

DEEA-Volkanit Üzerine Toryum(IV) Adsorpsiyonunun Yanıt Yüzey Metodu (YYM) ile Optimizasyonu

Ümit H. KAYNAR^{*1}, Sermin Çam KAYNAR²

¹Celal Bayar Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Bölümü, 45900, Manisa

²Celal Bayar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 45030, Manisa

(Alınış / Received: 03.02.2017, Kabul / Accepted: 24.04.2017, Online Yayınlanma / Published Online: 12.05.2017)

Anahtar Kelimeler

Adsorpsiyon,
Toryum(IV),
Volkanit,
Yanıt yüzey metodu (YYM)

Özet: Bu çalışmada, Th(IV) adsorpsiyonu için ekonomik ve bol miktarda bulunan alkali bazaltik yapıdaki Kula volkanitinin DEEA organik katyonu ile modifiye edilip adsorpsiyon kapasitesinin artırılarak kullanılması amaçlanmıştır. Öncelikle hazırlanan DEEA-volkanitin XRF, FT-IR, SEM ve BET yüzey alanı gibi yapısal karakteristik özellikleri incelendi, daha sonra sulu çözeltilerden Th(IV) adsorpsiyonu endüstriyel araştırmalarda geniş bir kullanıma sahip yanıt yüzey metodu (YYM) ile optimize edildi. Adsorpsiyon verimi üzerine etkin deneysel koşullar: pH (3-8), Th(IV) konsantrasyonu (20-100 mg/L), sıcaklık (20-60 °C) ve süre (15-120 dakika) olarak seçildi. Bu parametrelerin en iyi muhtemel kombinasyonları Yanıt Yüzey Metodu (YYM) ile elde edildi. Deneysel koşulların tasarımı için merkezi kompozit dizayn (CCD) seçildi. RSM verilerine göre, tasarımın ikinci dereceden (kuadratik) modele uyduğu ve model uyumunu gösteren parametrelerden R^2 ve $R^2_{\text{Ayarlı}}$ değerlerinin sırasıyla 0,99 ve 0,99 olduğu görülmüştür. Optimum koşullarında DEEA-Volkanit için adsorpsiyon kapasitesi 38,94 mg/g elde edilmiştir. Ayrıca, çalışmada Th (IV) adsorpsiyonunun izotermelere uygunluğu araştırılmış ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Optimization of Thorium (IV) Adsorption on DEEA-Volcanite with Response Surface Methodology (RSM)

Keywords

Adsorption,
Thorium (IV),
Volcanite,
Response surface
methodology (RSM)

Abstract: In this study, the use of Kula volcanic in the alkaline basaltic structure, economical and abundant for Th (IV) adsorption, which is modified with the DEEA organic cation and increased of its adsorption capacity was investigated. Firstly, structural characteristics such as XRF, FT-IR, SEM and BET surface area of prepared DEEA-volcanic were investigated. Then, Th (IV) adsorption from aqueous solutions was optimized with a wide range of the response surface methods (RSM) in industrial investigations. Effective experimental conditions on adsorption efficiency: pH (3-8), Th (IV) concentration (20-100 mg / L), temperature (20-60 °C) and time (15-120 minutes) were selected. The best possible combinations of these parameters were obtained by the response surface method (RSM). Central composite design (CCD) was chosen for the design of experimental conditions. According to the RSM data, it is seen that the model is the second-order (quadratic) and R^2 and R^2_{adj} values from the parameters which are shown model fitting are 0.99 and 0.99, respectively. The adsorption capacity for DEEA-Volcanite at optimum conditions was found to be 38.94 mg/g. In addition, this work, Th (IV) adsorption was investigated the suitability to the isotherms and thermodynamic parameters were calculated.

1. Giriş

Nükleer teknolojinin en önemli problemlerinden olan atıkların ortamdan uzaklaştırılması, geri kazanımı ve depolanması büyük maliyetlere neden olmaktadır.

Özellikle gelişmişlik kriteri sayılan nükleer endüstrinin büyümesi sonucunda meydana gelen kirlenmenin giderilmesi önem kazanmıştır. Ayrıca, tıp, endüstri ve araştırma gibi birçok alanda ortaya çıkan radyoaktif atıklar uygulama alanlarına göre

farklı fiziksel ve kimyasal durumlarda ortaya çıkmaktadırlar. Ağır metal ve radyonüklitlerin giderilmesinde kimyasal çöktürme, koagülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, biyosorpsiyon vb. kullanılan en etkin yöntemlerdir. Adsorpsiyon yöntemiyle metallerin arıtılmasında inorganik adsorban malzeme olarak killerin kullanılması, killerin ülkemizde bol miktarda bulunması ve ucuz olması nedeniyle dikkat çekmektedir. Killerin adsorpsiyonunu artırmak için gözeneklerinin açılması ve çeşitli maddelerle modifiye edilmesi işlemleri uygulanmaktadır. Özellikle asidik ve bazik çözeltilerle yıkama, inorganik katyonların etkisi ve kalsinasyonun yanı sıra organik katyonlarla da modifiye edilerek oluşturulan organokiller ile adsorpsiyon kapasitesi artırılmaktadır. 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 [1]. Adsorban olarak birçok organik katyon modifiyeli adsorbanlar kullanılmaktadır [2-6]

