

Investigation of Uranium (VI) Adsorption on Kula Volcanics Modified with HDTMA

Umit H. Kaynar (Corresponding author)
Department of Primary School Science Teaching, Faculty of Education, Manisa Celal Bayar
University, Manisa, Turkey
E-mail: u.h.kaynar@gmail.com

Meral Eral
Institute of Nuclear Sciences, Ege University, Izmir, Turkey
E-mail: m.eral@ege.edu.tr

Abstract

In this study, the adsorption capacity of Kula volcanic modified with HDTMA-Br (the quaternary amine salt), long chain organic cation, was increased and the use of it was aimed for U (VI) removal. Structural characteristics such as XRF, FT-IR, SEM and BET surface area of prepared adsorbent structure volcanic were investigated. U(VI) adsorption studies were investigated by using the response surface methods (RSM). Effective experimental conditions on adsorption efficiency: pH (3-8), U (VI) concentration (20-100 mg/L), temperature (20-60 °C) and time (15-120 minutes) were selected. According to the RSM data, it is seen that the model is the second-order (quadratic) and R² and R²adj values from the parameters which are shown model fitting are 0.98 and 0.95, respectively. The adsorption capacity for HDTMA-Kula Volcanite at optimum conditions was found to be 3,918 mg/g. In addition, this work, U(VI) adsorption was investigated the suitability to the isotherms and thermodynamic parameters were calculated.

Keywords: Adsorption, Uranium (VI), HDTMA-Volcanics, Response Surface Methodology (RSM).

HDTMA ile Modifiye Edilen Kula Volkaniti Üzerine Uranyum(VI) Adsorpsiyonunun İncelenmesi

Özet

Bu çalışmada, uzun zincirli organik katyon olan kuaterner amin tuzu olan HDTMA-Br ile Kula volkaniti modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesi artırılmış ve U(VI) giderimi için kullanılması amaçlanmıştır. Hazırlanan adsorbent yapının XRF, SEM, FTIR ve BET yüzey alanı gibi yapısal özellikleri incelenmiştir. Uranyum (VI) adsorpsiyon çalışmaları yanıt yüzey metodu (YYM) kullanarak incelenmiştir. Deney koşulları olarak: pH (3-8), U(VI) konsantrasyonu (20-100 mg/L), sıcaklık (20-60 °C) ve süre (30-150 dakika) seçilmiştir. YYM verilerine göre, uyumluluk değerleri R² ve R²Ayarlı değerlerinin sırasıyla 0,98 ve 0,95 olduğu ve tasarımın ikinci dereceden (kuadratik) modele uyduğu bulunmuştur. Sistemin verdiği en uygun deneysel koşullarda, HDTMA-Kula volkanit için adsorpsiyon kapasitesi 3,918 mg/g elde edilmiştir. Ek olarak, çalışmada adsorpsiyon izotermi ve termodinamik parametreleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Uranyum(VI), HDTMA-Volkanit, Yanıt Yüzey Metodu (YYM).

1. Giriş

Çevre sorunlarının oldukça büyük boyutlara ulaştığı günümüzde, enerji ve endüstriyel üretimin sonucu oluşan atıkların ortamdaki uzaklaştırılması ve geri kazanımı ile ilgili çalışmaların önemi artmıştır. Bu alanda yapılan çalışmaların önemli bir kısmını, içme ve atık suların ağır metallerin giderilmesi oluşturmaktadır. Özellikle, nükleer endüstrinin gelişmesi sonucunda ortaya çıkabilecek radyonüklid kirliliğinin giderilmesi ise zor ve masraflı olduğu kadar yaşamsal önem taşımaktadır. Nükleer endüstriler ile uranyum ve toryum madenciliğinden kaynaklanan radyoaktif elementler ve ağır metallerin arıtılması, ayrılması konularında teknolojik açıdan uygulanabilir ekonomik metotlara ve gelişmiş tesislere ihtiyaç duyulmaktadır (Choudri ve ark., 2017).

Söz konusu arıtma ve ayrıştırma için; kimyasal çöktürme, koagülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, biyosorpsiyon vb. işlemler, kullanılan en etkin yöntemlerdir. Ekolojik çevre için büyük sıkıntıya neden olan sıvı atık grubundan radyoaktif atıkların daha az hacim kaplaması için, katı hale getirilmesinde ve atığın güvenli olarak saklanmasında en sık başvurulan yöntem adsorpsiyondur. Bu yöntemde, adsorban malzeme olarak özellikle killerin kullanılması, killerin ülkemizde bol ve ucuz olması nedeniyle dikkat çekmektedir. Killerin adsorpsiyonunu artırmak için gözeneklerinin açılması ve çeşitli maddelerle modifiye edilmesi işlemleri uygulanmaktadır. Farklı asidik ve bazik çözeltilerle yıkama, inorganik katyonların etkisi ve kalsinasyonun yanı sıra organik katyonlarla da modifiye edilerek oluşturulan organokiller ile adsorpsiyon kapasitesi artırılmaktadır (Upson ve ark., 2016; Ryu ve Yeo, 2010; Majdan ve ark., 2010).

Organik katyonlardan uzun zincirli kuaterner amin katyonik tuzları killere yüklendiğinde, metal iyonlarının adsorpsiyonu için daha hidrofobik hale gelir. Bununla birlikte, yapı hidrofilik silika yüzeyden organofilik yüzeye dönüşür. Bu tür uzun zincirli organik katyonların pozitif yükleri ile adsorban yüzeyindeki negatif yükler arasındaki elektrostatik kuvvetlerle organik katyon adsorban yüzeyine kolaylıkla modifiye olur. Kil yüzeyindeki oluşan bu yükler adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır (Shen, 2004; He ve ark., 2006; Oyanedel-Craver ve ark., 2006).

