



Araştırma Makalesi - Research Article

Uranyum(VI) İyonlarının Kula Volkaniti Üzerine Adsorpsiyonu

Adsorption of Uranium(VI) Ions on the Kula Volcanite

Ramazan Donat^{1*}

Geliş / Received: 11/03/2023

Revize / Revised: 19/07/2023

Kabul / Accepted: 19/07/2023

ÖZ

Bu çalışmada, hem ekonomik hem de doğal olarak temin edilen doğal Kula volkanit adsorbantı üzerine sulu çözeltilerden U(VI) metal iyonlarının adsorplanma kabiliyeti karakterize edilmiştir. U(VI) iyonlarının doğal Kula volkanit üzerine adsorpsiyonunu etkileyen parametrelerden pH, adsorbant madde miktarı, uranyum iyonlarının konsantrasyonu, sıcaklık ve temas sürenin etkisi incelenmiştir. U(VI) iyonunun doğal Kula volkanit üzerine adsorpsiyonunun deneysel sonuçları Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uygulanarak, değerlendirilmiş ve elde edilen verilere göre U(VI) iyonunun adsorpsiyonu en iyi Langmuir ve D-R izotermine uygunluk göstermiştir. Çalışmada beş farklı (298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15 K) sıcaklıkta bir dizi deneyler yapılarak, uranyum iyonu için ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik parametreleri hesaplanmış ve adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre sulu çözeltilerden U(VI) iyonlarının gideriminde doğal Kula volkanitin adsorplama kabiliyetinin oldukça yüksek olduğu söylenebilir.

Anahtar Kelimeler- Adsorpsiyon, Uranyum, Kula Volkanit, İzoterm

ABSTRACT

In this study, the ability to adsorb U(VI) metal ions from aqueous solutions on the natural Kula volcanic adsorbent, which is both economically and naturally supplied, was characterized. The effects of pH, amount of adsorbent material, concentration of uranium ions, temperature, and contact time, which are among the parameters affecting the adsorption of U(VI) ions on the natural Kula volcanite, were investigated. According to the experimental results of the adsorption of U(VI) ions on natural Kula volcanite, Langmuir, Freundlich, and D-R isotherm models were evaluated, and according to the obtained data, the adsorption of U(VI) ions showed the best compatibility with Langmuir and D-R isotherms. In the study, a series of experiments were carried out at five different (298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15 K) temperatures, and thermodynamic parameters, such as ΔG° , ΔH° , and ΔS° for the uranium ion were calculated, and it was determined that the adsorption was spontaneous and endothermic. According to the results obtained from this study, it can be said that the adsorption ability of natural Kula volcanite in removing U(VI) ions from aqueous solutions is quite high.

Keywords- Adsorption, Uranium, Kula Volcanite, Isotherm

^{1*}Sorumlu yazar iletişimi: rdonat@pau.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5701-5030>)
Pamukkale Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Denizli, Türkiye

I. GİRİŞ

Günümüzde nüfusun hızlı artışı ve sanayileşmenin gelişmesi sonucu beraberinde çevre kirliliğini, dolaylı olarak yer altı ve yer üstü su kaynaklarımızın yanında toprak kirliliğini de beraberinde getirmektedir. En önemli kirlilik unsurlarından biri de içme ve kullanım sularındaki ağır metaller olup, toksik etkisi yönüyle bu metaller insan sağlığı için büyük tehlike oluşturmaktadır. Ağır metal kirliliği, madencilik ve metalurji sanayisinin sebep olduğu en önemli kaynaklarından biridir. Sulardaki ağır metaller besin zinciri yoluyla bitkilere, hayvanlara ve insanlara geçerek, bünyede birikme ve depolanmaya sebep olmaktadır. Hg, Cu, Cd, Pb, Zn, Ni ve Co elementleri en toksik ağır metaller sınıfında yer almaktadır. Ağır metallerim toksikliği metalin bileşik ya da iyon halinde olmasına göre değiştiği gibi organizmaların ağır metalleri adsorbe etme derecesine göre de değişmektedir [1].

Endüstriyel bölgelerde yeraltı ve yerüstü su kaynaklarının ağır metal iyonlarından kaynaklanan kirlilik, bilinen en önemli çevre sorunlarından birisidir. Uranyum madenciliğinden kaynaklanan çevreye yönelik tehditler, yalnızca uranyum serisi radyonüklidlerin radyoaktif emisyonlarından değil, aynı zamanda uranyumun kimyasal toksisitesinden de kaynaklanmaktadır [2].

Toksik ve radyoaktif bir metal olan uranyum, çevrede nispeten geniş bir alana yayılmıştır. Doğal olarak oluşan bir element olan uranyum tüm kayalarda, toprak ve sularda düşük miktarlarda bulunmaktadır [3]. Bir kaynak olarak başlayıp ve nihai bir atık bileşeni olarak sona erdiği nükleer yakıt döngüsünde temel öneme sahip temsili bir aktinit elementidir. Uranyum elementi oldukça hareketli olup, uranil iyonları şeklinde göç ederek, yüzey koşullarında çeşitli çözünür uranil komplekslerine dönüşebilmektedir. Bu nedenle çevre ve insan sağlığı için tehlikeli bir etkiye sahiptir.

Adsorpsiyon, bir katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimidir. Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, adsorban yüzeyindeki atom veya moleküllerin çekim kuvveti nedeniyle adsorban yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır. Bir adsorban kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemleri, atık sulardaki ağır metal iyonlarını gidermek için sıklıkla kullanılan basit ve pahalı olmayan bir uygulamadır. Adsorpsiyon tekniği, endüstride kullanılan en etkili saflaştırma yöntemlerinden birisidir [4,5].

Sulu çözeltilerden kirleticilerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon yöntemleri büyük ilgi görmektedir. Adsorban dikkatli bir şekilde seçilir ve koşullar uygun şekilde ayarlanırsa, adsorpsiyona dayalı proseslerin konvansiyonel çöktürme yöntemlerinden çok daha düşük seviyelerde ve geniş bir pH aralığında kirleticileri uzaklaştırabildiği uzun zamandır bilinmektedir [6]. Adsorpsiyon yöntemlerinin uygulanabilirliği büyük ölçüde adsorplayıcı malzemelerin doğasına bağlıdır. Çeşitli tipte doğal adsorbanların sulu çözeltilerden ağır metalleri adsorbe etme kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir [7-10].

