



POLİMERİK RESORKİNOL REÇİNE ADSORBANIN MİKRODALGA ORTAMINDA HAZIRLANMASI, KARAKTERİZE EDİLMESİ VE URANYUM SORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Mahmoud A. A. Asiani*, Sabriye Yuşan, Cem Gök, Sema Akyıl, Şule Aytas

Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, 35100 Bornova -İzmir

Uranyum nükleer yakıt teknolojisinde en önemli elementlerden biridir ve uranyum cevher işleme tesislerinde saflaştırılma ve kimyasal zenginliğe ulaştırmak için kolon ve /veya kesikli sistemlerde sentetik reçinelerin kullanımı büyük önem arz etmektedir. Bu bağlamda sentetik reçinenin sentez aşamalarında kullanılan geleneksel ısıtma yöntemlerine kıyasla; mikrodalga ile ısıtma, yüksek tepkime hızı, hızlı hacimsel ısıtma, seçicilik, kısa tepkime süresi ve yüksek verim gibi özellikler sağladığından dolayı, polimerik resorkinol reçinenin sentezi mikrodalga uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerik resorkinol reçinenin karakterizasyonu için FT-IR, TG-DTA- ve SEM kullanılmıştır. Elde edilen polimerik resorkinol reçinenin uranyum sorpsiyonunda etkili olabilecek çözelti pH'ı, uranyum derişimi, süre ve sıcaklık gibi temel parametreler incelenmiş ve optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Uranyum, Sorpsiyon, Mikrodalga, Reçine

SYNTHESIS OF RESORCINOL RESIN AS A POLYMER ADSORBENT, AND STUDY OF ITS USABILITY IN URANIUM SORPTION PROCESS

Uranium is one of the most important elements in nuclear fuel technology. In order to obtain purified of this element at uranium mining and processing the use of synthetic resins is significant at column and/or batch process. The synthesis of resorcinol resin polymer was carried out with a modified microwave oven instead of the conventional heater due to the some advantage properties such as very rapid reaction, rapid bulk heat, short reaction duration and high yield etc. To characterization of synthesized resin FT-IR, TG-DTA and SEM techniques were used. In order to obtain the optimum uranium adsorption conditions the effective sorption parameters such as solution pH, uranium concentration, reaction time and temperature were investigated.

Keywords: Uranium, Sorption, Microwave, Resin

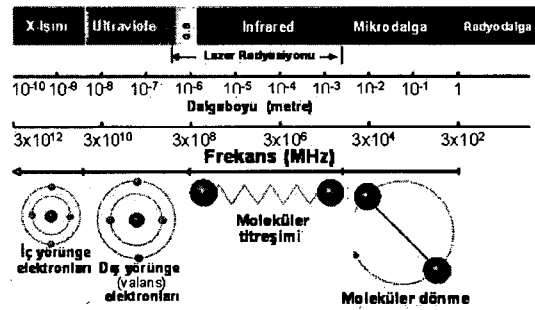
* mahmoud.asiani@ege.edu.tr

1. GİRİŞ

Kimyasal maddelerin sentezi için çevre dostu ve yeşil kimya prensiplerine göre temiz ve tehlikesi daha az olan kimyasal proseslerin ve yöntemlerin gelişmesi ve bulunması son zamanlarda kimyacıların uğraşı olmuştur. Sentez kimyacıları için, yeşil kimyanın temelleri arasında yer alan “güvenli çözücüler” ve “yüksek enerji verimliliği” iki temel konu olmuştur. Son yıllarda, maddelerin sentezinde geleneksel olmayan çözücülerin gelişmesi ve kullanılması sentez kimyacıları arasında büyük ilgi görünmüştür. Geleneksel olmayan ortamlar su, süper kritik olan karbondioksit ve iyonik sıvılar bunlardan bazılarıdır. Bu geleneksel olmayan çözücüler arasında, su en çok bulunan ve çevreyi kirletmede en yeşili olanıdır.