Uranyum, 1789 yılında Alman kimyacı Martin Heinrich Klaproth (1743-1817) tarafından; Avusturya'nın eyaleti olan Bohemya'daki St.Joachimstal bölgesinde bulunan demir ve çinko cevheri olarak bilinen Pitchblend cevherinin analizi esnasında, oksit formu olan UO_2 olarak keşfedilmiştir. Adını, 1781 yılında William Herschel tarafından keşfedilen Uranüs gezegeninden almıştır. 1870 yılında uranyumun yeryüzündeki en ağır element olduğu belirlenmiş, kütlesi 117 ile 242 arasında toplam 25 tane radyoaktif izotopu bulunmaktadır. Doğal uranyum ise üç farklı izotop içermektedir. Bunlar birer α -yayınlayıcı olan promordial U^{238} , U^{235} ve U^{234} , tür. Yeryüzünde 2-4 ppm bulunan uranyum, Hg, Ag ve Cd, gibi elementlerden daha fazladır. Deniz suyu yalnızca 3.34×10^{-6} gU/L ihtiva etmesine rağmen, okyanusların hacmi düşünüldüğünde toplam uranyum içerikleri 4 MT olarak tahmin edilmektedir. Aktif bir element olan uranyum, asal gazlar dışında pratik olarak bütün elementlerle reaksiyon vermektedir. Radyoaktif elementlerde uranyum ve toryumun parçalanmasıyla çevreye saldıkları özellikle alfa, beta ve gama gibi ışınlar, hem doğal sisteme hem de canlılara önemli zararlar vermektedir. Bu oluşan radyoaktif bozunma sonucunda canlıların hem gen yapısı bozulmakta hemde bağışıklık sistemi zayıflamaktadır. Hatta sonucunda kanser hastalığı ve ölümler ortaya çıkmaktadır (Piron ve Domanrd, 1997; Qadeer ve Saleem, 1997).

Yanıt Yüzey Metodu (YYM, Response Surface Methodology; RSM), matematiksel modellemenin bir uygulama alanı olarak bilinir. Bu metot ile çeşitli faktörler altında elde edilen farklı gözlemler arasındaki ilişki incelenir. Bu metotta, çeşitli bağımsız değişkenler ile bağımlı değişken değerlerini optimize ederek, teorik veriler ile deneysel verilerin karşılaştırılmasını yapan istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntemdir. Burada bağımlı değişkenler yanıt ve bağımsız değişkenler faktör olarak değerlendirilir (Sharma ve ark., 2009; Cao ve ark., 2014).

Bu çalışmada, U(VI) adsorpsiyonu için, bol miktarda bulunan ve daha ekonomik olan, alkali bazaltik yapıdaki Kula volkaniti, kuaterner amonyum organik katyonu HDTMA ile modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır. HDTMA- volkanit hazırlanarak bazı yapısal karakteristik özellikleri incelenmiş, sulu çözeltilerden U(VI) adsorpsiyonu YYM ile optimize edilmiştir.

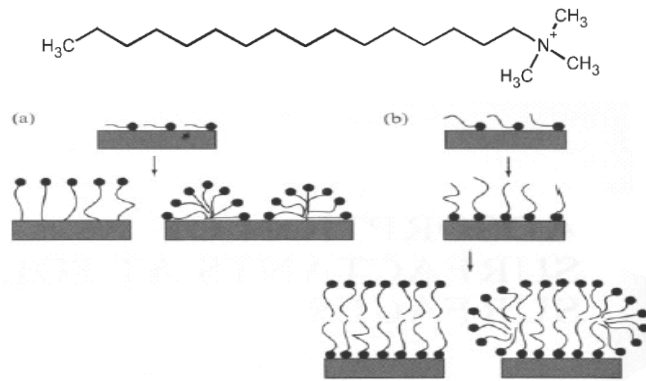
2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan Kula volkaniti, alkali bazalt yapısında olup Demirköprü barajı (Manisa) civarındaki volkanik bölgeden temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm kimyasal reaktifler

analitik saflıktadır. Katyonik yüzey aktif maddeler yapı olarak değiştirilmiş kuarterner amonyum (alkil aril amonyum) bileşiği olarak, düz zincirli yapıdaki Hekzadesiltrimetil-amonyum bromür (HDTMA-Br) ($C_{19}H_{42}NBr$, MA 346,46, (Sigma-Aldrich, saflığı: >%99)'den hazırlanmıştır. Adsorpsiyon kesikli (Batch) yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve çalışmalarda GFL-1083 Model termostatlı su banyolu çalkalayıcı kullanılmıştır.

2.1. Adsorbanın Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Organik katyonla modifiye işlemleri öncesinde volkanitler, Demirköprü barajı çevresindeki sönmüş yanardağ bölgesinin üç farklı noktasından alınarak saf su ile iyice yıkanmıştır. Daha sonra 110 °C' de 24 saat kurularak çeneli kırıcılarda öğütülmüştür. Hazırlanan volkanitler organik madde olarak HDTMA tuzundan hazırlanan 5, 10, 15 ve 20 mM'lık çözeltiler volkanitler ile muamele edilerek hazırlanmış ve kurutulmuştur (organo volkanit). En uygun 5mM'lık modifiye organo volkanit seçilmiştir. Şekil 1'de organik katyon olan HDTMA'nın molekül yapısı ile yüzeye bağlanma türleri gösterilmiştir. Organik modifiyeli volkanitin yapısal karakterizasyonu XRF, FT-IR ve SEM /EDS ile yapılmıştır.