Gerek ağır metallerin gerekse boyar maddelerin gideriminde en yaygın olarak kullanılan adsorbanlardan birisi menşesi farklı materyallerden elde edilen aktif karbonlardır. Ekonomik olarak aktif karbonların maliyetinin yüksekliği nedeniyle adsorpsiyon işlemlerinde kullanımı azalmaktadır. Son zamanlarda araştırmacılar aktif karbona alternatif olabilecek, daha düşük maliyetli doğal adsorban maddeler üzerine çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır [11].

Volkanik tüfler birbirine kanallarla bağlı çok sayıda gözenekler içermesi, farklı katyonlarla dolu içyapılarının olması, sorpsiyon özelliklerini ortaya çıkarmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle volkanik tüfler, atık suların arıtımı için birçok ağır metal, toksik katyon [12-20] ve radyonüklitler [21-23] için iyi bir seçiciliğe sahip alternatif bir malzeme olarak görülmektedir.

Bu çalışmada, Türkiye'nin batısında yer alan Manisa ilinin Kula ilçesi sınırlarından elde edilen doğal Kula volkanite U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu kesikli teknik uygulanarak incelenmiştir. Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden pH, temas süresi, uranyum konsantrasyonu ve sıcaklık vb. parametrelerin U(VI) iyonlarının adsorpsiyon performansını üzerindeki bağlı önemi incelenmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) denklemlerine göre analiz edilip, termodinamik parametreler (ΔH , ΔS ve ΔG) hesaplanmıştır.

II. MATERYAL VE METOT

A. Materyaller

Deneylerde kullanılan $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Tri oktil fosfin oksit (TOPO), Dibenzoil metan (DBM), HNO_3 ve Na_2CO_3 kimyasalları analitik saflıkta olup, Merck firmasından ve adsorban olarak kullanılan Kula volkaniti ise Manisa ilinin Kula bölgesinden temin edilmiştir.

B. Kula Volkanit Numunesinin Hazırlanması

Manisa bölgesinden elde edilen doğal Kula volkanit numunesi, ilk önce saf su ile birkaç kez yıkayıp, süzgeç kağıdından süzölmüş ve daha sonra $100 \pm 5^\circ C$ 'de dört saat Nüve marka etüvde kurutulmuştur. Kurutulan

Kula volkanit Frirsch pulverisette 2 marka havanlı öğütücüde öğütülerek 120 mesh Reitsch marka elekten geçirilmiştir. Deneysel işlemlerde kullanılmak üzere Kula volkanit, tekrar kurutma işleminden geçirilmiş ve nem almaması için hava sızdırmaz plastik kaplarda muhafaza edilmiştir.

C. Kula Volkanitin karakterizasyonu ve kimyasal bileşimi

Doğal Kula Volkanitin kimyasal analizi yaş metot ve XRF (X-ışını floresans spektrofotometre) ile yapılmıştır. Silikat içeren maddeler için analitik yöntemlerinden biri olan eritiş yöntemi uygulanmıştır. Çözünmeden kalan SiO₂ gravimetrik olarak, diğer bileşenler (Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO ve MgO) ise titrimetrik olarak tayin edilmiştir [24]. Perkin Elmer marka Spectrum BX model ile Kula volkanit adsorbanın FT-IR (4000-400 cm⁻¹) spektrumu belirlenmiştir.

Deneysel Çalışma

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, Merck firmasından temin edilmiştir. UO₂(CH₃COO)₂.2H₂O tuzundan 1000 mg L⁻¹'lik stok çözeltileri hazırlanmış ve bu stok çözeltilerinin seyreltilmesiyle hazırlanan farklı derişimlerdeki çözeltiler kullanılmıştır. Elde edilen seyreltik çözeltilerin pH'nı ayarlamak için 0.10 M HNO₃ ve Na₂CO₃ çözeltileri kullanılmış ve Hanna Instrument 8521 Model pH metre cihazı ile çözeltilerin pH değerleri ölçülmüştür. Adsorpsiyon çalışmalarında kesikli süreç kullanılmış, Kula volkanit adsorbanı üzerine sulu çözeltiden U(VI) adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. 0.10 g doğal Kula volkanit örnekleri ve 10 mL U(VI) çözeltileri ile 15 mL'lik tüplerde gerçekleştirilmiştir. Takip eden sürenin sonunda çalkalayıcıdan çıkarılan tüplerin içindeki Kula volkanit adsorbanının çökeltilmesi için santrifüj cihazında 3000 rpm devirde ve 5 dakika santrifüjlenip, üst kısımdaki çözelti fazı alınmıştır. Adsorpsiyon denemeleri sonrası çözeltide kalan U(VI) iyonlarının miktarları TOPO/DBM metodu kullanılarak, 400 nm'deki absorbans değerleri Uv-vis spektrofotometre (PerkinElmer Lambda 25) ile belirlenmiştir [25].

Hesaplamalar ve Bağıntılar

Doğal Kula volkanit üzerine adsorplanan uranyum iyonlarının yüzde adsorpsiyon ve dağılım katsayılarını hesaplamak için aşağıda verilen bağıntılar kullanılmıştır.

$$\% Ads. = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_s} \frac{V}{m} \quad (2)$$

Yukarıdaki bağıntılarda kullanılan simgeler, uranyum iyonlarının adsorpsiyon öncesi derişimi C_i (mgL⁻¹), uranyum iyonlarının adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan derişimi C_e (mgL⁻¹), sıvı fazın hacmi V (mL) ve kullanılan adsorbanın ağırlığı m (g) olarak kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri kullanılmıştır. Bu modellerdeki sabit değerler aşağıda verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır [26-29].

Langmuir izoterm denklemi:

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

Bu bağıntının lineer şekli:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{mak} b} + \frac{C_e}{q_{mak}} \quad (4)$$

Bağıntıda kullanılan simgeler çözelti içindeki metal iyonlarının denge derişimi C_e , adsorban üzerine adsorplanmış metal iyonlarının miktarı q_e , adsorpsiyon kapasitesi ve enerjisi sırasıyla q_{mak} ve b olup, q_{mak} , adsorbanın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini ifade eder.