Geleneksel ısıtma yöntemlerine kıyasla mikrodalga ile ısıtma, hızlı hacimsel ısıtma, yüksek tepkime hızı, seçicilik, kısa tepkime süresi ve yüksek verim gibi özellikler sağladığından maddelerin sentezinde mikrodalga uygulanması son yıllarda hızla gelişen araştırma alanlarından olmuştur. Mikrodalga ışınlarının kontrollü olarak kullanılması maddelerin çok kısa sürede ve yüksek verimlilik ile hızlıca hazırlanmalarına yol açabilir. Günümüzde kimyanın çoğu alanında analitik kimya ve sıvı faz sentezinden katı hal tepkimelerine kadar mikrodalga sık-sık kullanılmaktadır [1].

Mikrodalga, elektrik ve manyetik alan içeren elektromanyetik dalgalardır. Elektrik ve manyetik alanlar boşlukta veya herhangi bir ortamda dalgalar şeklinde çoğalırlar. Yayımlanan dalgalar, enerji taşıyan uyarıcılardır. Elektriksel alan, elektrik ile yüklü bir tanecikğin çevresindeki bölgedir. Elektriksel alanın varlığı, elektrik yüklü bir nesnenin elektrik alanına sokulması ile oluşan karşı koyma kuvvetinin algılanması ile anlaşılabilir. Manyetik alan, bir mıknatısı çevreleyen bölgede bulunur. 1865 yılında James Clerk Maxwell (1831-1879) tarafından ortaya konulan kurama göre, elektromanyetik ışımaya, hızlanan elektrik yüklü bir tanecik tarafından üretilir. Örneğin, radyo dalgaları ve mikrodalgaları, özel olarak tasarlanmış elektrik akımının salınımı sonucu meydana gelen elektromanyetik ışımalar seklindedir. Şekil 1’de bazı çok bilinen elektromanyetik ışımaların frekansları ve olası dalga boyu aralıkları görülmektedir [2].



Şekil 1. Elektromanyetik spektrum [3].

Daha önce anlatıldığı gibi mikrodalga enerjisi elektrik alan ve manyetik alandan oluşmasına rağmen maddenin ısıtılması sadece elektrik alanın enerjisinin transferi ile gerçekleşir. Manyetik alan, örnek ile etkileşim yapmaz. Bu hususta, aşağıdaki özellikleri vurgulamak gerekmektedir: a) mikrodalga ışık hızına (300000 km/sn) eşit bir hızla hareket eder; b) 2450 MHz’te mikrodalganın dalga boyu 12 cm veya yaklaşık olarak 5 inçtir, yani büyüktür;

c) mikrodalga fotonları düşük enerjili kaynaklardır (0,037 kcal/mol), ve moleküler bağlanma için tipik enerji gereksinimi (80-120 kcal/mol) çok daha azdır yani mikrodalga, molekülün yapısına etkilemeyecektir; d) mikrodalğanın elektrik alanının, madde ile etkileşimi sonucu, *dipol moment* ve *iletkenlikten* (conduction) dolayı madde ısınır. Bu iki temel mekanizma sayesinde mikrodalga alanından örneğe enerji transferi gerçekleşir.

