

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
NÜKLEER BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DOĞAL ZEOLİT, PERLİT VE KİL MİNERALLERİ İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN KURŞUN İYONLARININ ADSORPSİYONU**

OSMAN UYGUN

MEDİKAL FİZİK ANABİLİM DALI

SAĞLIK FİZİĞİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

ANKARA

2022

Her hakkı saklıdır.

Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik davranış ilkelerine uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu beyan ederim. Ayrıca, bu kurallar ve davranışların gerektirdiği şekilde, başka kaynaklardan aldığım tüm materyalleri ve sonuçları alıntı yaparak, bunlara kaynak gösterdiğimi beyan ederim.

21.06.2022

Osman UYGUN

I hereby declare that all information in this thesis has been obtained and presented in accordance with academic rules, code of ethics and conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

21.06.2022

Osman UYGUN



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DOĞAL ZEOLİT, PERLİT VE KİL MİNERALLERİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN KURŞUN İYONLARININ ADSORPSİYONU

OSMAN UYGUN

Ankara Üniversitesi
Nükleer Bilimler Enstitüsü
Medikal Fizik Anabilim Dalı
Sağlık Fiziği Tezli Yüksek Lisans Programı

Danışman: Doç. Dr. Gaye Özgür ÇAKAL

Kurşun soluma, yutma veya deriye nüfuz etme yoluyla canlı organizmalarda birikebilen son derece toksik bir ağır metaldir. ^{238}U doğal bozunum zinciri sırasında oluşan ^{210}Pb radyoaktif izotopunun vücuda alınması durumunda kararlı radyasyon maruziyetine bağlı stokastik etkiler gibi ciddi sorunlar da açığa çıkabilmektedir. Dünya sağlık örgütü verilerine göre içme suları için kararlı kurşun kılavuz değeri 0,1mg/L, ^{210}Pb kaynaklı radyoaktivite için ise 0,1Bq/L olarak belirtilmiştir. Sulardaki kurşun seviyesinin azaltılarak tavsiye edilen değerlere düşürülmesi canlı sağlığı için kritik öneme sahiptir. Adsorpsiyon etkili, pratik ve ekonomik olması nedeniyle sulu çözeltilerden kurşun iyonlarının (Pb^{+2}) uzaklaştırılması için öne çıkan bir yöntemdir. Bu yöntemde kullanılan adsorbanın ve adsorpsiyon parametrelerinin seçimi adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında ülkemiz topraklarından elde edilen bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit mineralleri adsorban olarak kullanılarak, öncelikle XRD, XRF, FTIR, SEM/EDS analizleri yardımıyla karakterizasyonları yapılmış ve fizikokimyasal özellikleri belirlenmiştir. Bu mineraller kullanılarak sulu çözeltilerden Pb^{+2} adsorpsiyonu için optimum parametreler belirlenerek, sürecinin kinetik, izoterm ve termodinamik modellemeleri yapılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda 400mg/L başlangıç Pb^{+2} derişimi için optimum koşullar pH 7, temas süresi 2 saat, katı/sıvı oranı 5g/L, sıcaklık 25°C, çalkalama hızı ise 75dev/dk olarak tespit edilmiştir. Bu materyallerin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri bentonit için 130,38mg/g, perlit için 8,90mg/g, sepiyolit için 60,37mg/g ve zeolit için ise 36,03mg/g olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada tüm minerallerin Langmuir izotermine uyduğu, kinetik olarak perlitin ise yalancı (pseudo) birinci derece modele, bentonit, sepiyolit ve zeolit ise yalancı (pseudo) ikinci derece modele göre davrandığı görülmüştür. Adsorpsiyonun spontan olarak gerçekleştiği, katyon değişimine ek olarak elektrostatik etkileşimin de adsorpsiyonu etkilediği görülmüştür. Hazırlanan radyoaktif sulu çözeltiden ^{210}Pb adsorpsiyonu da optimum parametrelerde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit minerallerinin Pb^{+2} iyonu ve ^{210}Pb kirliliğini gidermekte kullanılabileceği görülmüştür.

Bu tez “Doğal Zeolit, Perlit ve Kil Mineralleri ile Sulu Çözeltilerden Kurşun İyonlarının Adsorpsiyonu” başlıklı ve BAP-21L0405003 kodlu Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Yüksek Lisans Tez Projesi kapsamında desteklenmiştir.