Freundlich izoterm denklemi

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Freundlich bağıntısında q_e , adsorban üzerinde metal iyonlarının yüzey aktivitesini, K_f ve n olarak kullanılan simgeler ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğunu ifade eden Freundlich sabitleridir.

D-R izoterm denklemi

$$\ln C_{ads} = \ln X_m - \beta \varepsilon^2 \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

Yukarıda verilen X_m , maksimum adsorpsiyon kapasitesini, β , adsorpsiyon enerjisine ilişkin aktivite katsayısını ε , Polanyi potansiyelini, R : evrensel gaz sabitini ve T ise mutlak sıcaklığı ifade etmektedir.

Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan bağıntılar eşitlik (8)-(10)'da verilmiştir [30-32].

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

Yukarıdaki bağıntılardaki K_d dağılım katsayısını, ΔH^o entalpiyi, ΔS^o entropiyi, K mutlak sıcaklığı ve R ise gaz sabitini ifade etmektedir. Diğer bağıntıdaki ΔG ise Gibbs serbest enerjidir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneylerde adsorban olarak kullanılan doğal Kula volkanitin kimyasal analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

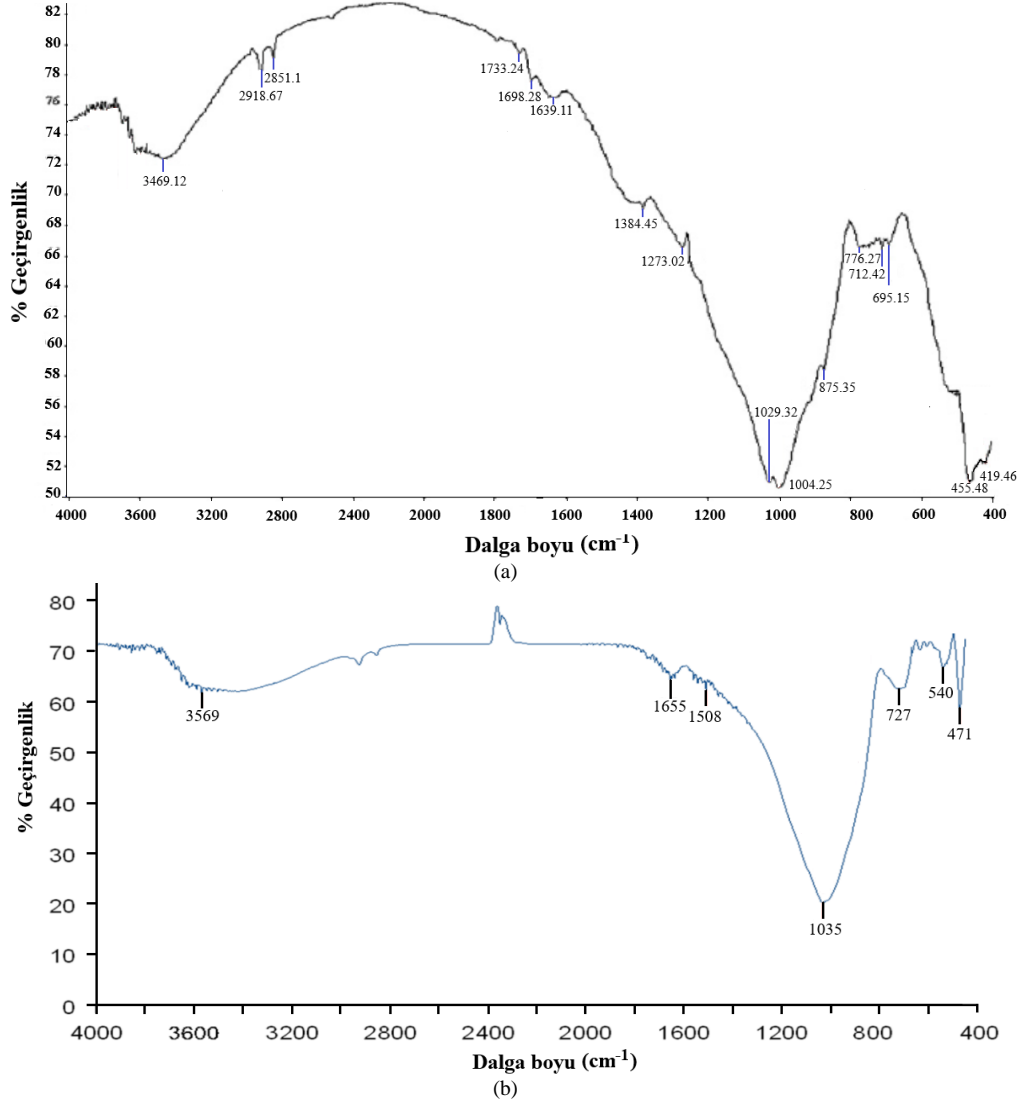
Tablo 1. Doğal Kula volkanitin kimyasal bileşimi

Bileşen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Toplam
% Bileşim	49.21	18.41	7.98	7.93	5.55	4.62	3.35	1.63	0.69	0.12	99.49

Tablo 1'de verilen doğal Kula volkanitin yüzde bileşenleri hem yaş metoda göre hem de XRF'de bulunan değerlerin ortalaması olarak verilmiştir. Kula volkanit bileşiminde yer alan metal oksitler incelendiğinde içeriğinde ana bileşenin silika (SiO₂) ve alümina (Al₂O₃) olduğu ve diğer bileşenlerin ise daha düşük miktarlarda olduğu için yapı içinde safsızlıklar olarak bulunduğu anlaşılmaktadır. Bileşenlerden sodyum ve potasyum metalinin kalsiyuma oranı yaklaşık 1.0 olarak hesaplanmıştır.