Mikrodalga ışınımının etkileri, ısısal ve ısısal olmayan etkiler olarak bilinir. Çok hızlı, basit ve enerjide yeterli olan mikrodalga, sentez alanında olduğu gibi geniş olarak kimyanın çeşitli alanlarında kullanılmaktadır. Hızlı hacimsel ısıtma ve tepkime hızlarında gözle görülen artışlar sağlması nedeni ile mikrodalga ışınımının madde biliminde uygulamaları çok hızlı gelişmelere sebep olmuştur. Bazı araştırmacı grupları, çeşitli inorganik maddelerin sentezi için mikrodalga-hidrotermal yöntemlerini geliştirmişlerdir [4]. Mikrodalga enerjisinin bilinen diğer bir özelliği ise, organik maddelerin içyapısal sıcaklıklarını geleneksel ısıtmalara göre çok daha hızlı artırmasıdır. Mikrodalga ortamında sentez olayını gerçekleştirmek için, mikrodalga enerjisinin temellerini ve genel kimya temellerini bir arada kullanıldığında mümkün olabilir. Mikrodalga ile sentez işlemi, kimyasal sentez metodolojisinde büyük bir çığır açmış ve kimyasal sentez yollarında keskin değişmelere sebep olmuştur. Geleneksel ısıtma yollarının etkili olması uzun ve zaman alıcıdır. Tek bir bileşiği sentezleme işlemi, birkaç saat veya birkaç gün süreceken aynı reaksiyon mikrodalga ortamında saniyeler içerisinde gerçekleşmektedir. Temel olarak, hızlı uygulamaların yanı sıra, mikrodalga ile sentez işlemi etkin olarak herhangi bir tepkime akışına, daha hızlı tepkimeler gerçekleştirmeye, verimliliği iyileştirmeye ve daha temiz kimyasalların üretmesine sebep olmaktadır. İlave olarak, mikrodalga sentezi tam olarak kimyasal dönüşümlerinin gerçekleşmesinde yeni olanaklar sağlamaktadır. Mikrodalga ışınmaları, reaktif türlerine enerjinin transferini doğrudan yapabildiğinden geleneksel ısıtmalar kullanılarak mümkün olmayan dönüşümler bu yolla gerçekleştirilebilir.

Reaktiflere doğrudan enerji uygulamasına rağmen, mikrodalga ile “soğuk tepkime” olarak adlandırılan tepkimeler ayrıca gerçekleştirilebilir. Eşzamanlı soğutma kullanılarak kütleli ısıtma en aza indirilir. Bu işlem, termal bozunmayı elimine ederek proteinler gibi sıcaklığa daha duyarlı olan uzun moleküllerin tepkimelerini gerçekleştirmesini mümkün kılar.

Mikrodalga ortamında sentez işleminin hızlı gelişmesinin kanıtı, bu alanda artan makale ve patent sayısıdır. Bu ise, reaksiyon sürelerinin bir kaç saatten bir kaç saniyeye indirmesi ve ayrıca kimya için yeni bir yol açmasındandır. Mikrodalga ortamında gerçekleşen kimyasal işlemler genellikle 1-metil-2-pyrrolidon (NMP), DMSO ve DMF gibi yüksek kaynama noktasına sahip polar çözücüler ile gerçekleşir. Bunun nedeni ise, Ley ve arkadaşları tarafından ilk kez ortaya atılan bu gibi çözücülerin dipol momentlerinin yüksek olmasından dolayı mikrodalga ışınmaları ile çok çabuk ısınabilmeleridir. Buna karşın polar olmayan çözücülerin ortamına küçük miktarda iyonik sıvılar ilave ederek onların kaynama noktalarının hemen üstünde çok hızlı olarak ısıtılmaları için Leadbeater ve arkadaşları tarafından bir yöntem önermiştir [5].

Polimerizasyon işleminde, mikrodalga teknolojisinin kullanımı muhtemelen en gelişmiş ve temelleri en iyi şekilde oturmuş olanıdır. Polimer maddelerin işlenmesi alanında, mikrodalga ışınımının ilk sanayi uygulaması, otomobil lastikleri sanayisinde reçinelerin kullanımı ile olmuştur. Diğer bir kullanım alanı dişlerin restorasyonunun da polimer maddelerin ticari olarak kullanılmasıdır. Son yıllarda, değişik araştırma grupları tarafından mikrodalga kullanarak sentez prosedürlerinin de kullanılan reaktiflerin miktarları birkaç gramdan birkaç miligram kadar değişmekte olduğu literatürde görülmektedir. Bunun yanı

sıra, reaksiyon kabının şekli ve büyüklüğü ayrıca mikrodalga ışımaları altında maddenin işlenmesinde kullanılan mikrodalga sisteminin de önemli olduğu rapor edilmiştir.