1828 yılında Jöns Jacob Berzelius tarafından keşfedilen ve periyodik tabloda aktinit serisinin ikinci üyesi olan toryum, yer kabuğunun %0,0007'lik kısmını oluşturmaktadır. Toryum, uranyum gibi doğada serbest halde bulunmayıp, yaklaşık 60 mineralin yapısında bulunmaktadır. Bunlardan sadece monazit ((Ce, La, Nd, Th, Y)PO₄) ve torit ((Th, U)SiO₄) toryum üretiminde kullanılmaktadır. Toryumun kararsız yirmi yedi izotopu (²¹²⁻²³⁷Th) olup doğada yalnız ²³²Th bulunmaktadır [7]. ²³²Th radyoaktif alfa parçacıkları yayınıyla başlayan, beta ve gama ışınları yayınlarak ²⁰⁸Pb'da kararlı hale gelen doğal izotoplardan en uzun yarılanma süresine sahiptir. Toryum yer kabuğunda uranyumdan üç-dört kat daha bol bulunmaktadır.

Toryum, yüksek sıcaklıklarda magnezyumun direncini artırmak amacıyla alaşımlarda, elektronik cihazlarda ve aydınlatmada tungsten filamanların kaplanmasında, yüksek ısıya dayanıklı potaların yapımında, yüksek kaliteli kamera merceğinde, nükleer teknolojide ve laboratuvarlarda kullanılmaktadır [8,9].

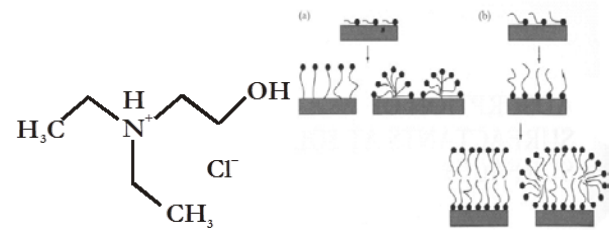
Toryum iyonunun toksisitesi düşüktür. Ancak, toryum, uranyum gibi radyoaktif minerallerin atom çekirdeğinin parçalanmasıyla çevreye yayılan alfa, beta ve gama gibi ışınlar ile oluşan radyoaktif kirlilik, hem canlılara hem de doğal sistemlere ciddi zararlar vermektedir. Radyoaktif kirlilik sonucunda canlıların gen yapısı bozulmakta, bağışıklık sistemi zayıflamakta, kanser hastalığı yaygınlaşmakta ve ölümler görülmektedir [10].

Yanıt Yüzey Metodu (YYM, Response Surface Methodology; RSM), matematiksel modellemenin bir uygulama alanı olarak bilinir. Bu metotta, 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 bir arada kullanıldığı bir yöntemdir. YYM de bağımlı değişkenler "yanıt" ve bağımsız değişkenler "faktör" olarak değerlendirilir.

Bu çalışmada, Th(IV) adsorpsiyonu için, ekonomik ve bol miktarda bulunan, alkali bazaltik yapıdaki Kula volkaniti, DEEA organik katyonu ile modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır. DEEA- volkanit hazırlanarak bazı yapısal karakteristik özellikleri incelenmiş, sulu çözeltilerden Th(IV) giderilmesi ve ayrılmasında organik yüklü volkanitlerin kullanılabilirliği araştırılarak, sulu çözeltilerden Th(IV) adsorpsiyonu yanıt yüzey metodu (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 kuaterner amonyum (alkil aril amonyum) bileşiği olarak, düz zincirli yapıdaki N,N-Diethylethanolammonium chloride DEEA-Cl (C₆H₁₆Cl NO, MA 153,65, Merck, saflığı: >%98)'den hazırlanmıştır. Adsorpsiyon kesikli (Batch) yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve çalışmada GFL-1083 Model termostatlı su banyolu çalkalayıcı kullanılmıştır.