Kil türü minerallerinin yapısal özelliklerini belirlemek için sıklıkla kullanılan yöntemlerden birisi de FT-IR spektroskopisidir. Kil mineralleri, O-H ve Si-O gruplarına bağlı bantların incelenmesi yoluyla FT-IR spektrumları ile ayırt edilebilmektedir. Kil mineralleri için 3800-3400 cm⁻¹ olan O-H gerilme bölgesinde çok sayıda bant gözlenir. Tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasındaki hidroksil grupları, 3620 cm⁻¹'e yakın bir bantla sonuçlanmaktadır. Killerin oktahedral yapısındaki diğer üç O-H grubu, bir sonraki katmandaki Si-O-Si bağlarının oksijenleri ile zayıf hidrojen bağları oluşturur ve bu bağlar 3669 ve 3653 cm⁻¹'de gerilme bantları arasında gözlenir. Killerin oktahedral bölgelerinde Mg(II) veya Fe(II) gibi iki değerlikli atomlar yer aldığından O-H gerilme bölgesinde genellikle tek bir bant şeklinde gözlenir [33,34].

Adsorban olarak kullanılan Kula volkanitin FT-IR Spektrumunda gözlenen pikler Şekil 1'de verilmiştir. Kula volkanit adsorbanının FT-IR spektrumu incelendiğinde, 450-1100 cm⁻¹ bölgesinde gözlemlenen Si-O eğilme ve gerilme titreşim piklerine aittir. 3800-3200 ve 1700-1600 cm⁻¹ bölgelerinde O-H gerilme titreşiminden dolayı geniş bir absorpsiyon bandı gözlenmektedir. Yaklaşık 880-800 cm⁻¹'de CO₃²⁻'nin karakteristik FT-IR spektrumu, volkanitlerin spektrumunda görülebilir [34,35]. Adsorpsiyon sonrası, 1035 cm⁻¹'deki Si-O pikinin genişlemiş olması, Kula volkanit yüzeyine uranyumun tutunduğunu göstermektedir [36]. Ayrıca 400 ve 600 cm⁻¹ arasındaki FT-IR spektrumları metal oksijen bağının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 540 cm⁻¹'de U-O titreşiminden gözlenen pik uranyumun varlığını göstermektedir.



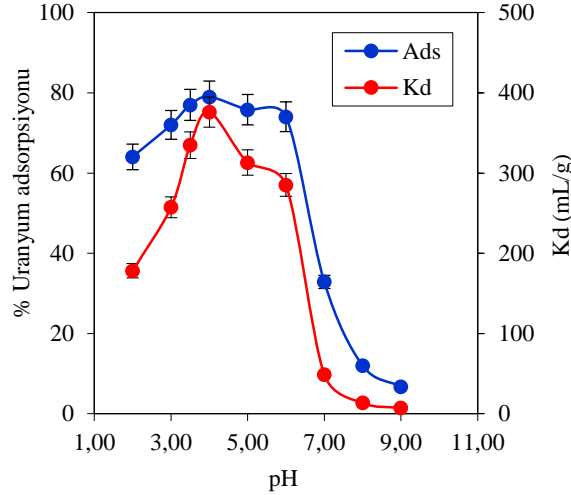
Şekil 1. Uranyum adsorpsiyonu öncesi (a) ve sonrası (b) doğal Kula volkanitin FT-IR spektrumu.

A. pH'in etkisi

Adsorban üzerine çözelti ortamından metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında en önemli parametrelerden birisi de pH'in etkisidir. Metal iyonlarının adsorpsiyonunda çözelti ortamının pH'a olan bağıllığı kompleks bir olay olup, adsorban üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkilemektedir [37,38].

Doğal Kula volkanit adsorbanı üzerine U(VI) iyonlarının çözelti pH'nın adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkisini belirlemek için, pH: 2-9 aralıklarında ayrı ayrı olacak şekilde 100 mg L⁻¹'lik U(VI) çözeltileri hazırlanmıştır. pH'sı 2-9 aralıklarında olan 100 mg L⁻¹ 10 mL U(VI) çözeltileri 0.10 g Kula volkanit adsorbanı üzerine konularak, 25°C sıcaklık ve 24 saat karıştırma süresi ile temas ettirilmiş sonrasında ise çözelti ortamında adsorplanmadan kalan U(VI) iyonları spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Değişen pH aralıklarında Kula Volkanit adsorbanı tarafından adsorplanan U(VI) iyonlarının adsorpsiyon yüzdesi ve dağılım katsayıları Şekil 2'de verilmiştir.

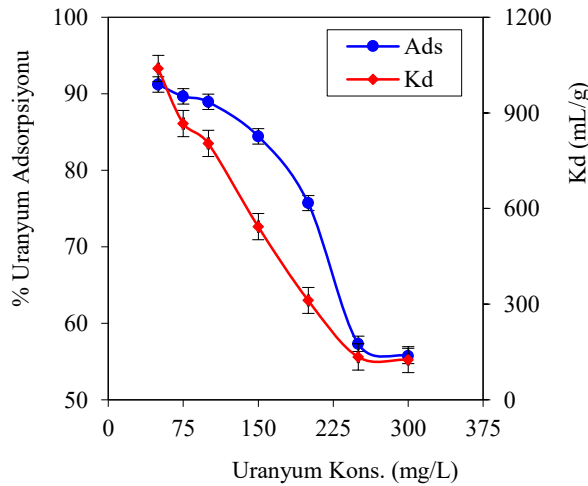
Şekil 2'den uranyum iyonlarının çözelti pH 3.5'da en yüksek verimle Kula volkanit adsorbanı üzerine adsorplandığı görülmektedir. pH 3.5'dan daha yüksek pH'larda ise uranyum iyonlarının adsorpsiyonunda azalmanın söz konusu olduğu, bu durumda (UO₂CO₃)⁰ stabil komplekslerin oluşumundan kaynaklanabileceği söylenebilir [38,39]. Uranil adsorpsiyonunun pH 1 ile 4 arasında yükselen eğrisi, pK_a değeri yaklaşık 3.5 olan birinci asidik türün protonu giderilmiş formunun etkileşimine bağlanır. pH 6 değerinin altındaki uranil adsorpsiyonu, negatif yüklü adsorban yüzeyi ile pozitif yüklü uranil iyonları arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak gerçekleşir [40].