Mikrodalğanın kullanımı çeşitli polimerleşme süreçlerinde de söz konusudur. Örneğin; 1) Zincir polimerizasyon reaksiyonlarında, serbest radikal ve kontrollü gerçekleşen biyo-polimerizasyon ve halka açılım polimerizasyonunda; 2) Basamak ilerleme polimerizasyonunda *örneğin* epoksi reçineler, polieter ve poliester, poliamidler ve poliimitlerin sentezinde; 3) misel üzerinde polimerlerin sentezinde *örneğin* poliarilen-tipli polimerler ve oligomerlerin sentezi, 4) polimer modifikasyonunda.

Mikrodalga ışıması altında organolantanit katalizörlerin varlığında izoperenin sentezi Barbier-Baudry ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar, kalibre edilmiş olan kızıl ötesi termometre ile birleşmiş ve tek modda çalışan mikrodalga reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Geleneksel olarak sentezlenen poliizoperen, en fazla 120°C'de elde edilir iken mikrodalga koşullarında 80°C'de en fazla izoperen elde edilmiştir. Bunun nedeni ise, muhtemelen mikrodalga ortamında sağlanan yüksek sıcaklıkta gerçekleşen polimer zincirlerinin monomerlerine ayrışması (depolimerleşme) olayından kaynaklanabilir. Epoksi reçinelerin mikrodalga ortamında sentezlenme işlemi polimer kimyasında mikrodalğanın ilk uygulamalarından biridir. Bu sistem ile elde edilen epoksilerde, dielektrik özellikleri, mekaniksel dayanaklıkları, iyileşme yüzdeleri ve camlaşma sıcaklıkları gibi parametreler etkilendiği Bogdal ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [6].

Atıklardan metalleri uzaklaştırmak için mevcut etkileşim prosesleri, genel olarak hidroksit, karbonat ve sülfat ile çöktürme ve iyon değiştirmeden ibarettir. Bu işlemlerin temeli, fiziksel değişim veya kimyasal yer değiştirmeye dayanmaktadır. Ancak, bu işlemler sırasında ilave edilen kimyasalların giderilmesi ve daha sonra depolanma işlemlerinin tekno-ekonomik olasılığı fazladan yük getirmektedir. Ağır metal içeren atık suların etkileşiminde uygulanabilirliği daha kolay ve daha etkin olması açısından adsorpsiyon olayı diğer yöntemler ile kıyaslandığında çok daha fazla ilgi çekmektedir. Yıllar boyunca atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırmak için, farklı ve maliyeti düşük olan maddeler kullanılarak birçok araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Bunlardan bazılarını aşağıdaki gibi verilebiliriz; aktif karbon [7,8], kaya partikülleri ve zeolitler [9,10]; zirai atıklar [11] piriç sanayi atıkları [12], hayvan kemikleri [13], ipek fibroin [14,15]. Doğal adsorban maddelerin yanı sıra sentetik olarak hazırlanan organik bileşikler de bu amaç için uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Son zamanlarda literatürde yer alan ve uranyum giderilmesinde kullanılan bazı organik bileşikler aşağıdaki gibidir; amidoksim gruplar içeren makromolekül şelatlayıcı reçineler [16], P(MAGA- [UO₂]²⁺ -co-EGDMA) mikrotanecikler [17], N,N'-dimetil -N,N' -dibütil malonamit polimeri [18].

Bu çalışmada mikrodalga sentez ünitesinde sentezlenen polimerik resorkinol bazlı reçine sentez edildikten sonra uranyum adsorpsiyonuna ilişkin optimum koşullar incelenmiştir.