Şekil 1. HDTMA molekülü ve yüzeye bağlanma türleri (a-b)

2.2. U(VI) Alım Denemeleri

Yükleme çözeltisi olarak kullanılan uranyum çözeltileri 1000 ppm'lik $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ana stok çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlandı. Modifiye edilmiş Kula volkanitleri üzerine sulu çözeltiden uranyum alım denemeleri için kesikli (batch) yöntemi kullanıldı. Çözelti pH'leri NaOH ve HNO_3 çözeltileri kullanılarak ayarlandı. HDTMA (5mM) ile modifiye edilmiş Kula volkanitleri üzerine sulu çözeltiden U(VI) alım denemeleri yapıldı. 0.375 g modifiye volkanit örnekleri ve 20 mL U(VI) çözeltileri ile 50 mL'lik tüplerde gerçekleştirildi. Süspansiyon 4500 rpm hızında 10 dk santrifüj dilerek yeterli miktarda analiz numunesi alınmıştır. Adsorpsiyon denemeleri sonrası çözeltide kalan Th(IV) miktarı, ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optic Emission Spectrometry, Perkin Elmer Optima-2000 DV model) ile belirlendi.

2.3. Deney Sisteminin Matematiksel Modellenmesi ve Model Oluşturma

Optimizasyon ve tarama tasarımı ve sonucu her bir faktörün etkisi matematiksel modelle ifade edilmesinin yanında deneysel sonucun verileri ile tahmini sonuç da elde edilmektedir (Bezerra ve ark., 2008). Deneysel sonucun beklenen sonuç ile gerçekleştirilip gerçekleştirilemediği kontrol edilir. Bu yöntemde, deneysel tasarımdan elde edilen veriler çoklu lineer regresyon analizi kullanılarak değerlendirilir. Yanıtlar polinom fonksiyonları ile tanımlanır.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^k b_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Burada; y yanıtı; x_1, x_2, \dots, x_k faktörleri; $b_1 \dots b_k$ regresyon analizi ile belirlenen katsayıları, $b_{ij} x_i x_j$ faktörler arasındaki etkileşimi; $b_{ii} x_i^2$ modelin eğriliğini, ε ise hatayı tanımlar.

Tablo 1. Deneysel bağımsız değişkenler tablosu

Sembol		-2	-1	0	1	2
pH	X_1	3	4	5	6	8
Konsantrasyon	X_2	20	40	50	60	80
Sıcaklık (°C)	X_3	20	30	40	50	60
Süre (t)	X_4	30	60	90	120	150

3. Bulgular

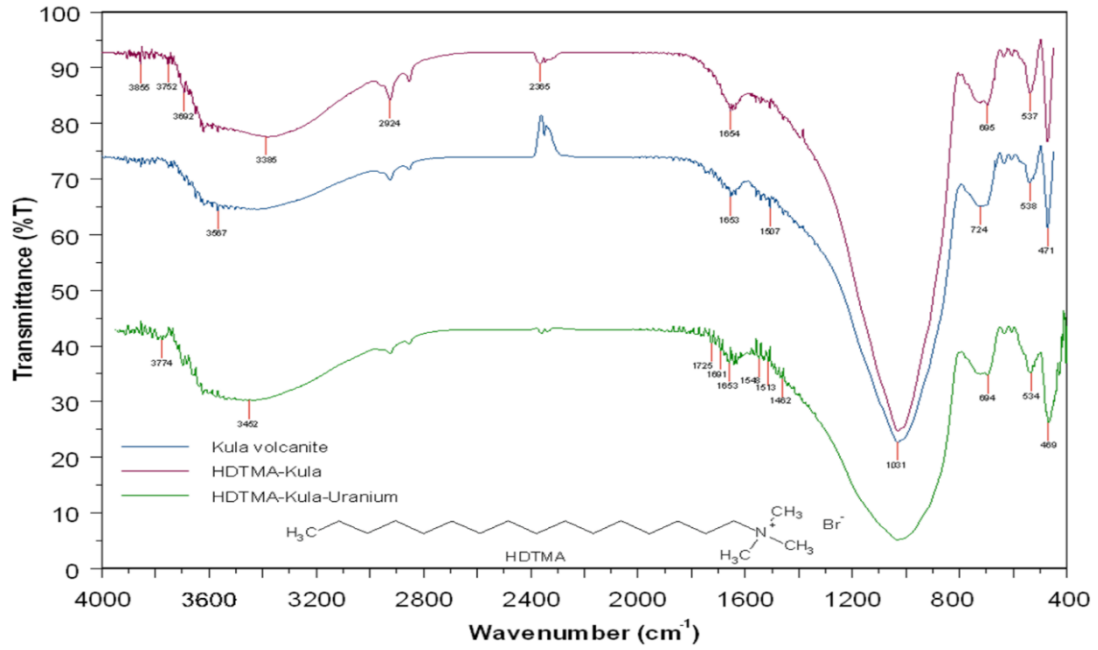
3.1. Adsorbanın Karakterizasyonu

Kula volkanitinin XRF sonuçları Tablo 2’ de verilmiştir. Volkanitler, SiO₂ miktarına göre sınıflandırmada Bazalt grubuna girmektedir (Helvacı ve Erkül, 2001).

