsorption from aqueous solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 317(1), 337–344.

89. Li, M., Liu, H., Chen, T., Dong, C., ve Sun, Y. (2019). Synthesis of magnetic biochar composites for enhanced uranium(VI) adsorption. *Science of the Total Environment*, 651, 1020–1028.

90. Zhao, D., Zhang, Q., Xuan, H., Chen, Y., Zhang, K., Feng, S., Alsaedi, A., Hayat, T., ve Chen, C. (2017). EDTA functionalized Fe_3O_4/graphene oxide for efficient removal of U(VI) from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 506, 300–307.

91. Bayramoğlu, G., Çimen, A. G., ve Arıca, M. Y. (2024). Amidoxime-functionalized magnetic graphene oxide-silica particles for adsorption of U(VI) ions from an aqueous medium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 333, 585–597.

92. Chen, L., Zhao, D., Chen, S., Wang, X., ve Chen, C. (2016). One-step fabrication of amino functionalized magnetic graphene oxide composite for uranium (VI) removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 472, 99–107.

93. Zhao, D., Zhu, H., Wu, C., Feng, S., Alsaedi, A., Hayat, T., ve Chen, C. (2018). Facile synthesis of magnetic Fe_3O_4/graphene composites for enhanced U(VI) sorption. *Applied Surface Science*, 444, 691–698.

94. Tao, X., Yao, X., Lu, S., ve Wang, M. (2015). Efficient removal of radionuclide U(VI) from aqueous solutions by using graphene oxide nanosheets. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303(1), 245–253.

95. Zhao, D., Chen, L., Xu, M., Feng, S., Ding, Y., Wakeel, M., Alharbi, N. S., ve Chen, C. (2017). Amino siloxane oligomer modified graphene oxide composite for the efficient capture of U(VI) and Eu(III) from aqueous solution. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(12), 10290–10297.

96. Hummers, W. S., ve Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339.

97. Karaivanova, S., ve Badev, A. (1986). Modification of polyacrylonitrile fibers with hydrazine and hydroxylamine in aqueous medium. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 140(1), 1–12.

98. Celikbıcak, O., Bayramoglu, G., Acıkgoz-Erkaya, I. ve Arica, M.Y. (2021). Aggrandizement of Uranium(VI) removal performance of lentinus concinnus biomass by attachment of 2,5-diaminobenzenesulfonicacid ligand. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 328,1085–1098.



Gazili olmak ayrıcalıktır