2. DENEYSEL

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Sentez ve adsorpsiyon denemelerinde kullanılan kimyasal maddeler salisilik asit, resorkinol, NaOH, HCl, Na₂CO₃, NaHCO₃, CH₃COOH ve UO₂(NO₃)₂.6H₂O olarak Merck, Aldrich ve Sigma firmalarından temin edilmiş ve tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

2.2. Örnek Hazırlama İşlemleri

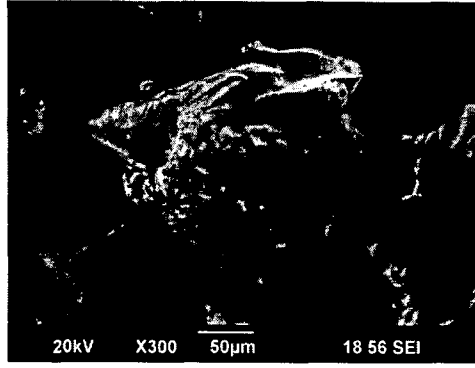
Sentez işlemini mikrodalga ortamında gerçekleştirmek için mikrodalga sentez ünitesini oluşturduktan sonra literatürde mevcut bulunan ve konvansiyonel ısıtma yöntemleri ile elde etmesi mümkün olan resorkinol bazlı kopolimer reçinenin elde edilme koşullarında mikrodalga ortamında sıcaklık dikkatlice kontrol edilerek gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga gücünü 100 W olarak ayarlayarak bir kaç saniye içerisinde (<10 sn) reaksiyon karışımının sıcaklığı istenilen sıcaklığa (85°C) ulaşılmıştır. Reaksiyon sonucunda kırmızı-kahve rengine yumuşak jelimsi ürün elde edilmiştir. Konvansiyonel ve mikrodalga yöntemler ile elde edilen reçineler ilk olarak N,N'-dimetilformamit ve daha sonra sıcak de-iyonize suyla yıkayarak reaksiyona girmemiş olan monomerlerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen reçine maddesinin karakterizasyonu için FT-IR, TG-DTA, ve morfolojik inceleme için SEM tekniklerinden yararlanmıştır.

FTIR spektrumundan elde edilen verilere göre fenolik grubun gerilme titreşimi 3436,10 cm^{-1} 'de geniş pik olarak gözlenmiştir. 1630,12 cm^{-1} ve 1445,57 cm^{-1} bantları sırasıyla aromatik C=O ve -CH₂ gerilmelerini temsil etmektedirler. Aromatik fenola bağlı -OH grubunun sallama bandı geniş olarak 1186,44 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1077,96 cm^{-1} ve 577,77 cm^{-1} gözlemlenen bantlar benzen halkasının 1,2,3,5 tetra sübstitüe olayından kaynaklanması mümkün olabilir.

DTA ve TG eğrileri ortam sıcaklığından başlayarak 800°C'a kadar alınmıştır. Mikrodalga ile elde edilen polimerin TG eğrisinden termal bozunmanın üç aşamada gerçekleşmiştir. 50-150°C sıcaklık aralığında (ilk aşama) ve endotermik reaksiyonunun meydana geldiği bölgede maddenin bozunması ve dehidratasyonu sonucu %7,59 kütle kaybı gözlenmiştir. İkinci aşamada, 150-400°C aralığında, polimer reçine açma "unzipping" reaksiyon tipini göstermemekle beraber kütle kaybı yavaş ve bazı bölgelerde hızın değişimi ile birlikte bu sıcaklık aralığında madde kaybı sürekli olarak gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu aşamanın sonunda kütle kaybı yaklaşık olarak % 8,410 ve 0,409 mg olarak hesaplanmıştır. İkinci endotermik reaksiyonun meydana geldiği 400-800°C aralığında ve üçüncü aşama ise gerçekleştiği gözlenmekte olup temel reaksiyonun bittikten sonra sıcaklığın artması ile maddenin kütle kaybı yavaş hızla devam ettiği gözlenmiştir.

Mikrodalga sentez ünitesi ile elde edilen polimer reçinenin SEM görüntüsü Şekil 2'de verilmiştir.