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

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 kurutularak çeneli kırıcılarda öğütülmüştür. Hazırlanan volkanitler organik madde olarak DEEA 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 DEEA'nın molekül yapısı ile yüzeye bağlanma türleri gösterilmiştir. Organik modifiyeli volkanitin yapısal karakterizasyonu XRF, FT-IR ve SEM /EDS ile yapılmıştır.

2.2. Th(IV) alım denemeleri

Yükleme çözeltisi olarak kullanılan Th(IV) çözeltileri (1gL^{-1}) Th(NO₃)₄.5H₂O ana stok çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. pH ayarlamaları NaOH ve HNO₃ ile yapılmıştır. DEEA (5mM) ile modifiye edilmiş Kula volkanitleri üzerine sulu çözeltiden Th(IV) alım denemeleri gerçekleştirilmiştir. 0.666 g modifiye volkanit örnekleri ve 20 mL Th(IV) çözeltileri ile 50 mL'lik tüplerde gerçekleştirilmiştir. Süspansiyon 4500 rpm hızında 10 dk santrifüj edilerek yeterli miktarda analiz numunesi alınmıştır. Adsorpsiyon denemeleri sonrası çözeltide kalan Th(IV) miktarı, ICP-OES (Perkin-Elmer Optima 2000 DV model Inductively Coupled Plasma-Optic Emission Spectrometry) ile belirlenmiştir.

2.3. Deneysel sisteminin matematiksel modellenmesi

2.3.1. Yanıt yüzey metodu

Yanıt yüzey metodu (YYM), çeşitli bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenin değerini optimize etmek için istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir arada kullanıldığı bir yöntemdir [11, 12]. YYM de bağımlı değişkenler yanıt ve bağımsız değişkenler faktör olarak değerlendirilir. YYM yanıtın çok sayıda faktörden etkilendiği işlemlerin analizinde, modellemesinde ve optimizasyonunda kullanılmaktadır.

2.3.2. Model oluşturma

Tarama tasarımı ve optimizasyon sonucu her bir faktörün etkisi matematiksel modelle ifade edilebilir. Böylece deneysel sonucun yanıt tahmini sonuç da bulunmuş olur [13]. Beklenen sonucun deneysel olarak gerçekleştirilip gerçekleştirilemediği kontrol edilir. İstatistiksel deneysel tasarımdan elde edilen veriler çoklu lineer regresyon analizi kullanılarak değerlendirilir. Yanıtlar polinom fonksiyonları ile tanımlanır.

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

Burada; y yanıtı; x_1, x_2, \dots, x_k faktörleri; $b_i \dots b_k$ 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

Bu çalışmada optimum değerler Minitab programı ile hesaplanmıştır.

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	60	80	100
Sıcaklık (°C)	X_3	20	30	40	50	60
Süre (t)	X_4	15	30	60	90	120

3. Bulgular

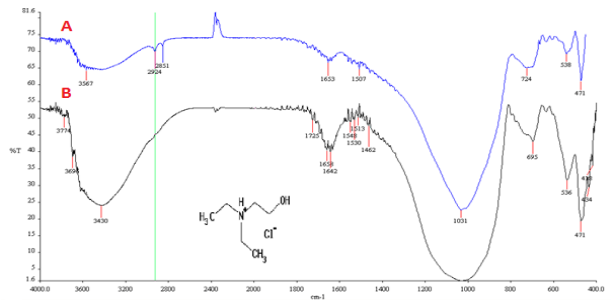
3.1. Adsorbanın karakterizasyonu

Kula volkanitinin XRF sonuçları Tablo 2' de verilmiştir. Volkanitler, SiO₂ miktarına göre sınıflandırmada Bazalt grubuna girmektedir [14].

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 DEEA ile modifiye volkanitlerin FT-IR spektrumu (4000-400 cm⁻¹) Perkin Elmer Marka System / Spectrum BX Model FTIR spektrometresi ile alınmıştır. Kula volkanitine ait FT-IR spektrumunda gözlenen belirgin pikler Şekil 2' de verilmiştir. DEEA-volkanit FTIR spektrumu incelendiğinde, 1031 cm⁻¹ Si-O titreşim piki, 1390-1396 cm⁻¹ civarı organik katyonun neden olduğu C-H amin gerilme titreşimi, 1650-1580 cm⁻¹ N-H deformasyon piki, 3385 cm⁻¹, OH pikleri ve 2924 -2845 cm⁻¹ civarı NH₂⁺ NH⁺ ve N-H karakteristik amonyum titreşim piki bulunmaktadır. 3000-3700 cm⁻¹ geniş bant DEEA ile modifiye edilmesi ile oluşan N-H pikleridir [15,16].