Şekil 2. Doğal Kula volkanit adsorbantı üzerine U(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda çözelti pH'ının etkisi (Uranyum Kons.: 100 mgL⁻¹, V: 10 mL, m: 0.10 g, T: 25°C, t: 24 saat)

B. Uranyum konsantrasyonunun etkisi

Uygun pH değerinin belirlenmesinden sonra 0.10 g doğal Kula volkanit adsorbantı üzerine ayrı ayrı 50, 75, 100, 150, 200, 250 ve 300 mg L⁻¹'lik uranyum çözeltileri ile çalışma yapılmıştır. Diğer parametreler (çözelti pH'sı 3.50 sıcaklık 25°C, çalkalama süresi 24 saat) ise sabit tutulmuştur. Bu konsantrasyonlarda doğal Kula volkanit adsorbantı tarafından alınan uranyum miktarları ve hesaplanan K_d değerleri Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. U(VI) iyonlarının Kula Volkanit adsorbantı üzerine adsorpsiyonunda çözelti konsantrasyonunun zamanla değişimi (m: 0.10 g, V:10 mL, T: 25°C, pH: 3.50, t: 24 saat)

Adsorbant madde miktarları 0.10 g sabit tutulup kullanılan U(VI) konsantrasyonları arttırılıp numune miktarları 10 mL alındığında tüm adsorbant maddelerin adsorpsiyon veriminde 300 mg L⁻¹'ye kadar bir azalmanın olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni düşük konsantrasyonlarda adsorbant yüzeyindeki aktif noktaların tamamının uranyum molekülleri tarafından adsorplanmış olması ve artan adsorbant konsantrasyonları ile adsorbant yüzeyindeki boş aktif mevkilerin kalmamış olmasıdır.

Şekil 2'de görüldüğü gibi, 50 mg L⁻¹ uranyum konsantrasyonunda doğal Kula volkanit adsorbantı için en yüksek adsorpsiyon verimi %91.22 ve uranyumun dağılım katsayısı 1038.95 mL g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

C. İzotermeler

Adsorpsiyon izotermi, katı yüzey üzerinde adsorbe edilen çözünen maddelerin konsantrasyonu ile sabit bir sıcaklıkta adsorpsiyon miktarı arasındaki denge durumunu tanımlamak için kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon, çözümlerde kalan çözünen konsantrasyonu, yüzeyde tutunan çözünen konsantrasyonu ile dinamik bir dengeye ulaşınca kadar devam eder. Bu denge durumunda, çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirgin bir dağılım söz konusudur. Bu dağılım oranı, adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür.

Adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşim, Freundlich adsorpsiyon izotermi, Langmuir adsorpsiyon izotermi ve D-R izotermi dahil olmak üzere çeşitli adsorpsiyon izotermi ile tanımlanabilir. Bu üç adsorpsiyon izotermi, katı-sıvı fazda adsorpsiyon için yaygın olarak kullanılan izoterm türleridir [41].

25°C'de 50 ila 300 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki U(VI) iyonları için elde edilen denge verileri ile oluşturulan Langmuir, Freundlich ve D-R izotermlerinin grafikleri çizilerek, Langmuir, Freundlich ve D-R arasındaki adsorpsiyon izotermilerinin doğrusallığı ile R² ile temsil edilen eğrinin doğrusallığı karşılaştırılmış ve sırasıyla 0.9932, 0.9831 ve 0.9630 olarak bulunmuştur. Bu verilerden Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi için deneysel veriler ile matematiksel model denklemi arasında iyi bir korelasyon olduğunu göstermektedir. Kula volkanit adsorbantı tarafından U(VI) iyonunun adsorpsiyonu elde edilen veriler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Doğal Kula volkanit adsorbantı üzerine U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich, Langmuir ve D-R izotermilerinin parametreleri.

Langmuir			Freundlich			D-R			
q_{mak} (mg g ⁻¹)	b (L g ⁻¹)	R^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	R^2	X_m (mg g ⁻¹)	β (mol ² J ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	R^2
18.69	0.075	0.9932	3.51	2.92	0.9831	5.20	-2.95x10 ⁻⁹	13.02	0.9930

Doğal Kula Volkanit adsorbantı üzerine U(VI) iyonlarının adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich ve D-R izotermilerinin R² değerlerinin bire yakın olduğu ve elde edilen verilere göre adsorpsiyon izotermi Langmuir ve D-R modeliyle uyumlu olduğu, Freundlich izoterm modelinin de Langmuir ve D-R izoterm modelini desteklediği görülmektedir. Her üç adsorpsiyon izotermi göre U(VI) iyonlarını için adsorplama kapasiteleri sırasıyla 18.69, 3.51 ve 5.20 mg g⁻¹'dir. Sabriye Yusan ve diğ. (2010) Tendürek volkanit tuf üzerine uranyum adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğunu ve uranyumun adsorplama kapasitesini 2.97 mg g⁻¹ olarak bulmuşlardır [42].

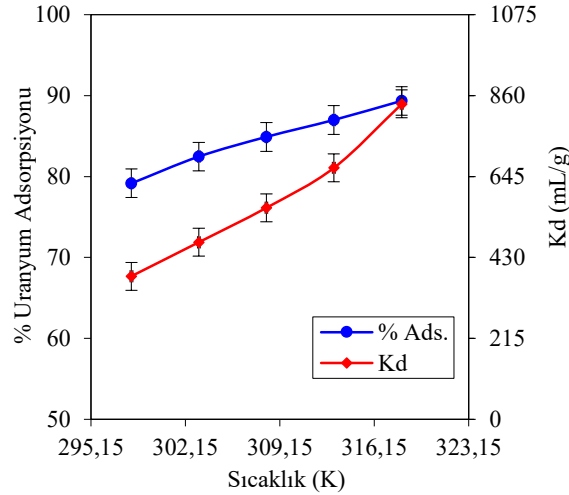
Freundlich izoterm modeli adsorpsiyon olaylarının heterojen yüzeylerde ve çok tabakalı meydana geldiğini açıklamaktadır. Eşitlik (5)'e göre Freundlich sabitleri olan K_f ve $1/n$ eğrinin kesim noktası ve eğiminden hesaplanmış olup, her iki metal iyonunun $1/n$ katsayısının 1'den küçük olarak bulunmuştur. $1/n$ katsayısının bir değerinden küçük olması (0.5456) elde edilen verilerden Freundlich izotermine uyduğunu göstermektedir.