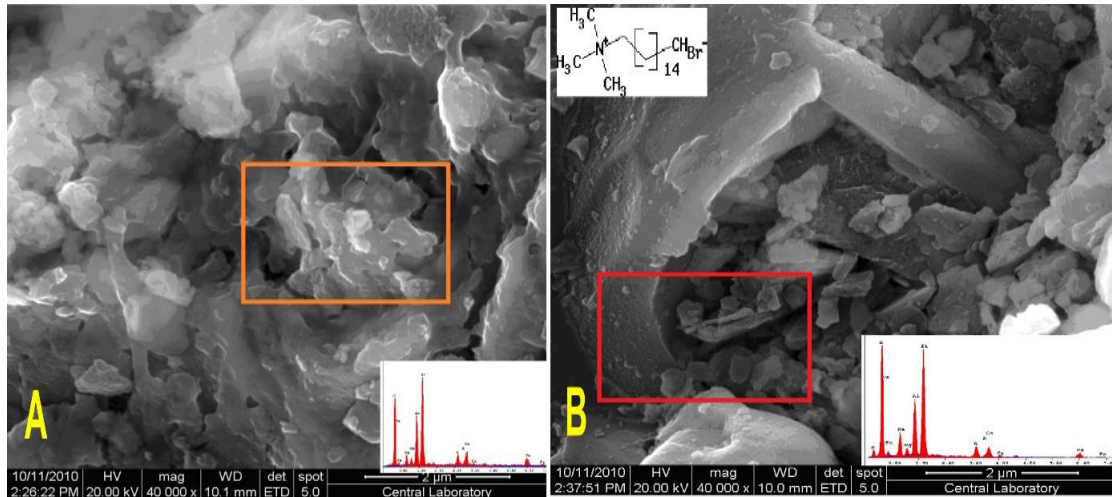
Tablo 2. Kula volkanitinin XRF sonuçları

Bileşen	Ölçüm (%)	Bileşen	Ölçüm (%)
SiO ₂	48,40	Cr	126 ppm
TiO ₂	1,85	Nb	80 ppm
Al ₂ O ₃	17,66	Sr	878 ppm
Fe ₂ O ₃	8,65	V	148 ppm
MnO	0,09	Y	24 ppm
MgO	8,54	Zn	68 ppm
CaO	6,23	Zr	246 ppm
Na ₂ O	3,99	FeO	0,00
K ₂ O	2,88	CO ₂	0,00
P ₂ O ₅	0,63	H ₂ O	0,22
Ba	865 ppm	Toplam	99,398

Adsorban malzeme olarak kullanılan ham ve HDTMA ile modifiye volkanitlerin FT-IR (4000-400 cm⁻¹) (Perkin Elmer/Spectrum BX model) ile belirlenmiştir. Kula volkanitine ait FT-IR spektrumunda gözlenen pikler Şekil 2’ de verilmiştir. HDTMA- Kula volkanit FTIR spektrumu incelendiğinde, 1031 cm⁻¹ Si-O titreşim piki, 1390-1396 cm⁻¹ civarı C -N gerilme titreşimi, 3385-3567 cm⁻¹ OH pikleri, 2924 ve 2845 cm⁻¹ civarı NH₂⁺ NH⁺ ve N-H karakteristik amonyum titreşim piki bulunmaktadır (Sprynskyy ve ark., 2010; Liu ve ark., 2011). Adsorpsiyon sonrası, 1031 cm⁻¹ deki Si-O pikinin genişlemiş olması, HDTMA-volkanit yüzeyine uranyumun tutunduğunu göstermektedir (Liu ve ark., 2011).



Şekil 2. Ham (A), HDTMA-Kula volkaniti (B) ve Uranyum-HDTMA-Kula Volkaniti (C)'nin FT-IR spektrumları



Şekil 3. Ham (A) ve HDTMA-volkanitin (B) SEM görüntüleri ve EDS pikleri

Adsorban olarak kullanılan organik katyonla modifiye volkanitlerin SEM görüntüleri (QUANTA 400 F Field Emission- SEM) ile alınmış olup Şekil 3'de verilmiştir. Ayrıca enerji dağılımlı X-ışınları mikro-analiz spektrometresi (EDS)'nin gözenek yapısındaki elementler ve % dağılımları incelenmiştir. Görüntüler x 40000 kez büyütülmüştür. Krisal boyutları mikro metre ölçeğinde olduğu görülmektedir. Ayrıca, yüzeye modifiye edilen organik katyonun, volkanit yüzeyini tamamen kapladığı görülmektedir. Normal volkanite göre HDTMA-Kula volkaniti'nde %12.64 karbon yüzdesi artışı gözlenmiştir. Tablo 3'de ham ve HDTMA modifiyeli volkanit örneklerinin gözenek büyüklüğü değişimleri verilmiştir. Kula volkaniti HDTMA organik katyon ile modifiye edilerek gözenek genişliği 3,625 ten 19,33'e yükselmiştir. Ayrıca gözenek çapı ise SF metodu'na göre yaklaşık dokuz kat arttığı gözlenmiştir.

Tablo 3. Ham ve HDTMA modifiyeli Kula volkaniti örneklerinin gözenek büyüklüğü değişimleri.

Gözenek büyüklüğü verileri	Ham volkanit	HDTMA-volkanit
Gözenek Genişliği	3.625	19.33
Gözenek Çapı	4.292	38.71

3.2. Deneysel Dizayn Sonuçları:

Adsorplanan Uranyum (VI) miktarı (mg/g) YYM kullanılarak sonuç üzerinde etkin olan bazı parametreler (pH, sıcaklık, başlangıç U(VI) konsantrasyonu (mg/L), ve süre optimize edildi. YYM ile elde edilen optimum şartlarda deneyler yapıldı. YYM yöntemlerinden biri olan merkezi kompozit dizayn (MKD) yöntemi kullanılarak tüm faktöriyel düzen ile yapılan deneysel tasarımda dört farklı parametrenin etkisi (Tablo 1), yedi tanesi merkez noktada olmak üzere toplam 31 deney ile gerçekleştirildi. Bu amaçla tasarlanan deneysel koşullar ve bulunan sonuçlar Tablo 4'de görülmektedir.