Mikrodalga yöntemi ile elde edilen reçine (PRR) örneği uranyum adsorpsiyon prosesinde kullanmak üzere porselen havanda ezdikten sonra 0,125 mm elekten geçirildi. Yapıyı proton bağlamak için 0,125 mm elek atında kalan reçineler 1 M HCl ile 24 saat süre ile muamele edildi. Daha sonra klorun gidermesi için de-iyonize su ile yıkanmıştır. Klorun giderilmiş olduğunu test etmek için gümüş nitrat reaktifi kullanılmıştır. Protonlanmış reçine örnekleri PRRH-M olarak kodlanarak denemelerde kullanılmıştır.



Şekil 2. PRRH-M'nin SEM görüntüsü.

Adsorpsiyon denemeleri, kapaklı 15 ml'lik polietilen tüplere 10 ml uranyum çözeltisi ve 0,01 g PRRH-M ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon olayına etki eden pH, uranyum derişimi, süre ve sıcaklık parametreleri sırasıyla incelenmiştir. Adsorpsiyondan önce ve sonra uranyum çözeltisindeki uranyum derişimleri radyometrik olarak tayin edilmiştir. Kimyasal uranyum $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck), ^{238}U bozunum zincirinde ilk grupta yer alan kısa yarı ömürlü ^{234}Th ($t_{1/2} = 24,1$ gün) ve ^{234m}Pa ($t_{1/2} = 1,17$ dak.) bozunum ürünleri dışında, uzun yarı ömürlü bozunum ürünlerini içermez. Bu nedenle böyle bir yapıdaki uranyum, doğrudan ^{238}U 'in alfa aktivitesi veya ^{234}Th ve ^{234m}Pa 'ün bozunumunda yayımlanan beta veya gama aktiviteleeri kullanılarak saptanabilir. Çalışmada, Thermo Eberline HandECount Marka alfa-beta sayıcısı ile ^{238}U 'in [$E_\alpha = 4,20$ (%77) ve $4,15$ MeV (%23)] alfa aktivitesinin yanı sıra ^{234}Th ($E_\beta = 0,103$ ve $0,193$ MeV) ve ^{234m}Pa ($E_\beta = 2,29$ MeV)'in beta aktiviteleeri ölçülerek radyometrik uranyum tayini yapılmıştır [19]. Adsorpsiyon verimi ise (1) No.lu bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Verim (\%) = \frac{Adsorbandaki\ Uranyum\ Miktarı}{Çözeltildeki\ Baslangic\ Uranyum\ Miktarı} \quad (1)$$

3. DENEYSEL SONUÇLAR

PRRH-M'nin uranyum adsorpsiyonuna pH'in etkisi incelendiğinde %79 uranyum alımı pH 6'da gözlenmiştir. 10-100 ppm uranyum konsantrasyon aralıklarında standart çözeltiler kullanılarak uranyum konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde, adsorban madde için 50 ppm'lik uranyum konsantrasyonunda çalışmanın uygun olduğuna karar verilmiştir. Etkileşim süresi incelendiğinde maksimum uranyum adsorpsiyon verimi 160 dk.'da %89,24 olarak saptanmış ancak adsorpsiyon prosesinin ekonomik olması açısından 40 dk.'lık (%79,71) etkileşim süresi olarak seçilmiştir. Adsorpsiyon olayına etki eden sıcaklık parametresi denemelerinde sıcaklığın artması ile adsorpsiyon verimi düştüğü gözlenmiştir.