D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorplama enerjisi, metal iyonlarının adsorplanmasının fiziksel veya kimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır. Deneysel çalışmalarda elde edilen verilerden eşitlik (6) ve (7) kullanılarak, ε^2 'ye karşılık $\ln C_{ads}$ grafiği çizilmiş, β ve X_m değerleri bulunmuştur. Bu izoterminden β sabiti kullanılarak, adsorpsiyon enerjisi $E = 1/\sqrt{-2\beta}$ formülünden 13.02 kJ mol⁻¹ olarak bulunmuştur. D-R izotermi, adsorpsiyon olayının (E) ortalama serbest enerjisini tahmin etmek için kullanılmaktadır. E değeri 1.00 ile 16.00 kJ mol⁻¹ arasında ise adsorpsiyon fiziksel, 16.00 kJ mol⁻¹ üzerinde ise kimyasal adsorpsiyondur. Adsorpsiyon enerjisi E 'nin, U(VI) iyonları için 16.00 kJ mol⁻¹'den küçük çıkması, doğal Kula Volkanit adsorbantı üzerine U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu fiziksel etkileşimler mekanizması üzerinden yürüdüğünü göstermektedir [43].

D. Sıcaklığın Etkisi

U(VI) iyonlarının doğal Kula volkanit adsorbantı tarafından adsorpsiyonuna ilişkin ortam sıcaklığının etkisini incelemek için, 0.10 g doğal volkanit 298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15 K'lik sıcaklıklarda 24 saat süre boyunca termostatlı su banyosunda çalkalanmıştır. Elde edilen verilere göre sonuçlar Şekil 3'de verilmiştir.

Şekil 4'den de görüldüğü gibi, doğal volkanit adsorbantının uranyumun 298.15 K'de adsorpsiyon verimi %79.16 dağılım katsayısı 379.95 iken, sıcaklığın 318.15 K'ne artırılması ile uranyum adsorpsiyon verimi %89.34'e, dağılım katsayısı ise 838.05'e yükselmektedir. Doğal volkanit adsorbantı için, adsorpsiyon mekanizmasının endotermik karakterli olduğu, yani sıcaklığın artması ile adsorpsiyon veriminin yükseldiği gözlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon veriminin yükselmesi, adsorbant ile adsorbat arasında temas süresinin uzun olması, sıcaklık artışının da adsorbant yüzeyinde yeni gözeneklerin üretilmesini ve ek mikroskobik boşlukların oluşmasını sağlamıştır. Alzboon ve Al-Harashsh (2019) zeolitik tuf üzerine uranyumun adsorpsiyonu çalışmasında benzer sonuçları elde etmişlerdir [44].



Şekil 4. Doğal Kula volkanit üzerine adsorpsiyonunda uranyum iyonlarının konsantrasyonun sıcaklıkla değişimi (Kons. 100 mg L⁻¹, V: 10 mL, m: 0.10 g, t: 24 saat, pH: 3.50).

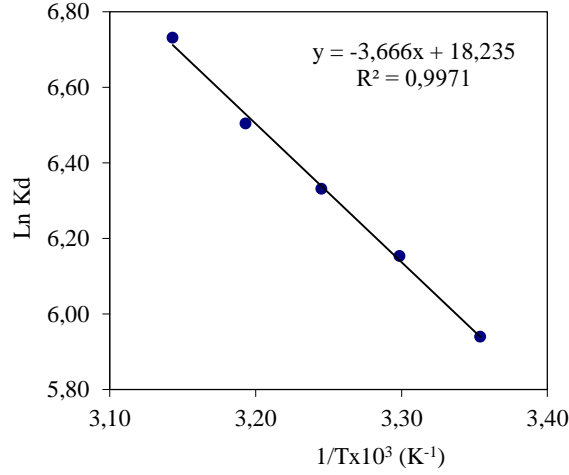
E. Termodinamik Parametreler

Doğal Kula Volkanit adsorbanı ile U(VI) adsorpsiyonunun sıcaklığa bağımlılığını değerlendirmek için, serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametrelerdeki değişimler için Eşitlik (8) ve (9) kullanılarak hesaplanmıştır.

Termodinamik parametreler, Şekil 5'de $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin eğim (ΔH°) ve kayma (ΔS°) değerlerinden hesaplanmıştır. Hesaplanan ΔH , ΔS ve ΔG değerleri Tablo 3'de verilmiştir. U(VI) iyonları için ΔH° değeri 30.48 kJ mol⁻¹'e eşittir. Standart entalpi değeri 2.10-20.90 kJ mol⁻¹ arasında ise fiziksel adsorpsiyon, 20.9-418.4 kJ mol⁻¹ aralığında ise kimyasal adsorpsiyon meydana gelmektedir [43]. Hesaplanan değere göre 298.15-318.15 K arasındaki sıcaklıklarda doğal Kula volkanit adsorbanında U(VI) iyonlarının adsorpsiyon doğasının endotermik karakterli olduğu görülmektedir. ΔS° değeri U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için 0.152 kJ mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Entropi değerinin pozitif olması adsorpsiyon süreci sırasında katı/çözelti ara yüzeyindeki gelişmiş tutunmanın arttığını gösterir [45]. Gibbs serbest enerji değerleri Eşitlik (9)'dan hesaplanmıştır. Serbest enerji değişimi artan sıcaklık etkisi ile ΔG° 'nin daha küçük değerlere ulaşması, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden istemli olarak yürüdüğünü açıklamaktadır. Bütün bu verilerin ışığında Doğal Kula volkanitine uranyum adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleşmektedir. Ayrıca ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyon doğasının termodinamik olarak uygulanabilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 3. Uranyumun doğal Kula volkanit üzerine adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.