Tablo 4. Merkez kompozit dizayn deney tablosu ve deney sonuçları

No	x_1	x_2	x_3	x_4	pH	Konst mg/L	Sıcaklık °C	Süre dak.	Öngörülen mg/g	Gerçek mg/g
1	1	1	1	1	6	60	50	120	3,20	3,15
2	1	1	1	-1	6	60	50	60	3,25	3,15
3	1	1	-1	1	6	60	30	120	3,04	3,04
4	1	1	-1	-1	6	60	30	60	3,07	3,02
5	1	-1	1	1	6	40	50	120	1,99	2,07
6	1	-1	1	-1	6	40	50	60	2,01	2,11
7	1	-1	-1	1	6	40	30	120	1,92	2,07
8	1	-1	-1	-1	6	40	30	60	1,92	2,06
9	-1	1	1	1	4	60	50	120	3,22	3,11
10	-1	1	1	-1	4	60	50	60	3,20	3,15
11	-1	1	-1	1	4	60	30	120	3,15	3,15
12	-1	1	-1	-1	4	60	30	60	3,12	3,08
13	-1	-1	1	1	4	40	50	120	1,97	2,12
14	-1	-1	1	-1	4	40	50	60	1,92	1,97
15	-1	-1	-1	1	4	40	30	120	1,99	2,13
16	-1	-1	-1	-1	4	40	30	60	1,93	2,07
17	2	0	0	0	8	50	40	90	2,53	2,47
18	-2	0	0	0	3	50	40	90	2,56	2,49
19	0	2	0	0	5	80	40	90	3,84	4,11
20	0	-2	0	0	5	20	40	90	1,44	1,04
21	0	0	2	0	5	50	60	90	2,60	2,64
22	0	0	-2	0	5	50	20	90	2,45	2,28
23	0	0	0	2	5	50	40	150	2,52	2,42
24	0	0	0	-2	5	50	40	30	2,51	2,49
25	0	0	0	0	5	50	40	90	2,63	2,63
26	0	0	0	0	5	50	40	90	2,63	2,63
27	0	0	0	0	5	50	40	90	2,63	2,62
28	0	0	0	0	5	50	40	90	2,63	2,63
29	0	0	0	0	5	50	40	90	2,63	2,63
30	0	0	0	0	5	50	40	90	2,63	2,63
31	0	0	0	0	5	50	40	90	2,63	2,63

Elde edilen sonuçların değerlendirmesi neticesinde; adsorplanan U(VI) miktarını (mg/g) veren kuadratik model eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$y = 2,629 - 0,007X_1 + 0,6X_2 + 0,039X_3 + 0,003X_4 - 0,021X_1X_1 + 0,003X_2X_2 - 0,026X_3X_3 - 0,028X_4X_4 - 0,01 X_1X_2 + 0,024 X_1X_3 - 0,016 X_1X_4 + 0,022 X_2X_3 - 0,009 X_2X_4 - 0,005 X_3X_4$$

Yukarıdaki eşitliğin istatistiksel anlamının F testiyle kontrol edilmesi için yanıt yüzeyinin ikinci dereceden varyans analizi (ANOVA) yapılmış ve sonuçlar Tablo 6' da verilmiştir. Elde edilen F-değerinin 23.04 gibi faktör seviyelerinin değiştirilmesi ile elde edilen deneysel verim sonuçlarının %95 güven sınırında istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Olasılık (P) değerinin 0,0001'den küçük olmasından modelin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır (Myers ve Montgomery, 2001).

Adsorplanan U(VI) miktarı (mg/g) için bulunan ikinci dereceden modelin R^2 ve ayarlı- R^2 (0,98-0,95) değerlerinin 1'e çok yakın olması deneysel verilerle model tarafından öngörülen değerlerin uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Tablo 5'e göre, model değişkenlerinin önündeki katsayıların anlamlı olup olmadığını kontrol etmek için kullanılan P değerleri, 0,05'den küçük olması (5,77E-08) artan konsantrasyon ile birinci dereceden etkisinin öngörülen adsorplanmış U(VI) miktarının (mg/g) kullanılan modelde anlamlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 5. U(VI) adsorpsiyonu için tahmin edilen regresyon katsayıları

	KATSAYILAR	STANDART HATA	T DEĞERİ	OLASILIK (P-DEĞERİ)
KESİŞİM	2,629	0,062	42,217	7,74E-18
X_1	-0,007	0,034	-0,200	0,8438
X_2	0,600	0,034	17,851	5,48E-12
X_3	0,039	0,034	1,150	0,2670
X_4	0,003	0,034	0,102	0,9197
X_1X_1	-0,021	0,031	-0,677	0,5079
X_2X_2	0,003	0,031	0,104	0,9185
X_3X_3	-0,026	0,031	-0,837	0,4149
X_4X_4	-0,028	0,031	-0,899	0,3818
X_1X_2	-0,010	0,041	-0,231	0,8202
X_1X_3	0,024	0,041	0,572	0,5751
X_1X_4	-0,016	0,041	-0,392	0,7005
X_2X_3	0,022	0,041	0,522	0,6086
X_2X_4	-0,009	0,041	-0,213	0,8341
X_3X_4	-0,005	0,041	-0,117	0,9085

