

Jandarma ve Sahil Güvenlik Akademisi

Güvenlik Bilimleri Enstitüsü

Güvenlik Bilimleri Dergisi, Kasım 2024, Cilt:13, Sayı:2, 437-454

doi: 10.28956/gbd.1418922

Gendarmerie and Coast Guard Academy

Institute of Security Sciences

Journal of Security Sciences, November 2024, Volume:13, Issue:2, 437-454

doi: 10.28956/gbd.1418922

Makale Türü ve Başlığı / Article Type and Title

Araştırma / Research Article

Patlayıcılar ile Ateşli Silahların Kullanımından Kaynaklanan Kurşun ve Bakır Kirliliğinin Giderilmesi

Removal of Lead and Copper Pollution Caused by the Use of Explosives and Firearms

Yazar(lar) / Writer(s)

Hülya KOYUNCU, Prof. Dr., Bursa Teknik Üniversitesi, hulya.koyuncu@btu.edu.tr,

ORCID: 0000-0002-6756-4973

Bilgilendirme / Acknowledgement:

-Yazarlar aşağıdaki bilgilendirmeleri yapmaktadırlar:

-Makalemizde etik kurulu izni ve/veya yasal/özel izin alınmasını gerektiren bir durum yoktur.

-Bu makalede araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Bu makale Turnitin tarafından kontrol edilmiştir.

This article was checked by Turnitin.

Makale Geliş Tarihi / First Received : 12.01.2024

Makale Kabul Tarihi / Accepted : 25.11.2024

Atıf Bilgisi / Citation:

Koyuncu H., (2024). Patlayıcılar ile Ateşli Silahların Kullanımından Kaynaklanan Kurşun ve Bakır Kirliliğinin Giderilmesi, *Güvenlik Bilimleri Dergisi*, 13(2), ss 437-454.

doi: 10.28956/gbd.1418922



PATLAYICILAR İLE ATEŞLİ SİLAHLARIN KULLANIMINDAN KAYNAKLANAN KURŞUN VE BAKIR KİRLİLİĞİNİN GİDERİLMESİ

Öz

Patlayıcı maddeler, askerî amaçlarla ve sivil mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Birincil patlayıcılar; daha az duyarlı ikincil patlayıcıları ateşleyebilmek için fünye ya da primer karışımlarında kullanılan ve alev, darbe, elektrik kıvılcımı, sürtünme ya da ısı gibi küçük bir etkiyle bir patlama dalgası oluşturabilen patlayıcılardır. Kurşun azid ($Pb(N_3)_2$), füyelerde ya da primer karışımlarda hâlen günümüzün en yaygın kullanılan birincil patlayıcıları arasında yer alır. Yüksek maliyetli gümüş azid (AgN_3) ve yüksek hassasiyetli bakır azidler (CuN_3 ve $Cu(N_3)_2$) ise özel uygulamalarda kullanılmaktadır. Ateşli silahlar ve patlayıcıların kullanımıyla hava, toprak, yer üstü ve yer altı sularında metal kirliliği oluşur. Üstelik sadece kullanımla değil üretim, paketleme, nakliye ve depolama aşamalarında da patlayıcılar çevre kirliliğine neden olarak insanların ve diğer canlıların sağlığı için tehdit oluşturur. Bu nedenle kurşun ve bakırın sulardan uzaklaştırılması, çevresel sürdürülebilirlik ve insan sağlığı için oldukça önemlidir. Bu çalışmada kurşun ve bakır iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılması araştırılmıştır. Farklı sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonlarında likenden üretilen aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle deneyler gerçekleştirilmiştir. Giderim yüzdesi 25oC'de ve 20 ppm başlangıç konsantrasyonunda kurşun ve bakır iyonları için sırasıyla % 81,40 ve % 80,30 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık 45 oC'ye yükseltildiğinde uzaklaştırma verimi kurşun için % 92,55 ve bakır için % 91,20 olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Patlayıcı, Kirlilik, Kurşun, Bakır, Adsorpsiyon.

REMOVAL OF LEAD AND COPPER POLLUTION CAUSED BY THE USE OF EXPLOSIVES AND FIREARMS

Abstract

Explosives are widely used for military purposes and civil engineering applications. Primary explosives are explosives that are used in detonators or primer mixtures to ignite less sensitive secondary explosives and can create a detonation wave with a small effect such as flame, impact, electric spark, friction, or heat. Lead azide ($Pb(N_3)_2$) is still among the most widely used primary explosives today, either in detonators or primer mixtures. High-cost silver azide (AgN_3) and high-sensitivity copper azides (CuN_3 and $Cu(N_3)_2$) are used in special applications. Metal pollution occurs in the air, soil, surface, and groundwater with the use of firearms and explosives. Moreover, explosives pose a threat to the health of humans and other living things by causing environmental pollution not only in use but also in the production, packaging, transportation, and storage stages. Therefore, removing lead and copper from water is very important for environmental sustainability and human health. In this study, the removal of lead and copper ions from aqueous media was investigated. Experiments were carried out by the adsorption method using activated carbon produced from lichen at different temperatures and initial concentrations. The removal percentage was calculated as 81.40% and 80.30% for lead and copper ions, respectively, at 25 oC and 20 ppm initial concentration. When the temperature was increased to 45 oC, the removal efficiency was 92.55 % for lead and 91.20 % for copper.

Keywords: Explosives, Pollution, Lead, Copper, Adsorption.