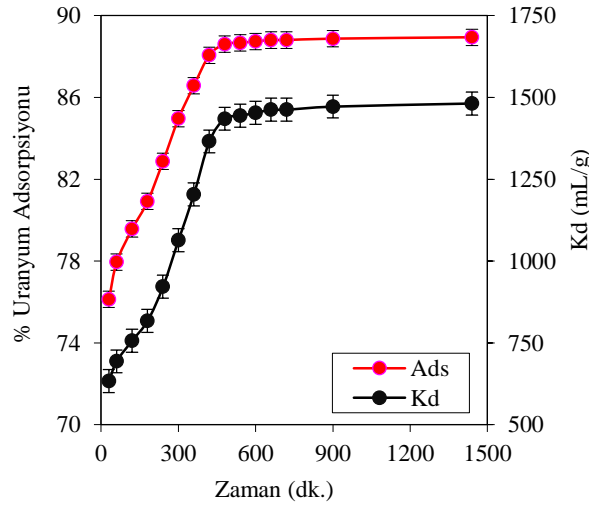
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)				
		298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K
30.48	0.152	-14.84	-15.60	-16.36	-17.12	-17.88



Şekil 5. Uranyumun doğal Kula volkanit üzerine adsorpsiyonu için 1/T'ye karşı ln K_d grafiği.

F. Çalkalama Süresinin Etkisi

Doğal Kula volkanit adsorban maddelerin madde miktarları 0.10 g ve U(VI) iyonlarının konsantrasyonları 10 mL hacminde 100 mg L⁻¹ U(VI) sabit tutularak; 30-1440 dakikalık karıştırma sürelerinde, deneyler yapılmış ve optimum karıştırma süreleri tespit edilmiştir (Şekil 6). Kullanılan Kula volkanit adsorbanı için karıştırma süresi arttıkça U(VI) iyonunun adsorpsiyon yüzdesi ve denge sabitinin arttığı gözlenmiştir. Doğal Kula volkanit adsorbanı için 30 dakika çalkalama süresinde U(VI) iyonlarının adsorpsiyon yüzdesi ve denge sabiti sırası ile %76.13, K_d 633.20 mL g⁻¹ iken 480 dakikaya kadar ilerleyen sürelerde adsorpsiyon yüzdesi ve denge sabitinde artış görülmüş bu süreden sonra ise sabit kalmış, 480-1440 dakikalık çalkalama sürelerinde adsorpsiyon yüzdesi ve denge sabitinde fazla değişme olmamıştır. Uygulanan prosesin ekonomik olması göz önüne alınarak, 480 dakikalık karıştırma süresi uygun süre olarak kabul edilmiştir.



Şekil 6. U(VI) iyonlarının Kula Volkanit adsorban üzerine adsorpsiyonunda karıştırma süresinin zamanla değişimi (Kons. 100 mg L⁻¹, V:10 mL, m: 0.10 g, T: 25°C, pH: 3.50)

IV. SONUÇLAR

Çalışmada elde edilen verilerden;

- Adsorban olarak kullanılan doğal Kula volkanitin kimyasal bileşenleri, yaş analizle birlikte XRF analiz yöntemleri kullanılarak bulunmuştur.
- Sulu seyreltik çözeltilerden U(VI) iyonlarının mümkün olan en yüksek seviyede uzaklaştırılmasını sağlamak için adsorpsiyonu etkileyen parametreler araştırılmış ve optimum koşullar tespit edilmiştir.
- Çalışmada U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için elde edilen verilerden Langmuir, Freundlich ve D-R izotermelerinin uygunluğu araştırılmıştır. Doğal Kula volkanit adsorbanı üzerine U(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir ve D-R izotermelerine uyduğu bulunmuş, D-R izoterminden adsorpsiyon

enerjisi hesaplanmış ve Kula volkanit adsorbanın üzerine adsorpsiyonun fiziksel etkileşmeler üzerinden yürüdüğü tespit edilmiştir.

- Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden sıcaklığın etkisi incelenerek, termodinamik parametrelerden ΔH , ΔS ve ΔG değerleri hesaplanmıştır. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin arttığı ve ΔG° değerinin ise sıcaklık yükseldikçe düştüğü, adsorpsiyonun kendiliğinden ve daha yüksek sıcaklıklarda etkin olduğu bulunmuştur.
- Ülkemizde bol bulunan ve ucuz bir hammadde olan doğal Kula volkanitin, birçok ağır metallerin gideriminde adsorban olarak diğer adsorbanların yerine kullanılabilir. Ayrıca doğal Kula volkaniti tehlikeli metal iyon atıklarının çevreden uzaklaştırılmasında hem ülke ekonomisi açısından hem de bu tür atıkların çevreye verebileceği sorunlar ve tehlikelerin giderilmesi bakımından önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Yıldız, N. (2001). Toprak Kirleticisi Bazı Ağır Metallerin (Zn, Cu, Cd, Pb, Co ve Ni) Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 32(2), 207-213.
- [2] Bargar, J. R., Reitmeyer, R., Lenhart, J. J., & Davis, J. A. (2000). Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2737–2749.
- [3] Shawky, S., Geleel, M.A., & Aly, A. (2005). Sorption of uranium by nonliving water hyacinth roots. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 265, 81-84.
- [4] Al Asheh, S., Banat, F., Al Omari, R., & Duvnjak, Z. (2000). Prediction of Binary Sorption Isotherm for The Sorption of Heavy Metal by Pine bark Using Single Isotherm Data. *Chemosphere*, 41, 659-665.
- [5] Selvi, K., Pattabhi, S., & Kardivelu, K. (2001). Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Adsorption Onto Activated Carbon. *Bioresource Technology*, 80, 87-89
- [6] Lai, C.-H., Chen, C.-Y., Wei, B.-L., & Yeh, S.-H. (2002). Cadmium adsorption on goethite-coated sand in the presence of humic acid. *Water Research*, 36(20), 4943–4950.
- [7] Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, B97, 219-243.
- [8] Aziz, H. A., Adlan, M. N., & Ariffin, K.S. (2008). Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia: post-treatment by high quality limestone. *Bioresource Technology*, 99 (6), 1578-1583.
- [9] Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33(11), 2469-2479.
- [10] Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2008). Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, 87(1), 46-58.
- [11] Eren, B., & Afsin, B. (2007). An Investigation of Cu(II) Adsorption by Raw and Acid Activated Bentonite: A Combined Potentiometric, Thermodynamic, XRD, IR, DTA Study. *Journal of Hazardous Material*, 151, 682-691.
- [12] Papelis, C., & Um, W. (2003). *Nevada Site Office National Nuclear Security Administration US Department of Energy* Las Vegas, Nevada, Publication no. 45189.
- [13] Tachi, Y., Shibusaki, T., Sato, H., & Yui, M. (1998). Sorption and diffusion behavior of selenium in tuff. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35, 77–89.
- [14] Cerjan Stefanovic, S., Zabukovec Logar, N., Margeta, K., Novak Tusar N., Arcon, I., Maver, K., Kovac, J., & Kaucic, V. (2007) Structural investigation of Zn²⁺ sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia. *Microporous Mesoporous Mater.* 105, 251-259.
- [15] Anghel, I., Turin, H. J., & Reimus, P. W. (2002). Lithium sorption to Yucca Mountain tuffs. *Applied Geochemistry*, 17(6), 819–824 27.
- [16] Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 280, 309-314.
- [17] Maranon, E., Ulmanub, M., Fernandez, Y., Anger, I., & Castrillon, L. (2006). Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1402-1409.
- [18] Cintoli, R., Di Sabatino, B., Galeotti, L., & Bruno, G. (1995). Ammonium uptake by zeolite and treatment in UASB reactor of piggy wastewater. *Water Science and Technology*, 32,73-81.
- [19] Ahmed, S., Chughtai, S., & Keane, M. A. (1998). The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na Y zeolite, *Separation and Purification Technology*, 13(1), 57-64.
- [20] Papelis, C., & Um, W. (2003). *Nevada Site Office National Nuclear Security Administration US Department of Energy* Las Vegas, Nevada, Publication no. 45189.
- [21] Colella, C. (1999). Natural zeolites in environmentally friendly processes and applications. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 125, 641-655.
- [22] Krestou, A., Xenidis, A., & Panias, D. (2003). Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff. *Minerals Engineering*, 16, 1363-1370.