Şekil 2. Ham (A) ve DEEA (B)-volkanitinin FT-IR spektrumları

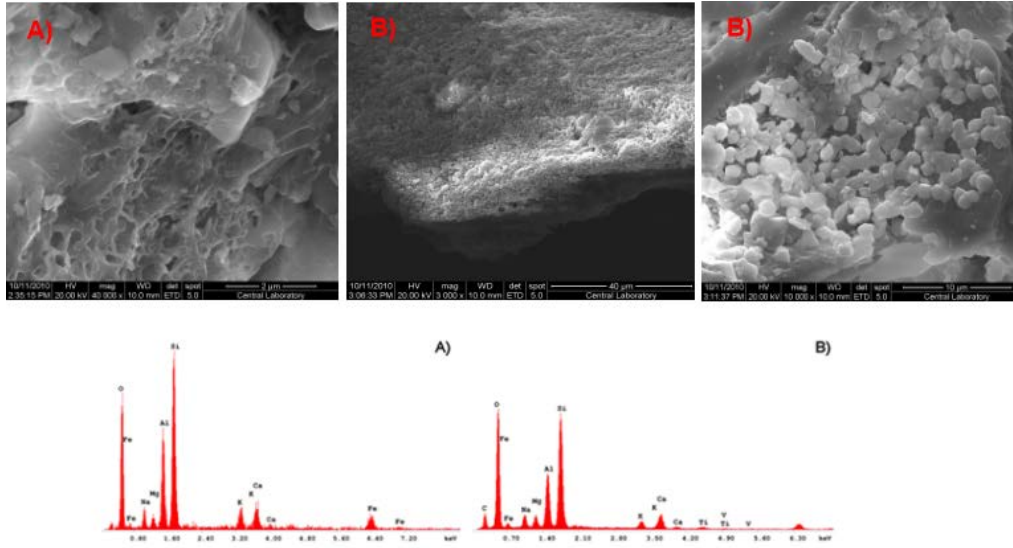
Adsorban olarak kullanılan organik katyonla modifiye volkanitlerin SEM görüntüleri (QUANTA 400 F Field Emission- SEM) ile alınmış olup Şekil 3'de

verilmiştir. Ayrıca enerji dağılımlı X-ışınları mikroanaliz spektrometresi (EDS)'nin gözenek yapısındaki elementler ve % dağılımları incelenmiştir. Görüntüler x3000 kez büyütülmüştür. Krisal boyutları mikrometre ölçeğinde olduğu görülmektedir. Ayrıca, yüze modifiye edilen organik katyonun, volkanit yüzeyini tamamen kapladığı görülmektedir. Normal volkanite göre DEEA-volkanit'te %5,64 karbon yüzdesi artışı gözlenmiştir. Tablo 3' de ham ve DEEA modifiyeli volkanit örneklerinin yüzey alanı değişimleri verilmiştir. Kula volkaniti DEEA organik katyon ile

modifiye edilerek yüzey alanı 3,689 (m²/g) yükselmiştir.

Tablo 3. Ham ve DEEA modifiyeli -volkanit örneklerinin yüzey alanı değişimleri.

	Ham volkanit	DEEA-volkanit
Yüzey Alanı (m ² /g)	1,265	3,689



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

Tablo 4. Merkez kompozit dizayn deney tablosu ve deney sonuçları

NO	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	PH	KONST mg/L	SICAKLIK °C	SÜRE dak.	ÖNGÖRÜLEN mg/g	GERÇEK mg/g
1	1	1	1	1	6	50	80	90	31,74	31,83
2	1	1	1	-1	6	50	80	30	31,77	31,86
3	1	1	-1	1	6	50	40	90	15,85	15,86
4	1	1	-1	-1	6	50	40	30	15,85	15,86
5	1	-1	1	1	6	30	80	90	31,69	31,77
6	1	-1	1	-1	6	30	80	30	31,73	31,82
7	1	-1	-1	1	6	30	40	90	15,79	15,82
8	1	-1	-1	-1	6	30	40	30	15,80	15,82
9	-1	1	1	1	4	50	80	90	31,82	31,88
10	-1	1	1	-1	4	50	80	30	31,83	31,87
11	-1	1	-1	1	4	50	40	90	15,90	15,89
12	-1	1	-1	-1	4	50	40	30	15,88	15,87
13	-1	-1	1	1	4	30	80	90	31,75	31,81
14	-1	-1	1	-1	4	30	80	30	31,76	31,82
15	-1	-1	-1	1	4	30	40	90	15,82	15,80
16	-1	-1	-1	-1	4	30	40	30	15,80	15,78
17	2	0	0	0	8	40	60	60	23,72	23,58
18	-2	0	0	0	3	40	60	60	23,81	23,80
19	0	2	0	0	5	60	60	60	23,82	23,74
20	0	-2	0	0	5	20	60	60	23,70	23,62
21	0	0	2	0	5	40	100	60	39,71	39,50
22	0	0	-2	0	5	40	20	60	7,86	7,92
23	0	0	0	2	5	40	60	120	23,88	23,80
24	0	0	0	-2	5	40	60	15	23,89	23,82
25	0	0	0	0	5	40	60	60	23,82	23,86
26	0	0	0	0	5	40	60	60	23,82	23,83
27	0	0	0	0	5	40	60	60	23,82	23,82
28	0	0	0	0	5	40	60	60	23,82	23,83
29	0	0	0	0	5	40	60	60	23,82	23,82
30	0	0	0	0	5	40	60	60	23,82	23,81
31	0	0	0	0	5	40	60	60	23,82	23,81