GİRİŞ

Patlayıcı madde ve ateşli silahların kullanımı tüm dünyada artan bir ivmeyle devam etmektedir. Patlayıcı maddeler, enerjetik malzemeler (bünyelerinde barındırdıkları büyük miktarda kimyasal enerjiyi herhangi bir etki ile uyarıldığında güçlü ve çok hızlı bir reaksiyon ile açığa çıkaran kararsız yapıda malzemeler) sınıfında değerlendirilen kimyasal bileşik ya da karışımlardır. Patlayıcı maddeler, yapılarında yanıcı ve oksitleyici bileşenleri bir arada bulundurur. Reaksiyonun başlaması için şok, ısı, titreşim, darbe, sürtünme, kıvılcım gibi bir etki yeterlidir; sonunda katı ya da sıvı fazdan çok hızlı (mikrosaniyeler mertebesinde) bir şekilde ve çok yüksek hacimde gaz fazına geçiş olur. Patlama sırasında ve sonrasında basınç dalgası, ısı, ışık, yüksek gürültü ve bazen de yangın meydana gelir. Bununla birlikte patlama sonrasında çevreye (hava, su, yer altı ve yer üstü sular) salınan organik, inorganik ve metalik artıklar yani kirlilikler belki de gözle görülebilir olmadığından çoğu zaman dikkate alınmaz.

Patlayıcı maddeler sadece askerî amaçlarla ya da terör faaliyetleri için kullanılmaz. Sivil mühendislik alanlarında da patlayıcılar çok sık kullanılmaktadır. Bu alanlardan bazıları şunlardır: 1. Madencilik (maden arama, işletme ve tünel açma çalışmaları vb.), 2. İnşaat sektörü (kontrollü yıkımlar, yol ve köprü yapımındaki temel kazıkları, kanal açma, baraj ve gölet yapımı, ham madde tedariki vb.), 3. Enerji sektörü (yer altı petrol ve doğalgaz depoları, hidroelektrik ve nükleer santraller, yer altı nükleer atık ve yer altı basınçlı hava depoları vb.), 4. Metal işleme (patlayıcı ile kaynak, sıkılaştırma, kesme, gerilim giderme, temizleme, sertleştirme, kaplama vb.), 5. Tarım ve ormancılık (orman yangınlarını söndürme, ağaç köklerinin çıkartılması, su geçirgenliği için kayalık tabakalarında çatlak oluşturulması vb.), 6. Petrol sanayii (sismik aramalar, boru hatlarının açılması, rezervuar gevşetilmesi vb.) ve 7. Uzay ve havacılık sanayileri (araç dizaynı ve yakıt vb.). Aslında patlayıcılar; sadece kullanımla değil üretim aşamasından itibaren paketleme, yükleme, nakliye, depolama ve ateşleme aşamalarında da çevre kirliliğine sebep olan atıklar oluşturmakta ve bunlar hava, toprak ve suya karışmaktadır. Patlayıcı kaynaklı ağır metal atıklarının havada, toprakta, yer üstü ve yer altı sularındaki miktarlarının tespiti ve bunların buldukları ortamlardan uzaklaştırılması son derece önemlidir. Çünkü özellikle kurşun ve bakırın hem karada hem de suda yaşayan canlılar üzerinde son derece toksik etkilerinin olduğu bilinmektedir (Şekil-1).



Şekil-1. Kurşun Azid ve Bakır Azidin Etki ve Toksisitesini Simgeleyen Piktogramlar.

Uluslararası Kanser Araştırma Ajansına göre kurşun kanserojendir, uzun süreli bakır maruziyeti ise şiddetli ve kronik sakıncalar yaratabilmektedir (Aslanoğlu vd., 2022, ss. 11-13). Bu toksik metaller; insanlarda cilt hastalıkları, mide bulantısı, kusma, ishal vb. sağlık sorunlarına neden olabildiğinden kurşun ve bakır iyonlarının sulardan uzaklaştırılması, çevresel sürdürülebilirlik ve insan sağlığı için elzemdir. Ayrıca Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Avrupa Birliği (AB) kurallarına göre, içme suyunda bakır ve kurşun için izin verilen maksimum değerler de sırasıyla 2 ve 0,01 ppm'dir (Afolabi vd., 2022, ss. 10860).

Ateşleyici, detonatör ya da başlatıcı olarak da isimlendirilen birincil patlayıcılar, yanmadan patlama meydana getirerek açığa çıkan ısı ve basınç dalgasıyla daha az duyarlı ikincil patlayıcıları ateşleyebilmek için fünye ya da primer karışımlarında kullanılır. İlk olarak 1830 yılında keşfedilen cıva fulminat başlatıcı olarak kullanılmış ancak sonraki yıllarda cıvanın toksik özelliği nedeniyle daha az kullanılır olmuştur. Cıva fulminatın yerini patlayıcı performansı daha iyi olan kurşun stiftat ve kurşun azid almıştır (Ji vd., 2018, ss. 860). Kurşun azid ($Pb(N_3)_2$), füyelerde ya da primer karışımlarında hâlen günümüzün en yaygın kullanılan birincil patlayıcılarından biridir. Bakır azidler (CuN_3 ve $Cu(N_3)_2$) ise yüksek hassasiyetleri nedeniyle özel uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Wurzenberger vd., 2022, ss.579).