- [23] Humelnicu, D., Drochioiu, Sturza, G. M. I., Cecal, A., & Popa K. (2006). Kinetic and thermodynamic aspects of U(VI) and Th(IV) sorption on a zeolitic volcanic tuff. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 270(3) 637-640.
- [24] Corbin, D. R., Burgess, B. F., Vega, A. J., & Farlee, R. D. (1987). Comparison of analytical techniques for the determination of silicon and aluminum content in zeolites *Analytical Chemistry*, 59, 2722-2728.
- [25] Francois, C.A. (1958). Rapid spectrophotometric determination of submilligram quantities of uranium, *Analytical Chemistry*, 30, 50-54.
- [26] Freundlich, H. M. F., (1906). Over the Adsorption in Solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-470.
- [27] Langmuir, I. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.
- [28] Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., & Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *Journal of Applied Chemistry*, 3, 38-45.
- [29] Ketcha J.M., Dogmo, S., & Dingka'a, D., (2012) Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Nickel (II) Ion from Aqueous Solution by Smectic Clay from Sagba-Cameroon. *International Journal cursus Research*, 4(5), 162-167.
- [30] Saleem, M., Afzal, M., Qadeer, R., & Hanif, J. (1992). Selective Adsorption of Uranium on Activated Charcoal from Electrolytic Aqueous Solutions. *Separation Science Technology*. 27(2), 239-253.
- [31] Khan, S. A., Rehman, R., & Khan, M. A. (1995). Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Management*, 15(4), 271-282.
- [32] Akyil, S., Aslani, M. A. A., & Aytas, S. (1998). Distribution of Uranium on Zeolite X and Investigation of Thermodynamic Parameters for this System. *Journal of Alloys Compounds*, 27, 769-773.
- [33] Stuart, B.H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2004.
- [34] Kütahyalı, C., Çetinkaya, B., Acar, M.B., Işık, N.O., & Cireli, İ. (2012). Investigation of strontium sorption onto Kula volcanics using Central Composite Design. *Journal of Hazardous Materials*, 201-202, 115-124.
- [35] Sprynskyy, M., Kovalchuk, I., & Buszewski, B. (2010). The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 700-707.
- [36] Kaynar, U.H., Eral, M. (2018). Investigation of Uranium (VI) Adsorption on Kula Volcanics Modified with HDTMA. *International Journal of Scientific and Technological Research*, 4(2), ISSN 2422-8702.
- [37] Saleem, M., Afzal, M., Qadeer, R., & Hanif, J. (1992). Selective Adsorption of Uranium on Activated Charcoal from Electrolytic Aqueous Solutions. *Separation Science Technology*. 27(2), 239-253.
- [38] Sorg, T. J. (1991). *Radon, Radium and Uranium in Drinking Water. Removal of uranium from drinking water by conventional treatment methods*, Cothorn and Rebers (Eds) Lewis Publishers, Michigan. ISBN 0873712072. 173-191.
- [39] Qadeer, R., & Saleem, M. (1997). Adsorption UO₂²⁺ ions on activated charcoal: pH effect. *Adsorption Science and Technology*, 15, 373-376.
- [40] Hizal, J., Kanmaz, N., & Yılmazoğlu, M. (2023). Evaluation of humic acid embedded Chitosan/PVA composite performance in the removal of uranyl ions, *Materials Chemistry and Physics*, 299, 127483.
- [41] Ayawei, N., Angaye, S. S., Wankasi, D., & Dikio, E. D. (2015). Synthesis, characterization and application of Mg/Al layered double hydroxide for the degradation of congo red in aqueous solution. *Open Journal of Physical Chemistry*, 5 (03), 56-70.
- [42] Yusan, S., Aslani, M.A.A., Turkozu, D.A., Aycan, H.A., Aytas, S., & Akyil, S. (2010). Adsorption and thermodynamic behaviour of U(VI) on the Tendurek volcanic tuff. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 283, 231-238.
- [43] Saeed, M. M. (2003). Adsorption profile and thermodynamic parameters of the preconcentration of Eu (III) on 2-thenoyltrifluoroacetone loaded polyurethane (PUR) foam. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 256(1), 73-80.
- [44] Smith, J. M. (1981). *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd edn. McGrawHill, New York, 310-322.
- [45] Yavuz, O., Altunkaynak, Y., & Guzel, F. (2003). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research*, 37, 948-952.