3.2. Deneysel dizayn sonuçları

Adsorplanan toryum (IV) miktarı (mg/g) YYM kullanılarak sonuç üzerinde etkin olan bazı parametreler (pH, sıcaklık, başlangıç Th(IV) konsantrasyonu (mg/L), ve süre optimize edildi. RSM ile elde edilen optimum şartlarda deneyler yapıldı. RSM yöntemlerinden biri olan merkezi kompozit dizayn (MKD) yöntemi kullanılarak tüm faktöriyel düzen ile yapılan deneysel tasarımda dört farklı parametrenin etkisi (Tablo1), yedi tanesi merkez noktada olmak üzere toplam 31 deney ile gerçekleştirildi. Bu amaçla tasarlanan deneysel şartlar ve elde edilen sonuçlar Tablo 4'de görülmektedir.

Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi neticesinde; adsorplanan Th(IV) miktarını (mg/g) veren kuadratik model eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$Y \text{ (mg/g)} = 23,825 - 0,021x_1 + 0,030x_2 + 7,963x_3 - 0,003x_4 - 0,015x_1x_1 - 0,017x_2x_2 - 0,010x_3x_3 + 0,016x_4x_4 - 0,007x_1x_2 - 0,007x_1x_3 - 0,006x_1x_4 - 0,002x_2x_3 + 0,003x_2x_4 - 0,007x_3x_4$$

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 1268 gibi büyük bir rakam olması 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 [17]. Adsorplanan Th(IV) miktarı (mg/g) için bulunan ikinci dereceden modelin R² ve ayarlı-R² (0,99-0,99) 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 artan konsantrasyon ile birinci

dereceden etkisinin öngörülen adsorplanmış Th(IV) miktarının (mg/g) kullanılan modelde anlamlı olduğunu göstermektedir.