Patlayıcı ve ateşli silah kullanımı kriminalistik açıdan, patlamaya sebep olan patlayıcı maddenin cinsinin tespit edilmesi ve ateşli silahla yaralama ya da ölüm olaylarında ise ateş eden kişinin belirlenmesi için araştırılır. Bu amaçla patlama olay yeri kalıntılarının ve şüphelinin el ve avuçlarından alınan svap örneklerinin analizi yapılır. Bu svaplarda kurşun (başlatıcı olarak kullanılan kurşun azid, iğnenin kapsüle sert bir şekilde vurmasıyla ateşlenir) antimon (yakıt olarak kullanılan antimon sülfür, yüksek sıcaklıkta yanarak çekirdeği harekete geçirecek olan barutu ateşler) ve baryum (yükseletgen ya da oksitleyici görevi gören baryum nitrat, yanmanın gerçekleşmesi için gerekli oksijeni temin eder)

artıkları aranır. Patlayıcı ve ateşli silah kullanımı çevre ve insan sağlığı açısından değerlendirildiğinde ise metalik, organik ya da inorganik kökenli kirliliğin boyutları araştırılır ve çözüm yöntemleri geliştirilir. Bir ateşli silahın kullanımı sırasında belirli basınç ve sıcaklıkta atış artıkları (GSR) oluşur. Kapsül muhteviyatının ateşlenmesiyle fûnye içindeki sıcaklık yaklaşık 2.500 °C'ye ulaşır ve metalik bileşenler buharlaşır. Ateş eden kişi solunum yoluyla bu gaza maruz kalır. Gazın yoğunlaşmasıyla beraber tüm ekosistem hem ağır metal hem de oluşan diğer toksik gazlardan etkilenir (Maia vd., 2022, ss. 427-435). ABD'de 3.000'den fazla aktif hafif silah atış poligonu, Kore Cumhuriyeti'nde ise yaklaşık 1.400 atış poligonu sahaları vardır (Moon ve ark., 2013, ss.1349). Kore Millî Savunma Bakanlığına göre ülke geneline dağılan bu poligonlar yüzünden yılda 267 ton kurşun (Pb) birikimi oluşmaktadır (Ahmad vd., 2014, ss.433-434). Bu oldukça büyük bir miktardır. Dünya geneli için düşünülecek olursa tehlikenin vahameti daha da belirginleşir. Bununla birlikte kurşun, birincil patlayıcı karışımları dışında mermilerin yapısında da bulunmaktadır. Kurşun mermilerde, metalik kurşun (Pb), ağırlığın %95-97'sini ve antimom (Sb) %0,4-2'sini oluştururken geri kalan kısmı ise bakır (Cu), kalay (Sn), selenyum (Se), mangan (Mn), kadmiyum (Cd), krom (Cr) ve nikel (Ni) tamamlamaktadır (Yin vd., 2010, ss.895).

Özellikle ordu atış poligonu topraklarında patlayıcıların ve ağır metallerin sebep olduğu toprak kirliliğinin sub-kritik su ekstraksiyonu ile uzaklaştırılması araştırılmış; topraktaki ağır metallerin (HM) çevresel riski, risk değerlendirme koduna (RAC) ve ekolojik risk endekslerine (Er ve RI) göre değerlendirildiğinde yapılan çalışma ile 250 °C'de sıcaklıkla HM'in % 70-97 oranında azaldığı ve çevreye karşı risk oluşturmadığı gösterilmiştir (Islam vd., 2015, ss.262-269). 2016 yılı Mayıs ayında Mersin'de bir atış poligonunda düzenlenen ve 3 gün süren 50 m 22-cal resmî ulusal yarışmalarında kapalı ortam havasında bulunan metaller araştırılmış ve atış poligonları için kapalı alan sınırlarını aşmasa da en fazla kurşun (Pb) olmak üzere baryum (Ba), bakır (Cu), çinko (Zn), nikel (Ni), krom (Cr), arsenik (As), selenyum (Se), mangan (Mn), kadmiyum (Cd) gibi birçok metalin varlığı tüfek ve tabanca atışları için tespit edilmiştir (Aslanoğlu vd., 2022, ss.11-23). Bu ağır metallerin varlığı hem atış yapanların ve seyircilerin sağlığı açısından hem de kirlenen havadan toprak ve suya karışması nedeniyle çevre sağlığı açısından riskler oluşturmaktadır.

Kurşun ve bakır gibi toksik metal iyonlarının sudan uzaklaştırılması için çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal yöntemler, membran ayırma gibi kullanılan geleneksel yöntemler arasından adsorpsiyon yönteminin kullanım