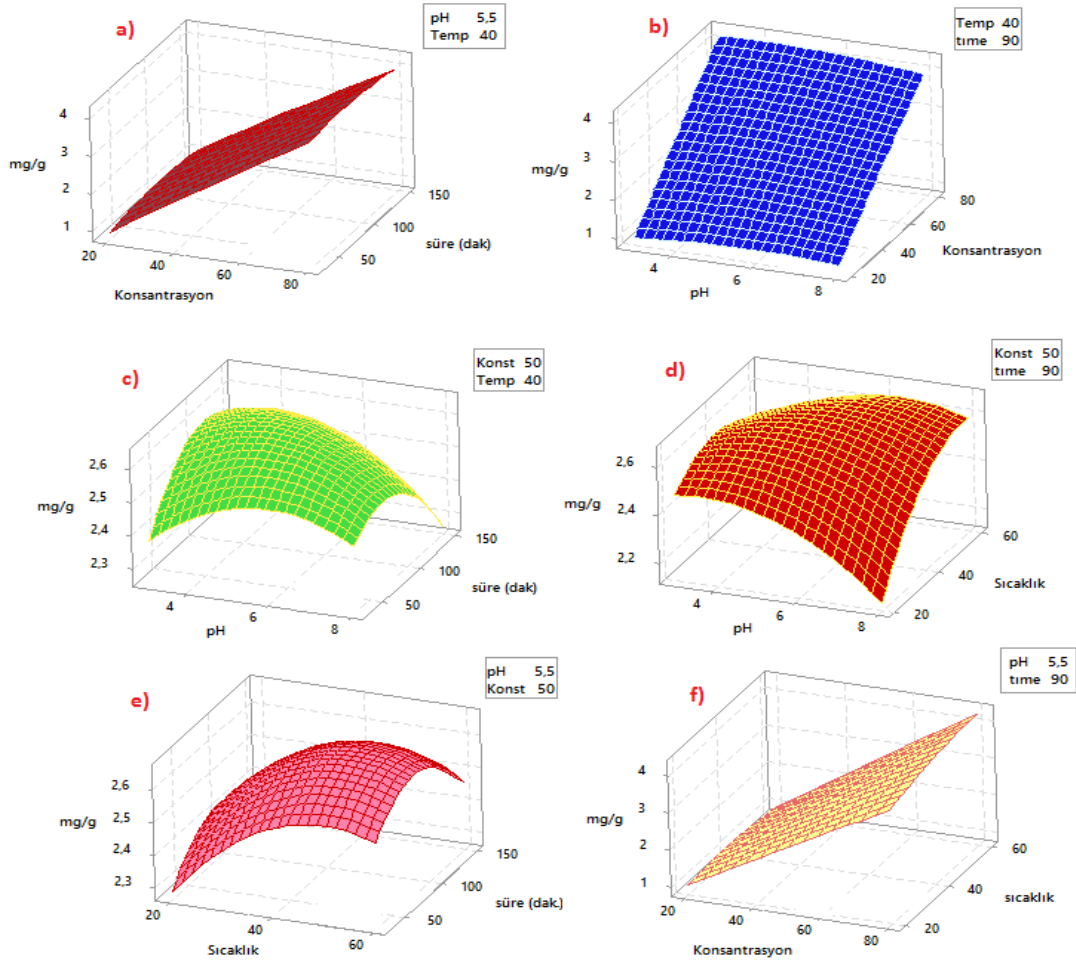
Tablo 6. Regresyon analizinin ANOVA sonuçları

Metod	df	Kareler toplamı (SS)	Ortalamanın Karesi (MS)	F- Değeri	Olasılık P	
Regrasyon	14	8,76	0,63	23,04	5,77E-08	Uyumlu
Fark	16	0,43	0,03			
Toplam	30	9,19				
$R^2 : 0.98,$ $R^2_{\text{Ayarlı}} : 0.95$						

U(VI) adsorpsiyonu için etki eden parametrelerin üç boyutlu yüzey grafikleri Şekil 4' de verilmektedir. HDTMA-volkanit üzerine U(VI) adsorpsiyonunda, üç boyutlu yüzey grafiklerine göre; Şekil 4 a' da sabit pH (5,5) ve sıcaklıkta (40 °C), adsorpsiyon parametreleri olan konsantrasyon ve süreye bağlı değişimler görülmektedir. Parametre olarak süre olarak 90 dak.'da ve 80 ppm' de en yüksek adsorpsiyon değerine ulaştığı görülmektedir.

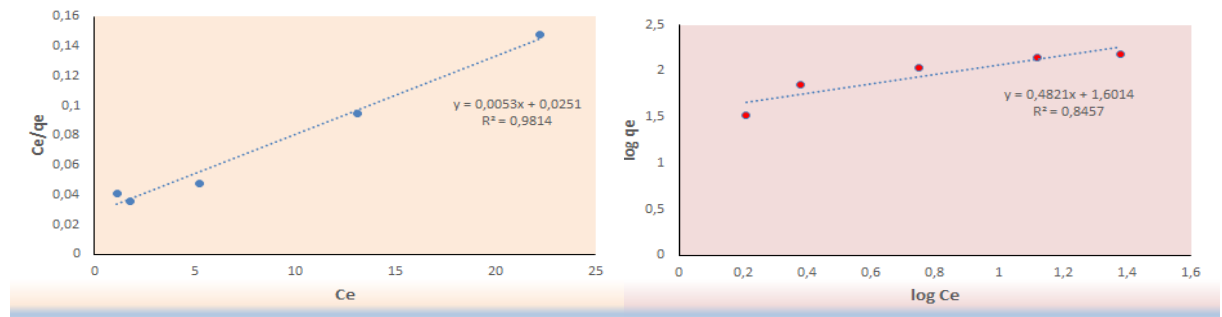
Adsorpsiyon pH'ı ve başlangıç U(VI) konsantrasyonu birlikte değerlendirildiğinde de (şekil 4 b) en uygun pH 5,7 olarak görülmüş ve artan konsantrasyon ile adsorpsiyon verimi 3,7 mg/g değerlerine ulaşmıştır (süre 90 dak.; Sıcaklık 40 °C). Şekil 4 c' de görüldüğü gibi, pH ve süre birlikte değerlendirildiğinde pH artışı ile adsorpsiyon miktarı artmış ve belli değerden sonra ise azalma gözlemlenmiştir. pH 5,7 ve 90 dak süre de tepe noktası oluşmuş ve 2.55 mg/g değeri gözlenmiştir. Sabit konsantrasyon (50 mg/L) ve sürede (90 dak.) pH ve Sıcaklık değişimleri incelendiğinde özellikle yüksek sıcaklıklarda 2,62 mg/g değerlerine ulaşılmış ve yüksek pH larda ise çökme nedeniyle azalma gözlenmiştir (şekil 4 d). Sıcaklık ve süre birlikte değerlendirildiğinde sıcaklık artışı ile adsorpsiyon miktarı artmış ve adsorpsiyon süresi ise en iyi 90 dak'da gözlenmiş belli değerden sonra ise azalma olmuştur.