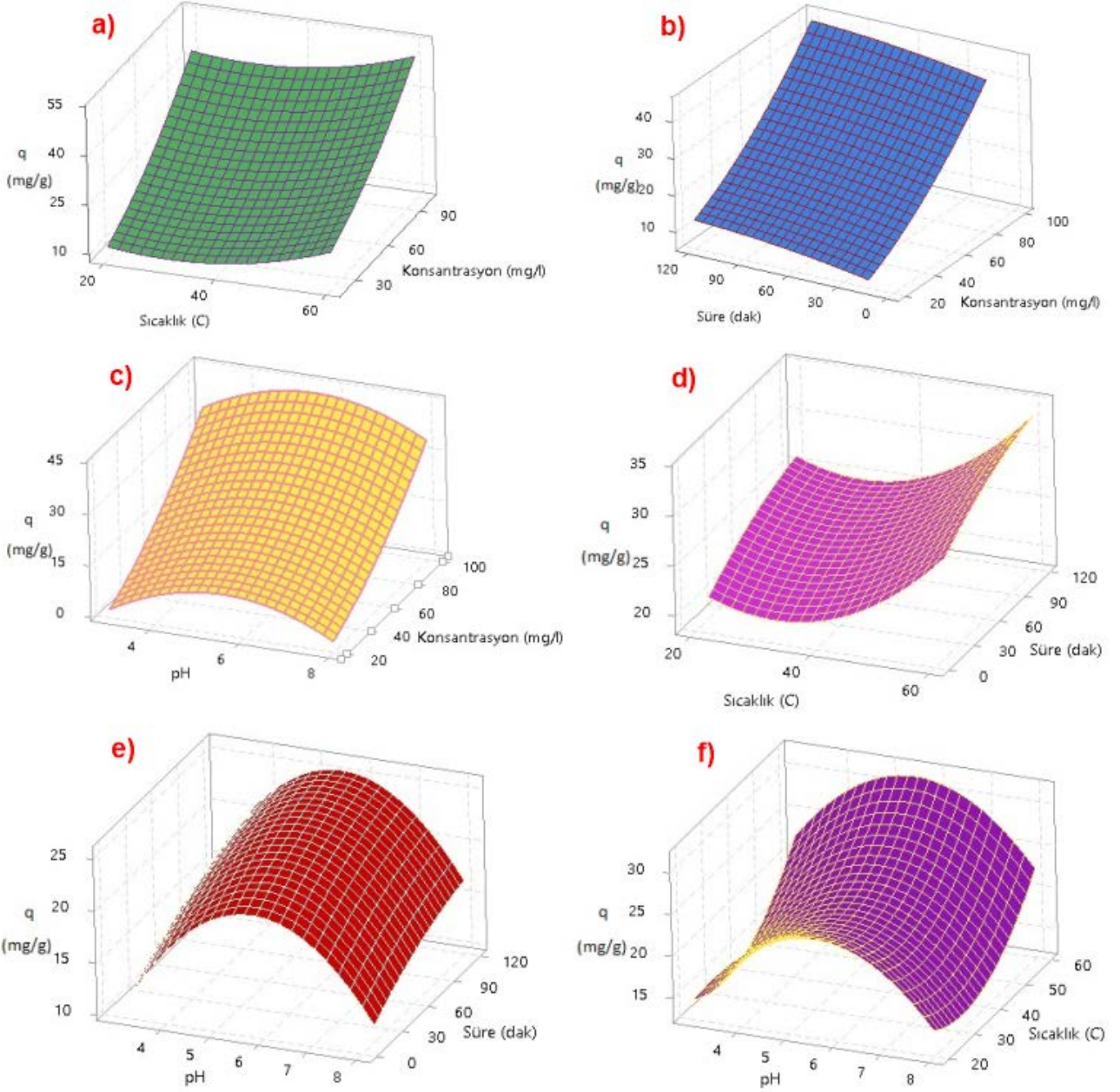
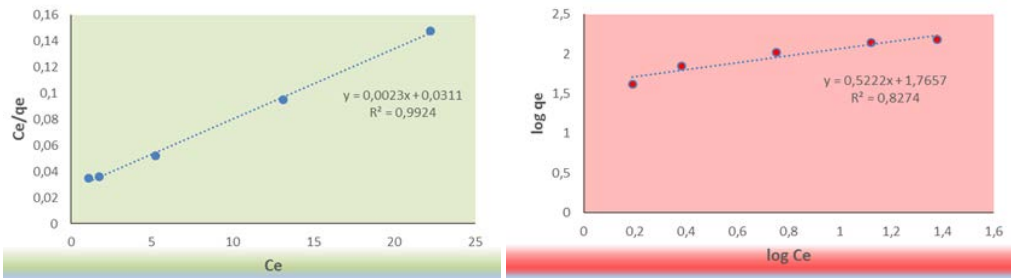
Th(IV) adsorpsiyonu için etki eden parametrelerin üç boyutlu yüzey grafikleri Şekil 4' de verilmektedir. DEEA-volkanit üzerine Th(IV) adsorpsiyonunda, üç boyutlu yüzey grafiklerine göre; Şekil 4 a' da sabit pH (5,5) ve sürede (67,5 dak) adsorpsiyon parametreleri olan sıcaklık ve konsantrasyona bağlı değişimler görülmektedir. Parametre olarak sıcaklık etkisi incelendiğinde, en iyi adsorpsiyonun 55 °C' de gerçekleştiği ve konsantrasyon arttıkça adsorplanan Th(IV) miktarında orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Grafiğe göre adsorplanan maksimum miktar ise 49 mg/g'lara ulaşmıştır. Adsorpsiyon süresi (dak) ve başlangıç Th(IV) konsantrasyonu (mg/L) birlikte değerlendirildiğinde de her iki parametre için adsorpsiyon miktarında artış görülmüştür. 98 mg/L Th(IV) konsantrasyonunda sürenin artışı ile 43,9 mg/g adsorpsiyon değerlerine ulaşmıştır (pH 5,5; Sıcaklık 40 °C). Sabit sıcaklık (40 °C) ve adsorpsiyon süresinde (67,5 dak) pH ve başlangıç Th(IV) konsantrasyonu değişimleri incelendiğinde, doğrusal bir artış gözlenmektedir. Şekil 4 c' de görüldüğü gibi, özellikle yüksek konsantrasyonlarda 38,4 mg/g adsorpsiyon miktarına ulaştığı saptanmıştır. Adsorpsiyonda, sıcaklık ve süredeki artışın adsorpsiyona olumlu etkisinin olduğu tespit edilmiş ve Şekil 4 (d)' de gösterilmiştir. pH ve süre birlikte değerlendirildiğinde pH artışı ile adsorpsiyon miktarı artmış ve belli değerden sonra ise azalma gözlemlenmiştir (Şekil 4 e). Adsorpsiyon süresinin artışı ile birlikte 110 dak ve pH 5,3'lerde maksimum adsorpsiyon olan 24,6 mg/g değerlerine ulaşmıştır. Sabit süre (67,5 dak) ve başlangıç Th(IV) konsantrasyonu (60 mg/g) ortamında, pH ve sıcaklık birlikte değerlendirildiğinde, pH 5,3'te bir maksimuma ulaşan ve sonra azalan bir tepe noktası oluşmuştur. Sıcaklık artışı ise olumlu yönde etkileyerek, maksimum Th(IV) adsorpsiyonu ise 58°C' de 31,4 mg/g olarak gözlemlenmiştir (Şekil 4 f).