kolaylığı, düşük maliyeti ve basit tasarımı nedeniyle daha etkili olduğu kanıtlanmıştır (Koyuncu ve Kul, 2020a ss. 72). Adsorpsiyon, çözelti ortamında bulunan ve uzaklaştırılmak istenen bileşenlerin ki bunlara adsorbat ya da adsorplanacak madde denir, adsorbent/adsorban ya da adsorplayıcı madde olarak adlandırılan katı bir yüzeyde fiziksel ya da kimyasal bağlarla tutunması olayıdır. Burada katı yüzeyi ifadesinden sadece katının dış yüzeyi değil aynı zamanda girintiler, oyuklar, boşluklar ve gözeneklerin yüzey alanlarından oluşan toplam yüzey anlaşılmalıdır. Kullanılacak adsorbentin toplam yüzey alanı (BET spesifik yüzey alanı ölçümleriyle belirlenebilir) ne kadar büyük ise adsorplama gücü de o kadar artar. Elbette burada gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımlarının da önemi vardır. Zira adsorplanacak maddenin molekül çapı gözenek çapından büyük olursa bu molekül gözenek içine giremez ve orada fiziksel ya da kimyasal bağ yaparak tutunamaz. Bu da uzaklaştırma veriminin düşmesi anlamına gelir. Yani her adsorbent madde her adsorpsiyon prosesi için uygun olmayabilir. Burada uzaklaştırma veriminin yüksekliği kadar harcanan zaman yani denge süresinin kısalığı da önemlidir. Zira çok uzun sürelerde yüksek verime ulaşılması ekonomik anlamda kârlı olmayacaktır. Proseste uygulanan sıcaklık da uzaklaştırma verimi üzerinde etkilidir. Sıcaklık artışı hem çözelti viskozitesini düşürür hem de moleküllerin kinetik enerjilerinin artmasıyla hareketliliğinin artmasını sağlar. Ancak burada başka faktörlere de dikkat edilmelidir. Eğer adsorbat ile adsorbent arasındaki bağlanma fiziksel mekanizma ile gerçekleşmişse ve entalpi değeri negatif işaretli ise sıcaklığın artırılması verimi düşürecektir. Yani daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek adsorpsiyon verimine ulaşılması mümkündür. Ama eğer katı yüzeyine bağlanma kimyasal mekanizma ile gerçekleşiyorsa ve entalpi değeri pozitif ise yüksek sıcaklıklarda çalışılması verimi daha da artıracaktır. Karıştırma hızı da adsorpsiyon verimine etki eder. Şöyle ki karıştırma işlemiyle sıvı fazdan katı faza moleküllerin transferi kolaylaşır ve bu da kütle transferinde geçen süreyi kısaltır. Aynı zamanda moleküllerin gözenek içlerine doğru hareketinde aktarıma karşı film dirençlerinin azalmasında etkili olur. Bir başka önemli husus da kullanılan adsorbentin geri kazanılabilmesi yani tekrar tekrar kullanılabilirliğinin olmasıdır (Lin vd., 2023, ss.131668). Zira mühendislik yaklaşımı mutlaka ekonomik perspektif içermelidir. Adsorpsiyon prosesi kirlilik uzaklaştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılan bir yöntem olsa da etkin ve ekonomik bir uzaklaştırma için yukarıda bahsedilen parametreler gibi birçok parametrenin optimize edilmesi gereklidir.

Son yıllarda araştırmacılar; yeşil adsorbent ya da biosorbent olarak adlandırılan ve kolay bulunabilen, çevre dostu ve ucuz bitki kalıntıları ya da tarımsal atıkların direkt ya da aktif karbona dönüştürülmüş hâllerini kullanmaya odaklanmıştır (Lee vd., 2019, ss.118-120). Çünkü ticari aktif karbonlar pahalıdır. Doğal ve ucuz kaynaklar olan likenler, mantarlar ve algler veya siyanobakterilerden oluşan simbiyotik bir yaşam formudur. Yapılarında bazı kirleticileri biriktirebilen büyük hücresel medüller boşluklara sahiptir. Dünya çapında bilinen 20.000 türü bulunan likenler, en zorlu ekolojik koşullara bile dayanabildiklerinden dünyanın hemen her yerinde yaşayabilir. Ağaçlarda, toprakta ve kayalarda yapraklı, dallı ve kabuklu formlarda bulunurlar (Koyuncu ve Kul, 2020b ss. 100527). Bu çalışmada canlı olmayan *Pseudevernia furfuracea* türü likenden (Şekil-2) üretilen aktif karbon kullanılarak sulu ortamdan kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada öncelikle kurşun nitrat ($Pb(NO_3)_2$) ve bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) belirli miktarlarda alınarak bidistile suda çözüldü ve böylece stok çözeltileri hazırlandı. Kurşun(II) ve bakır(II) sulu çözeltileri bu stok çözeltilerden, gerekli başlangıç konsantrasyonları kurşun(II) için: 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm, 60 ppm, 70 ppm ve 80 ppm ve bakır(II) için: 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm ve 50 ppm olacak şekilde oda sıcaklığında bidistile su ile seyreltilerek oluşturuldu. Adsorbent olarak Bursa-Ericek gölü civarından toplanan cansız *Pseudevernia furfuracea* likeninden önceki çalışmamızda belirttiğimiz yöntemle üretilen aktif karbon kullanıldı (Şekil-2) ve liken örneğinin doğal hâli ve aktif karbona dönüştürülen hâllerinin spesifik yüzey alanları bir yüzey alanı ve gözeneklilik analizörü (Micrometrics-Tristar II serisi) kullanılarak altın ve paladyumla kaplanmış örneklerin yüzey morfolojileri ise 5 kV çalışma voltajında Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Zeiss GeminiSEM 300) kullanılarak belirlendi (Koyuncu ve Kul, 2020b ss. 100527).



Şekil-2. Liken Cansız *Pseudevernia Furfuracea* ve Hazırlanan Aktif Karbon Örneği.

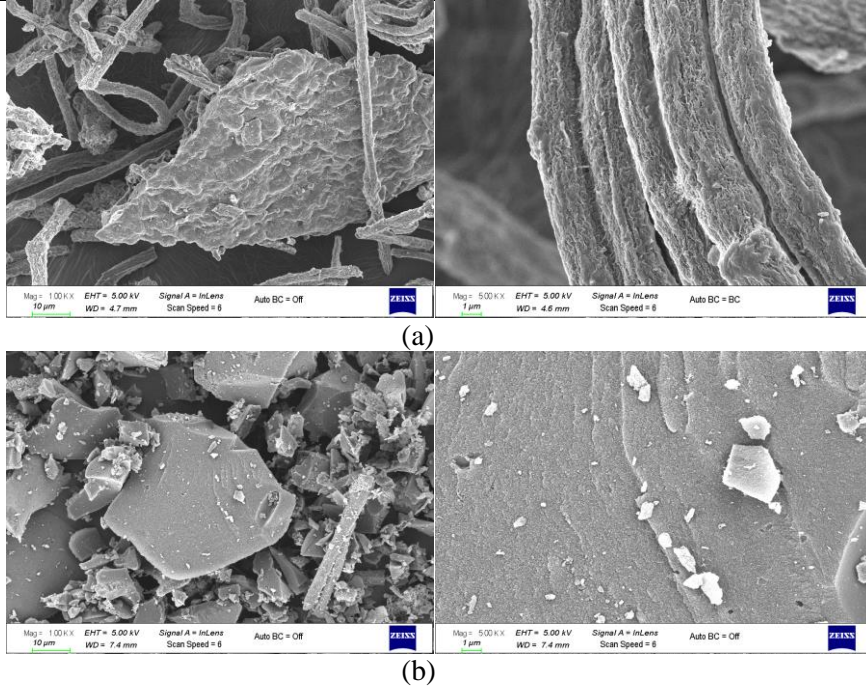
Belirli başlangıç konsantrasyonlarındaki her kurşun(II) ve bakır(II) sulu çözeltilerine 1 g/L olacak şekilde aktif karbon eklendi. Her iki metal için pH, bir pH-metre yardımıyla analitik saflıkta 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılarak 4-4.5 aralığında sabit tutuldu. Adsorpsiyon çalışmaları kesikli teknikle 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıkta gerçekleştirildi.