Adsorpsiyon süresinin artışı ile birlikte 90 dak ve pH 5,7'lerde maksimum adsorpsiyon olan 2,56 mg/g değerlerine ulaşmıştır. Sabit süre (90 dak) ve pH (5,5)'ta başlangıç U(VI) konsantrasyonu ve sıcaklık birlikte değerlendirildiğinde, her iki parametrenin artışı olumlu yönde etkileyerek, adsorpsiyon değerinde orantılı artış gözlenmiştir. (Şekil 4 f).



Şekil 4. HDTMA- volkanit üzerine adsorbe olan U(VI) için üç boyutlu yüzey grafikleri

Modelin karşılaştırma deneyleri olarak maksimum adsorpsiyon için optimum noktalar pH 5.75, başlangıç uranyum konsantrasyonu 80 mg/L, sıcaklık 59,8 °C ve süre olarak 90 dakika olarak belirlenmiştir. Bu optimum noktalarda teorik olarak hesaplanan adsorplanan uranyum miktarı 3,918 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca optimum şartlarda yapılan deneylerle de bu sonuç yaklaşık olarak doğrulanmıştır (Şekil 4f).



Şekil 5. U(VI) için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi

Tablo 7. U (VI) adsorpsiyonu için izotermelerinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri.

Langmuir İzotermi			
$q_m(\text{mg g}^{-1})$	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	R^2	
188,7	0,21	0.9814	
Freundlich İzotermi			
$K_F(\text{mg g}^{-1})$	1/n	$n(\text{g L}^{-1})$	R^2
4,96	0,48	2,07	0.8457

Organik katyonlu volkanit adsorbanı kullanarak (20-100 ppm konsantrasyon aralığında, optimum koşullarda ve sabit sıcaklıkta) adsorplanan U(VI)'ün Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu incelenmiştir. Sonuçta, adsorpsiyonun Langmuir tipi ($R^2 = 0,9814$) izoterme yani tek tabaka adsorpsiyona uygun olduğu görülmektedir (Şekil 5). Ayrıca, tablo. 7 deki adsorpsiyon sabitleri incelendiğinde, q_m , K_F ve n 'in büyüklüğü U(VI) iyonlarının HDTMA-Kula volkaniti ile kolaylıkla uzaklaştırılabileceğini göstermektedir. Literatür karşılaştırıldığında, Langmuir adsorpsiyon izotermine göre Q_m (mg/g) değeri, HDTMA-Kula volkanitinin U(VI) adsorpsiyonu için iyi bir adsorpsiyon malzemesi olduğu görülmektedir (Tablo 8).

Tablo 8. Farklı adsorbanların U(VI) için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (Q_m (mg/g))

Adsorbent	Q_m (mg/g)	Ref.
Hematite	3,36	Shuibo ve ark., 2009
Magnetite particles	158	El-Magied ve Mahmoud, 2016
Olive stones activated with ZnCl_2	57,8	Kütahyalı ve Eral, 2010
Nanoporous silica	153	Lee ve ark., 2010
Tea waste	29,41	Li ve ark., 2015
Anionic resin Dowex A	79	Ladeira ve Gonçaves, 2007
HDTMA-Kula Volcaniti	188.7	This Study

Ayrıca; termodinamik parametreler incelendiğinde uranyumun HDTMA-volkanit üzerine adsorpsiyonu için, adsorpsiyon entalpisi (ΔH) 3,5 kJ/mol, serbest enerji değişimi (ΔG) -18,07 kJ/mol; -19,22kJ/mol; -21,17 kJ/mol ve entropi değişimi (ΔS) 0,07 kJ/Kmol olarak hesaplanmıştır. Pozitif değerde ki ΔH adsorpsiyonların endotermik olduğunu göstermektedir. Optimum koşullarda serbest enerji değişimi artan sıcaklık etkisi ile ΔG 'nin daha küçük değerlere ulaşması, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden istemli yürüdüğünü açıklamaktadır. Bütün bu verilerin ışığında HDTMA-volkanitine uranyum adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleşmektedir. Bu verilere göre, HDTMA-volkanitine U(VI) adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleşmektedir.