Tablo 5. Th(IV) adsorpsiyonu için tahmin edilen regresyon katsayıları

	KATSAYILAR	STANDART HATA	T DEĞERİ	OLASILIK (P-DEĞERİ)
KESİŞİM	23,824	0,035	680,960	3,94E-37
X ₁	-0,021	0,019	-1,125	0,2773
X ₂	0,030	0,019	1,608	0,1274
X ₃	7,963	0,019	421,441	8,51E-34
X ₄	-0,003	0,019	-0,144	0,8875
X ₁ X ₁	-0,015	0,017	-0,885	0,3890
X ₂ X ₂	-0,017	0,017	-0,969	0,3469
X ₃ X ₃	-0,010	0,017	-0,597	0,5591
X ₄ X ₄	0,016	0,017	0,934	0,3640
X ₁ X ₂	-0,007	0,023	-0,317	0,7557
X ₁ X ₃	-0,007	0,023	-0,317	0,7557
X ₁ X ₄	-0,006	0,023	-0,260	0,9810
X ₂ X ₃	-0,002	0,023	-0,088	0,9553
X ₂ X ₄	0,003	0,023	0,124	0,9425
X ₃ X ₄	-0,007	0,023	-0,304	0,9314

Tablo 6. Regresyon analizinin ANOVA sonuçları

Metot	df	Kareler toplamı (SS)	Ortalamanın Karesi (MS)	F-Değeri	Olasılık P	
Regresyon	14	1521,92	108,709	1268,7	1,3E-29	Uyumlu
Fark	16	0,13709	0,00857			
Toplam	30	1522,06				
$R^2 : 0,99, R^2_{\text{Ayarlı}} : 0,99$						

**Şekil 4.** DEEA- volkanit üzerine adsorbe olan Th(IV) için üç boyutlu yüzey grafikleri**Şekil 5.** Th(IV) için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi

Modelin karşılaştırma deneyleri olarak maksimum adsorpsiyon için optimum noktalar pH 4,98, başlangıç Th(IV) konsantrasyonu 97 mg/L, sıcaklık 48,3 °C ve süre olarak 98 dakika olarak belirlenmiştir. Bu optimum noktalarda teorik olarak hesaplanan adsorplanan Th (IV) miktarı 38,94 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca optimum şartlarda yapılan deneylerle de bu sonuç doğrulanmıştır (Şekil 4f). Literatür incelendiğinde DEEA-Volkanitin Th(IV) için iyi bir adsorban olduğu görülmektedir (Tablo 7).

Tablo 7.Farklı adsorbanların Th(IV) alım kapasiteleri

Adsorban	q _{max} (mg/g)	pH	Literatür
Aktif Karbon	21,3	5,5	[18]
Aspergillus niger	22	5,8	[19]
Mezo gözenekli Karbon CMK	19,93	3,5	[20]
DEEA-Volkanit	38,94	4,98	---

Tablo 8. Th (IV) adsorpsiyonu için izotermelerinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri.

Langmuir			
q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	
434	0,07	0.9924	
Freundlich			
K _F (mg g ⁻¹)	1/n	n(g L ⁻¹)	R ²
5,84	0,52	1,915	0.9967

Organik katyonlu volkanit adsorbanı kullanılarak (20-100 ppm konsantrasyon aralığında, optimum koşullarda ve sabit sıcaklıkta) adsorplanan Th(IV)'ün Langmuir ve Freundlich izotermelerine uygunluğu incelenmiştir. Sonuçta adsorpsiyonun Langmuir tipi (R² = 0,9924) izoterme yani tek tabaka adsorpsiyona uygun olduğu görülmektedir (Şekil 5). Ayrıca Tablo 8 deki adsorpsiyon sabitleri incelendiğinde, q_m, K_F ve n'nin büyüklüğü Th(IV) iyonlarının DEEA-volkanit ile kolaylıkla uzaklaştırılabileceğini göstermektedir.