Tüm deneyler için sıcaklık kontrollü bir su banyosu çalkalayıcı kullanıldı. Farklı zaman aralıklarında (5 dk, 10 dk, 20 dk, 25 dk, 30 dk, 35 dk, 40 dk, 50 dk, 60 dk, 70 dk, 80 dk, 90 dk, 100 dk, 110 dk, 120 dk, 130 dk ve 140 dk) daldırma yöntemiyle alınan örnekler, 5000 rpm'de 10 dakika boyunca askıda olabilecek aktif karbonu uzaklaştırmak için santrifüjlendi ve daha sonra süpernatantlar kurşun(II) ve bakır(II) miktarlarını belirlemek için atomik absorpsiyon spektrometresiyle analiz edildi (Thermo Scientific, ICE-3000 series).

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Üretilen aktif karbonun taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinde, orijinal liken örneğiyle kıyaslandığında heterojenitenin azaldığı ve gözenekli formların oluştuğu görülmektedir (Şekil-3).

Gözenekli yapı spesifik yüzey alanını artırır ve bu da yeni aktif merkezlerin oluşmasını sağlayarak adsorpsiyon verimini olumlu yönde geliştirir. Orijinal liken örneğinin BET spesifik yüzey alanı 0,76 m²/g iken aktif karbona dönüştürülen yapıda ise BET spesifik yüzey alanı 851,2 m²/g değerine yükselmiştir (Koyuncu ve Kul, 2020b ss. 100527).



Şekil-3. Cansız liken *Pseudevernia furfuracea* (a) ve hazırlanan aktif karbonun (b) farklı büyütme oranlarında taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.

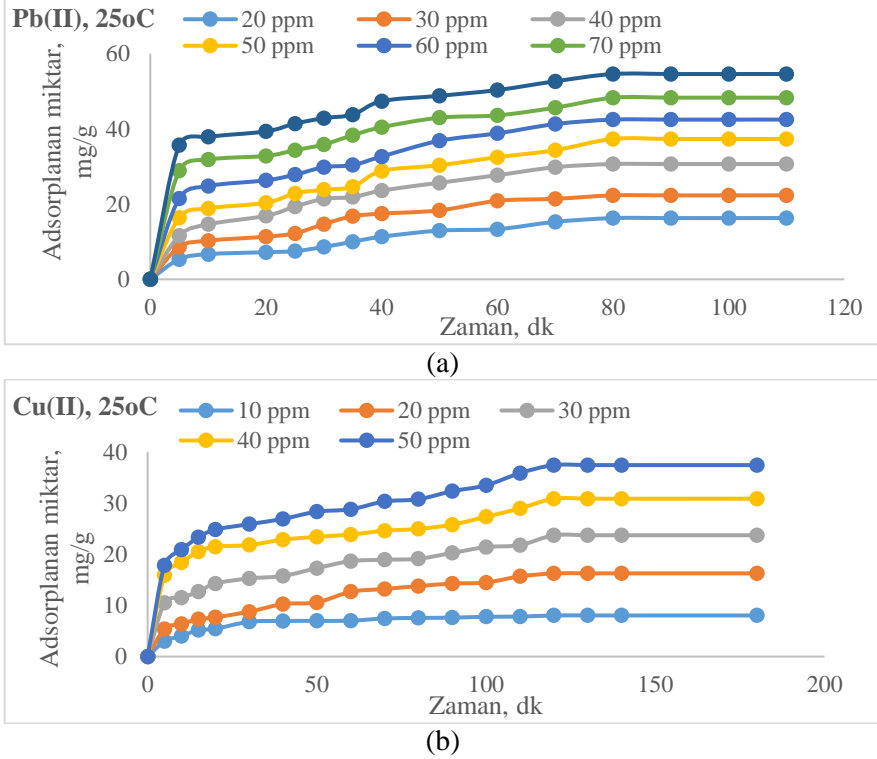
Aktif karbon yüzeyinde ve gözenek içlerinde tutulan (adsorplanan) kurşun (Pb^{2+}) ve bakır (Cu^{2+}) miktarları aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır:

$$q_e = [(C_o - C_e)V]/m \quad (1)$$

Burada; q_e (mg/g) adsorplanan miktar, C_o (mg/L) başlangıç Pb^{2+} ya da Cu^{2+} konsantrasyonudur. C_e (mg/L) sulu çözelti ve aktif karbon arasında kurulan dengedeki Pb^{2+} ya da Cu^{2+} konsantrasyonudur. m (g) aktif karbon kütlesidir ve V (L) çözelti hacmidir.