4. Sonuç ve Öneriler:

Sonuç olarak; nükleer endüstrinin gelişmesi sonucunda ortaya çıkabilecek radyonüklid kirliliğinin giderilmesi zor ve masraflı olduğu kadar yaşamsal önem taşımaktadır. Nükleer endüstriler ile uranyum ve toryum madenciliği gibi kaynaklanan radyoaktif elementlerin ayrılması ve arıtılması konularında teknolojik açıdan uygulanabilir ekonomik metotlara ve gelişmiş tesislere ihtiyaç duyulmaktadır (Veglio and Beolchini, 1997; Volesky, 1990; Gök, 2010). Bu çalışmada organik katyonla modifiye edilen doğal adsorban Kula volkanitinin iyi derecede bir uranyum uzaklaştırıcısı olarak kullanılabileceği görülmüştür. Çalışmamızda kullanılan adsorban, yerli kaynak, temini kolay ve büyük miktarlarda bulunan Kula volkanitleri ekolojik açıdan zararsız olan organik katyonla modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesinin artırılması, atık olarak giderilmesi büyük maliyetlerle gerçekleşen radyonüklidlerin

uzaklaştırılmasında uygula-nabilir bir metot olarak birçok avantaj sağlayabilecektir. Organik katyonlarla modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesi geliştirilen Kula volkaniti ile çevreden tehlikeli metal iyon atıklarının uzaklaştırılması, hem ülke ekonomisi açısından hem de bu tür atıkların çevreye verebileceği sorunlar ve tehlikelerin giderilmesi bakımından önem taşıyacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma 10 NBE 001 numaralı Ege Üniversitesi BAP Lisansüstü Tez projesi kapsamında desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., Escalera, L.A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76, 965–977.
- Cao, J., Wu, Y., Jin, Y., Yilihan, P., Huang, W. (2014). Response surface methodology approach for optimization of the removal of chromium (VI) by NH₂-MCM -41. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45, 860–868.
- Choudri, B.S., Charabi, Y. Mahad, B., Mushtaque, A. (2017). *Water Environment Research, Literature Review*, 16, 1487-1502.
- El-Magied, A., Mahmoud, O. (2016). Sorption of uranium ions from their aqueous solution by resins containing nanomagnetite particles. *J. Eng.* 2016, 1–11.
- Gök, C. (2010). Uranyum ve Toryumun adsorpsiyonu için Aljinat biyopolimerlerinin hazırlanması ve çeşitli uygulama alanlarının incelenmesi. Ege Üniversitesi Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- He, H., Frost, R.L., Bostrom, T., Yuan, P., Düong, L., Yang, D., Xi, Y., Klopogge, J. T. (2006). Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading. *Appl. Clay Sci.*, 31, 262–271.
- Helvacı, C. and Erkül F. (2001). Volcaniclastic rocks. Formation, general characteristics and classification”, DEÜ, Engineering Faculty Publications, No: 285, Izmir (in Turkey), 93-98.
- Kütahyalı, C., Eral, M. (2010). Sorption studies of uranium and thorium on activated carbon prepared from olive stones: kinetic and thermodynamic aspects. *J. Nucl. Mater.* 396- 2, 251–256.
- Ladeira, A.C.Q, Gonçalves,C.R. (2007). Influence of anionic species on uranium separation from acid mine water using strong base resins. *J. Hazard. Mater.* 148 (3), 499–504.
- Lee, H.I., Kim, J.H., Kim, M., Kim, S., Park, J.N., Hwang, J.S., Yeon, J.W., Jung, Y. (2010). Application of ordered nanoporous silica for removal of uranium ions from aqueous solutions. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 -1, 217–221.
- Li, X., Li, F., Jin, Y., Jiang, C. (2015). The uptake of uranium by tea wastes investigated by batch, spectroscopic and modeling techniques. *J. Mol. Liq.* 209, 413–418.
- Liu, Y., Liu, Y., Cao, X., Hua, R., Wang, Y., Pang, C., Hua, M., Li, X. (2011). Biosorption studies of uranium (VI) on cross-linked chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic aspects. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 290(2), 231-239, 2011.
- Majdan, M., Pikus, S., Gajowiak, A., Gladysz-Plaska, A., Krzyzanowska, H., Zuk, J., Bujacka, M. (2010). Characterization of uranium(VI) sorption by organobentonite. *Appl. Surf. Sci.* 256-17, 5416-5421.

- Myers, R.H., Montgomery, D.C. (2001). *Response Surface Methodology*. 2nd ed., Wiley, New York.
- Oyanedel-Craver, V.A., Smith, J.A. (2006). Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organobentonites. *J. Hazard. Mat.* 137, 1102–1114.
- Piron, E. and Domard, A., (1997). Interaction between chitosan and uranyl ions Part 1. Role of physicochemical parameters. *International Journal of Biological Macromolecules*, 21, 327-335.
- Qadeer, R. and Saleem, M. (1997). Adsorption UO_2^{2+} ions on activated charcoal: pH effect. *Adsorption Sci. and Technol*, 15 (5), 373-376.
- Ryu, C.H., Yeo, S.D. (2010). Vapor phase adsorption of trichloroethane using organically modified montmorillonite. *J. Ind. Eng. Chem.* 377, 441-449.
- Sharma, S., Malik, A., Satya, S. (2009). Application of response surface methodology (RSM) for optimization of nutrient supplementation for Cr(VI) removal by aspergillus lentulus AML05”, *J.Hazard.Mater.* 164, 1198–1204, 2009.
- Shen, Y.H. (2004). Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 232, 143–149.
- Shuibo, X., Chun, Z., Xinghuo, Z., Jing, Y., Xiaojian, Z., Jingsong, W. (2009). Removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite. *J. Environ. Radioact.* 100 (2), 162–166.
- Sprynskyy, M., Kovalchuk, I., Buszewski, B. (2010). The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution. *J. Hazard. Mat.* 181, 700–707.
- Upton, R.T., Burns, S.E. (2006). Sorption of nitroaromatic compounds to synthesized organoclays. *J. Colloid Interface Sci*, 297, 70–76.
- Veglio, F. and Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.
- Volesky, B. (1990). *Biosorption of heavy metals*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.