Tablo 9. Termodinamik parametreler.

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/Kmol)	ΔG° (kJ/mol)		
		293 K	303 K	313 K
6,2	0,06	-14,05	-15,10	-16,22

Ayrıca; termodinamik parametreler incelendiğinde Th(IV)'ün DEEA-volkanit üzerine adsorpsiyonu için, adsorpsiyon entalpisi (ΔH) 6,2 kJ/mol, serbest enerji değişimi (ΔG) -14,05 kJ/mol ve entropi değişimi (ΔS) 0,06 kJ/Kmol olarak hesaplanmıştır (Tablo 9). ΔH'nin pozitif değeri adsorpsiyonların endotermik karakterde olduğunu göstermektedir. Optimum koşullarda serbest enerji değişimi sıcaklığın artmasıyla negatif ΔG'nin sıcaklık artışıyla daha küçük değerlere düşmesi, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir [21]. Bu verilere göre, DEEA-volkanitine Th(IV) adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleşmektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

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 madenciliğinden kaynaklanan radyoaktif elementlerin arıtılması ve ayrılması konularında teknolojik açıdan uygulanabilir ekonomik metotlara ve gelişmiş tesislere ihtiyaç duyulmaktadır (22-24). Bu çalışmada organik katyonla modifiye edilen doğal adsorban Kula volkanitin iyi derecede bir Th(IV) 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 gerçekleştirilen radyonüklidlerin uzaklaştırılmasında uygulanabilir bir metot olarak birçok avantaj sağlayabilecektir. Özellikleri 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.

Kaynakça

- [1] Upson, R. T., Burns, S. E. 2006. Sorption of nitroaromatic compounds to synthesized organoclays. J. Colloid Interface Sci. 297, 70-76.
- [2] Ryu, C. H., Yeo, S. D. 2010. Vapor phase adsorption of trichloroethane using organically modified montmorillonite. j. Ind. Eng. Chem. 377, 441-449.
- [3] 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.
- [4] Shen, Y. H. 2004. Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 232, 143-149.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Sheng, G., Hu, B., 2013. Role of solution chemistry on the trapping of radionuclide Th(IV) using titanate nanotubes as an efficient

- adsorbent. *J.Radioanal. Nucl. Chem.* 298, 455–464.
- [8] World Nuclear Association, Thorium- August 2003.
- [9] Toryum Araştırmaları Etüdü Projesi Sonuç Raporu, DPT 93K120050, 1993-1995.
- [10] Hollriegl, V., Greiter, M., Giussani, A., Gerstmann, U., Michalke, B., Roth, P., Oeh, U. 2007. Observation of changes in urinary excretion of thorium in humans following ingestion of a therapeutic soil. *J.Environ. Radioact.* 95, 149–160.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Helvacı, C. and Erkül F. 2001. Volcaniclastic rocks. Formation, general characteristics and classification. DEÜ, Engineering Faculty Publications, No: 285, Izmir (in Turkey),s: 93.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Myers, R. H., Montgomery, D. C. 2001. *Response Surface Methodology*, 2nd ed., Wiley, New York.
- [18] Kutahyalı, C., Eral, M. 2010. Sorption Studies of Uranium and Thorium on Activated Carbon Prepared from Olive Stones: Kinetic and Thermodynamic Aspects. *Journal of Nuclear Materials*, 396(2-3), 251-256.
- [19] Bhainsa, K. C., D'Souza, S.F. 2009. Thorium biosorption by *Aspergillus fumigatus*, a filamentous fungal biomass. *J. Hazard. Mater.*, 165, 670–676.
- [20] Zhang, Z., Zhou, Y., Liu, Y. H., Cao, X. H., Zhou, Z. W., Han, B., Liang, P., Xiong, G. 2014. Removal of thorium from aqueous solution by ordered mesoporous carbon CMK-3. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 302(1), 9–16.
- [21] Ilaiyaraja, P., Deb, A.K.S., Sivasubramanian, K., Ponraju, D., Venkatraman, B. 2013. Removal of thorium from aqueous solution by adsorption using PAMAM dendron- functionalized styrene divinyl benzene. *J.Radioanal.Nucl.Chem.*297, 59–69.
- [22] Veglio, F. and Beolchini, F. 1997. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.
- [23] Volesky, B. 1990. *Biosorption of heavy metals*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- [24] Gök, C. 2010. Uranyum ve Toryumun adsorpsiyonu için Aljinat biyopolimerlerinin hazırlanması ve çeşitli uygulama alanlarının incelenmesi, Ege Üniversitesi Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.