Sulu çözülden uzaklaştırılan Pb^{2+} ya da Cu^{2+} yüzdesi aşağıdaki bağıntıdan yararlanılarak belirlenmiştir:

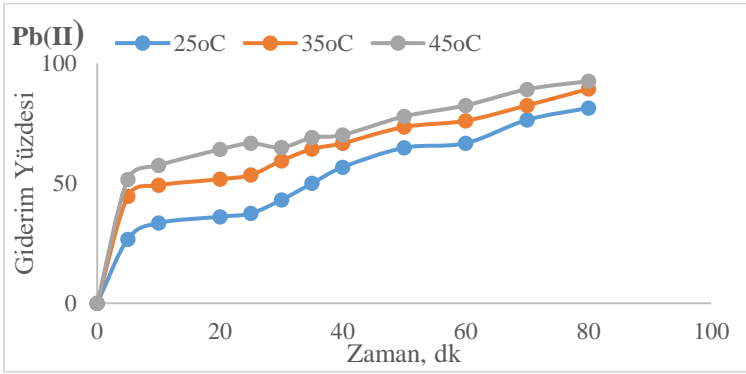
$$\% \text{Adsorpsiyon} = [(C_o - C_e)/C_o] \cdot 100 \quad (2)$$



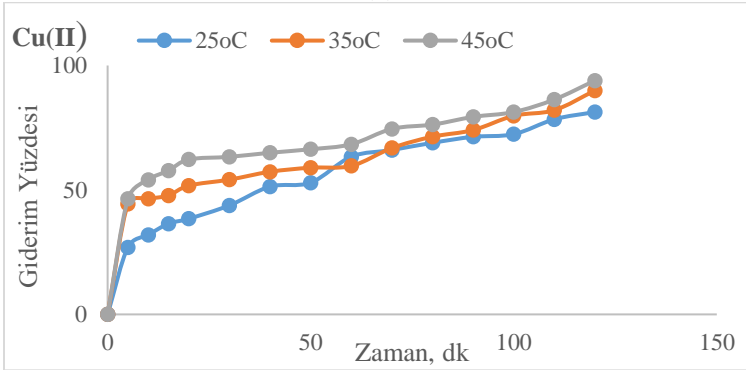
Şekil-4. Kurşun (a) ve bakırın (b) sulu ortamdan uzaklaştırılması işleminde farklı başlangıç konsantrasyonları ve zamanın etkisi.

Şekil-4.'de farklı çözelti başlangıç konsantrasyonları ve zamanın kurşun ve bakırın sulu ortamdan uzaklaştırılmasına etkisi görülmektedir. Artan başlangıç konsantrasyonuyla adsorplanan madde miktarı yani aktif karbon üzerinde tutunarak sulu ortamdan ayrılan madde miktarı artmaktadır.

Kurşun(II) için 25°C’de 20 ppm başlangıç konsantrasyonunda aktif karbon yüzeyinde tutunan miktar 16,28 mg/g iken yine aynı sıcaklıkta 80 ppm başlangıç konsantrasyonu için bu değer 54,61 mg/g değerine yükselmiştir. 35°C’de 20 ppm başlangıç konsantrasyonunda adsorbent yüzeyinde tutunan miktar 17,86 mg/g iken yine aynı sıcaklıkta (35°C) 80 ppm başlangıç konsantrasyonunda bu değer 66,49 mg/g değerine ulaşmıştır. 45°C’ye gelindiğinde ise 20 ppm başlangıç konsantrasyonunda adsorplanan miktar 18,51 mg/g ve 45°C, 80 ppm başlangıç konsantrasyonunda ise bu değer 69,67 mg/g olmuştur.



(a)



(b)

Şekil-5. Hazırlanan aktif karbonla kurşun (a) ve bakırın (b) sulu ortamdan giderim verimi (%) için zamana karşı sıcaklık değişiminin etkisi (20 ppm başlangıç konsantrasyonu).

Benzer davranışlar bakır(II) için de gözlenmiştir. 25°C’de 10 ppm başlangıç konsantrasyonunda aktif karbon yüzeyinde tutunan miktar 8,04 mg/g iken yine aynı sıcaklıkta 50 ppm başlangıç konsantrasyonu için bu değer 37,43 mg/g

değerine yükselmiştir. 35°C’de 10 ppm başlangıç konsantrasyonunda adsorbent yüzeyinde tutunan miktar 8,92 mg/g iken yine aynı sıcaklıkta (35°C) 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda bu değer 41,28 mg/g değerine ulaşmıştır. 45°C’ye gelindiğinde ise 10 ppm başlangıç konsantrasyonunda adsorplanan miktar 9,12 mg/g ve 45°C, 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda ise bu değer 44,38 mg/g olmuştur (Şekil-4 (a) ve Şekil-4 (b)).

Temas süresi açısından bakıldığında ilk dakikalarda hızlı bir uzaklaştırma olduğu, belli bir süre sonra bu adsorpsiyon hızının görece yavaşladığı ve belli bir süre sonra da değişmediği görülmektedir. Adsorplanan madde miktarının değişmediği bu süre artık denge süresidir ve kurşun iyonları için sıvı faz ile katı faz arasında 80 dakikada dengeye ulaşıldığı ve bakır iyonları için ise bu denge süresinin 120 dakika olduğu Şekil-4 (a) ve Şekil-4 (b)’den görülmektedir. Kurşun için bakıra göre daha kısa sürede dengeye ulaşılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında denge süresinin kısa olması yani uzaklaştırılacak maddenin hızlı bir şekilde katı yüzeye tutunması istenir çünkü uzayan zaman, daha çok enerji ve para harcanması anlamına gelir.