4. TARTIŞMA VE YORUM

Tüm bu sonuçların ışığı altında, uranyum yakıt çevrimine dayanan nükleer yakıt üretiminin çeşitli aşamalarında ortaya çıkacak seyreltik sulu atıklardan uranyumun geri kazanılmasında, Polimerik Resorcinol Reçine adsorbanların kullanılmaları; basit proses, ekonomik avantaj ve çevrenin korunması yönünden diğer arıtma proseslerine göre iyi bir alternatif oluşturabileceği söylenilebilir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Zhihui A, Zhang L., Kong F, Liu, H. , Xing, W., Qiu, J., Microwave-assisted green synthesis of MnO₂ nanoplates with environmental catalytic activity, *Materials Chemistry and Physics*, 111, 162-167, 2008.
- [2] Petrucci, R., H., Harwood, W., S.. *General Chemistry, Principles and Modern Applications*, R.R. Donnelley & Sons Company, 1985, Palme Yayıncılık, 2002.
- [3] Neas, E. Ve Collins, M., in *Intruduction to Microwave Sample Preparation*, eds. H.M. Kingston and L. B. Jassie, American Chemical Society, Washington, DC. 1988.
- [4] He J.; Zhao X.-N.; Zhu J.-J.; Wang J., "Preparation of CdS nanowires by the decomposition of the complex in the presence of microwave irradiation", *Volume 240 (3)pp. 389-394(6)*, 2002.
- [5] Leadbeater, N. E.; Torenius, H. M., *A Study of the Ionic Liquid Mediated Microwave Heating of Organic Solvents*, *J. Org. Chem.*, 67, 3145-3148, 2002.
- [6] Bogda, D., Penczek, P., Pielichowski, J., and Prociak A., *Microwave Assisted Synthesis, Crosslinking, and Processing of Polymeric Materials*, 163, 2003.
- [7] Mohan, D., Gupta, U.K., Srivastava, S.K., Chander, S.. *Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste*. *Colloids Surf.: A*. 177, 169-181, 2001.
- [8] Karadeniz M., Kütahyalı C., Eral M., *Investigation Of Uranium Adsorption on Activated Carbon*, *Turkish Journal of Nuclear Sciences*, Vol. 29, No:1-2, 2004.
- [9] Akyıl, S., Aslanı, M. A. A. , Aytas, Ş., *Distribution of Uranium on Zeolite X and Investigation of Thermodynamic Parameters for this System*, *J. of Alloys and Compounds*, 271/273, 769-773, 1998.
- [10] Aytas, Ş., Akyıl, S., Aslanı, M. A. A., Aytekin, U., *Removal of Uranium from Aqueous Solutipns by Diatomite (Kieselguhr)*, *J. of Radioanal. Nucl. Chem.*, 240 (3), 973-976, 1999.
- [11] Toles, C.A. , Marshall, W.E. , and Johns, M.M. , *Phosphoric acid activation of nutshells for metals and organic remediation: process optimization*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72, 255-263, 1998.
- [12] Panday, K.K., Prasad, G., and Singh, V.N., *Cu (II) removal from aqueous solutions by fly ash*, *Water Research* 19 (7), 869-873, 1985.
- [13] Al-Asheh, Banat , F. and Mohai, F., *Sorption of copper and nicked by spent animal bones*, *Chemosph.* 39 2087-2096, 1999.
- [14] Aslanı, M. A., A., Eral, M., *Investigation of Uranium Recovery from Dilute Aqueous Solutions Using Silk Fibroin*, *Biological Trace Element Research*, vol. 43-44, 737-743, 1994.
- [15] Aslanı, M. A., A., Eral, M., Akyıl, S., *Separation of Thorium from Aqueous Solutions Using Silk Fibroin*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 238, (1-2) 123-127, 1998.
- [16] Egawa H., Nonaka T., Abe S., Nakayama M., *Recovery of uranium from seawater. X. Pore structure and uranium adsorption of macroreticular chelating resin containing amidoxime groups*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 837-841, 1992.
- [17] Say, R., Erso, A. and Denizli, A., *Selective Separation of Uranium Containing Glutamic Acid Molecular-Imprinted Polymeric Microbeads*, *Separation Science and Technology* Vol. 38, No. 14, 3431-3447, 2003.
- [18] Ansari S. A., Mohapatra P. K., Manchanda V. K., *Synthesis of N,N' -dimethyl -N,N' -dibutyl malonamide functionalized polymer and its sorption affinities towards U(VI) and Th(IV) ions*, *Talanta*, 27, 878-885, 2007.
- [19] Yaprak, G., and Yener, G., *Direct measurement of U-238 and disequilibrium state in geological samples by low energy scintillation gamma spectroscopy*, *Journal of Geochemical Exploration*, 42, 345-350, 1992.