Adsorpsiyon ya da giderim verimine (%) sıcaklığın etkisi ise üç farklı sıcaklıkta (25°C, 35 °C ve 45°C) gerçekleştirilen çalışmalarla incelenmiştir. Şekil-5 (a) ve Şekil-5 (b)’ten görüleceği gibi hem kurşun uzaklaştırılmasında hem de bakırın uzaklaştırılmasında sıcaklık değerleri 25°C’den 45°C’ye doğru arttıkça giderim % verimi de artmaktadır. Sıcaklık artışı çözeltinin viskozitesini düşürmekte ve aynı zamanda Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının mobilitesini de artırmaktadır. Sıcaklık artışıyla adsorbentin yani aktif karbon yapısındaki gözeneklerin de genişlediği ve bu durumun iyonların geçişini kolaylaştırdığı da düşünülebilir. Yine sıcaklık artışı ile kütle aktarımına karşı olan fazlar arası direncin zayıflaması da adsorpsiyon verimini olumlu yönde artırmaktadır. 20 ppm başlangıç konsantrasyonunda 25°C’de yapılan deneylerde; kurşun iyonları için giderim yüzdesi % 81,40 olurken bakır iyonları için ise giderimin yüzdesinin %80,30 olduğu bulunmuştur. Sıcaklık 45°C’ye yükseltildiğinde uzaklaştırma verimi kurşun için % 92,55’e ve bakır için % 91,20’e yükselmiştir. Kurşun için bakıra göre daha yüksek giderim yüzdesi elde edilmiştir (Şekil-5 (a) ve (b)).

Bulunan sonuçlar literatürde yer alan lignoselülozik yapıli biyokütle atıklarından elde edilen aktif karbonlarla kurşun ve bakır iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasıyla ilgili yapılan çalışmalarla kıyaslanmıştır. Mısır sapından elde edilen aktif karbon, kurşun adsorpsiyonunda pH 6, 25°C ve 150

dakika denge süresinde 49,7 mg/g uzaklaştırma sağlanmıştır (Li vd., 2019, ss. 146-155). Pirinç samanından hazırlanan aktif karbonla pH 5, 25°C sıcaklık ve 1440 dakika denge süresinde adsorplanan kurşun miktarı 61,5 mg/g olarak bildirilmiştir (Fan vd., 2020, ss. 6365-6370). Bakır(II) iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasıyla ilgili olarak da literatürde bazı çalışmalar bulunmaktadır. Eichhornia Crassipes bitkilerinden hazırlanan aktif karbon üzerinde pH 6 da, 30°C ve 30 dakikada 26,24 mg/g bakır(II) adsorplanmıştır (Lin vd., 2020, ss. 123749). Başka bir çalışmada üzüm küspesinden türetilen aktif karbon kullanılarak sulu çözülden bakır(II) iyonları için pH 5, 45°C sıcaklık ve 180 dakika denge süresi koşullarında adsorplanan miktarın 43,47 mg/g olduğu bildirilmiştir (Prabu vd., 2016, ss. 6490-6500). Bu çalışmada ise cansız *Pseudevernia furfuracea* likeninden üretilen aktif karbonla kurşun(II) (69,67 mg/g) ve bakır(II) (44,38 mg/g) gideriminde daha iyi sonuçlar alınmıştır.

Sonuç olarak cansız *Pseudevernia furfuracea* likeninden hazırlanan aktif karbon, kurşun ve bakır kirliliğinin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında sürdürülebilir, ekonomik ve efektif bir adsorbent olarak kullanılabilir. Elbette kurşun ve bakır kirliliği sadece patlayıcı ve ateşli silah kullanımıyla oluşmamaktadır. Endüstriyel, kentsel ya da domestik amaçlı üretimler ile kullanımlar sonucunda da bu toksik metallerin hava, toprak ve suya karışarak kirlilik oluşturması söz konusudur. Ancak bu makale ile dikkate çekilmek istenen özellikle patlayıcıların ve ateşli silahların da çevrede azımsanmayacak oranda ağır metal kirliliğine sebep olduğudur. Kurşun ve bakırla kirlenmiş su ve atık suların temizlenebilmesi için çalışmamızda ortaya koyduğumuz üzere hazırladığımız aktif karbon efektif bir şekilde kullanılabilir.

Şunu da açıkça belirtmek gerekir ki önemli olan husus kirlilik oluşturan kurşun ve bakırı sulardan giderme çalışmaları yapmak yerine kirlilik oluşmasına mahal vermemektir. Patlayıcıların sivil mühendislik uygulamalarında birçok alanda yararlı amaçlar doğrultusunda kullanıldığından giriş bölümünde bahsedilmiştir. Günümüz dünyasında patlayıcıların kullanımı gerek askerî amaçlar için gerekse de sivil uygulamalar kapsamında kaçınılmaz bir gereklilik ve gerçekliktir. Bununla birlikte patlayıcıların kullanımında çevre dostu ya da çevreye en az zarar verecek patlayıcıların (hem ana patlayıcı hem de başlatıcı olarak) geliştirilmesi ve kullanımının hızla hayata geçirilmesi de oldukça önemlidir. Ayrıca ateşli silahlar için de çevre dostu yeşil mermiler geliştirilmeli ve kullanımı teşvik edilmelidir. Hâlihazırda kirlenmiş olan toprak ve suların da temizleme çalışmalarına hız verilmelidir.

Biz bu makalede kurşun ve bakır kirliliği taşıyan suların temizlenmesi için adsorpsiyon yöntemiyle başarılı sonuçlar elde edilebileceğini gösterdik. Patlayıcı kirliliği (organik, inorganik ve metalik bileşenler) taşıyan toprakların temizlenmesi için de yine çevreci bir yaklaşımla fitoremediasyon, biyoremediasyon, kompostlama, ileri oksidasyon gibi yöntemler değerlendirilmelidir. Elbette her yöntemin diğer yöntemlere göre avantaj ve dezavantajları olabilir. Hangi yöntemin en uygun olduğuna ise kirlilik tipi (organik, inorganik, metal vb.), bulunduğu koşullar (iklim koşulları ve coğrafik koşullar vb.) ve ortamlar (sulu ortam, toprak, hava vb.) incelenerek karar verilebilir.

Patlayıcı kirliliği, patlayıcı atıklarını temizleme ve bertaraf etmeye yönelik çalışma konuları gerçekten geniş bir potansiyele sahiptir. Bu alanda yapılacak uygulamaya yönelik bilimsel çalışmalar bizim ve ekosistemimizin geleceği için büyük önem taşımaktadır.

KAYNAKÇA

- Afolabi, F. O., Musonge, P. ve Bakare, B. F. (2022). Adsorption of Copper and Lead Ions in a Binary System onto Orange Peels: Optimization, Equilibrium, and Kinetic Study. *Sustainability*, 14, 10860. <https://doi.org/10.3390/su141710860>
- Ahmad, M., Lee, S. S., Lim, J. E., Lee, S.-E., Cho, J. S., Moon, D. H., Hashimoto, Y. ve Ok, Y.S. (2014). Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Chemosphere* 95, 433-441. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.077>
- Aslanoğlu, S. Y., Öztürk, F. ve Güllü, G. (2022). Investigating ambient air quality of a shooting range during official national competitions. *Environmental Research and Technology*, 5(1),11-23. <https://doi.org/10.35208/ert.998705>
- Fan, S., Sun, Y., Yang, T., Chen, Y., Yan, B., Li, R. ve Chen, G. (2020). Biochar derived from corn stalk and polyethylene co-pyrolysis: characterization and Pb (II) removal potential, *RSC Advances*, 10, 6362-6376. <https://doi.org/10.1039/C9RA09487C>
- Islam, M. N., Jung, H.-Y. ve Park, J.-H. (2015). Subcritical water treatment of explosive and heavy metals cocontaminated soil: Removal of the explosive, and immobilization and risk assessment of heavy metals. *Journal of Environmental Management*, 163, 262-269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.007>
- Ji, F., Yin, H., Zhang, H., Zhang, Y. ve Lai, B. (2018). Treatment of military primary explosives wastewater containing lead styphnate (LS) and lead azide (LA) by mFe0-PS-O3 process. *Journal of Cleaner Production*, 188, 860-870. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.029>
- Koyuncu, H. ve Kul, A.R. (2020a). Removal of methylene blue dye from aqueous solution by nonliving lichen (*Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf.), as a novel biosorbent, *Applied Water Science*, 10,72. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-1156-9>
- Koyuncu, H. ve Kul, A.R. (2020b). Biosorption study for removal of methylene blue dye from aqueous solution using a novel activated carbon obtained from

- nonliving lichen (*Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf.), *Surfaces and Interfaces*, 19, 100527. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100527>
- Lee, M. E., Park, J. H., ve Chung, J. W. (2019). Comparison of the lead and copper adsorption capacities of plant source materials and their biochars. *Journal of Environmental Management*, 236, 118-124. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.100>
- Li, X., Zhao, C. ve Zhang, M. (2019). Biochar for anionic contaminants removal from water, *Biochar from Biomass and Waste*, pp. 143-160.
- Lin, S., Huang, W., Yang, H., Sun, S. ve Yu, J. (2020). Recycling application of waste long-root *Eichhornia crassipes* in the heavy metal removal using oxidized biochar derived as adsorbents, *Bioresource Technology*, 314, 123749. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123749>
- Lin, Z., Li, F., Liu, X., ve Su, J. (2023). Preparation of corn starch/acrylic acid/itaconic acid ion exchange hydrogel and its adsorption properties for copper and lead ions in wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 671, 131668. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131668>
- Maia, F. S., Marques, M. C., de Macedo, A. C., Matos, C. C. ve Maria Valderez Ponte Rocha, M. V. P. (2022). Analysis of gunshot residues from nontoxic ammunition: a contribution to health and environmental analysis. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 57:6, 427-435. <https://doi.org/10.1080/10934529.2022.2072152>
- Moon, D. H., Cheong, K. H., Khim, J., Wazne, M., Hyun, S., Park, J.-H., Chang, Y.-Y. ve Ok, Y.S. (2013). Stabilization of Pb²⁺ and Cu²⁺ contaminated firing range soil using calcined oyster shells and waste cow bones. *Chemosphere*, 91, 1349-1354. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.007>
- Prabu, D., Parthiban, R., Senthil Kumar, P., Kumari, N. ve Saikia, P. (2016). Adsorption of copper ions onto nano-scale zero-valent iron impregnated cashew nut Shell, *Desalination and Water Treatment*, 57, 6487-6502. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1007488>
- Wurzenberger, M. H. H., Gruhne, M. S., Lommel, M., Szimhardt, N., ve Stierstorfer, J. (2022). Advancement and stabilization of copper(II) azide by

the use of triazole- and tetrazole ligands – enhanced primary explosives. *Materials Advances*, 3, 579. <https://doi.org/10.1039/d1ma00588j>

Yin, X., Saha, U. K. ve Ma, L.Q. (2010). Effectiveness of best management practices in reducing Pb-bullet weathering in a shooting range in Florida. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 895-900. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.089>