2022, 114 sayfa

Anahtar Kelimeler: doğal mineraller, radyokimyasal ayrıştırma, adsorpsiyon, Pb^{+2} , ^{210}Pb , LSC

ABSTRACT

Master Thesis

LEAD ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING NATURAL ZEOLITE, PERLITE AND CLAY MINERALS

Osman UYGUN

Ankara University Institute of Nuclear Sciences
Department of Medical Physics
Health Physics Master Degree Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gaye Özgür ÇAKAL

Lead is a toxic heavy metal that accumulates in living organisms by inhalation, ingestion, or skin penetration. In case of ^{210}Pb isotope ingestion, serious problems such as stochastic effects due to radiation exposure may occur. According to WHO, the guideline is 0,1mg/L for stable lead and 0,1Bq/L for radioactivity originating from ^{210}Pb in drinking water. Reducing the lead level in water to its guideline is of critical importance. Adsorption is an effective, practical, and economical method for the removal of lead ions from aqueous solutions. The choice of adsorbent and adsorption parameters affects the adsorption capacity. In this study, bentonite, perlite, sepiolite, and zeolite minerals were used as adsorbents and they were characterized by XRD, XRF, FTIR, SEM/EDS analyses, and their physicochemical properties were determined. Batch adsorption experiments were carried out to determine the optimum parameters in addition to its kinetic, isotherm, and thermodynamic models. As a result of the experiments, optimum conditions were determined as pH 7, contact time 2 hours, initial Pb^{+2} concentration 400mg/L, solid/liquid ratio 5g/L, temperature 25°C, and shaking speed 75rpm. The adsorption capacities of bentonite, perlite, sepiolite, and zeolite were found as 130.38mg/g, 8.90mg/g, 60.37mg/g, and 36.03mg/g, respectively. It was observed that all minerals obeyed the Langmuir isotherm and perlite behaved according to the pseudo-first-order while other minerals behaved according to the pseudo-second-order kinetic model. It was observed that the adsorption occurred spontaneously, and in addition to the cation exchange, electrostatic interaction also affected the adsorption. Adsorption of ^{210}Pb from the contaminated solution was also carried out at optimum parameters. As a result of the experiments, it was seen that these minerals can be used to remove Pb^{+2} and ^{210}Pb pollution.

This thesis is supported by Ankara University BAP via project number BAP-21L0405003 entitled “Lead Adsorption from Aqueous Solutions using Natural Zeolite, Perlite, Clay Minerals”.

2022, 114 pages

Key Words: natural minerals, radiochemical separation, adsorption, Pb^{+2} , ^{210}Pb , LSC

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, danışman hocam Sayın Doç.Dr. Gaye Özgür ÇAKAL'a,

Bilgisi, tecrübesi ve önerileri ile beni yönlendiren ve destek olan hocam Sayın Kimyager Rıfayet GÜVEN'e,

Ölçümlerimdeki destekleri ve yönlendirmeleri için hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Kıymet DENİZ ve Ankara Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne,

Deneyle sırasında kullanılan sepiyolit ve klinoptilolitini temini için hocam Sayın Prof. Dr. Yusuf Kağan KADIOĞLU'na, genişletilmiş perliti temini için Sayın Doç. Dr. Atilla Gürhan ÇELİK'e, bentonitlerin temini için Ordu MCL Bentonit Madencilik Lojistik Sanayi firmasına,

Bursiyeri olarak çalıştığım Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Müdürü hocam Sayın Prof. Dr. Haluk YÜCEL'e ve bütün idari ve akademik personeline,

Tüm eğitim hayatım boyunca manevi desteğini esirgemeyen değerli babam Recep UYGUN ve ablalarım Nursel UYGUN ve Cansu UYGUN'a, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Osman UYGUN

Ankara, Haziran 2022

ETİK.....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER DİZİNİ VE/VEYA KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1 Kurşun.....	5
2.1.1 Kurşun elementi ve izotopları.....	5
2.1.2 Kurşun maruziyetinin çevresel ve biyolojik etkileri.....	7
2.1.3 Kurşun kirliliğiyle ilgili yasal mevzuatlar.....	8
2.1.4 Sulardan kurşunun uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemler....	9
2.2 Adsorpsiyon.....	13
2.2.1 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	16
2.2.2 Adsorpsiyon izotermi.....	17
2.2.3 Adsorpsiyon kinetiği.....	20
2.2.4 Adsorpsiyon termodinamiği.....	21
2.3 Adsorban Materyaller.....	23
2.3.1 Bentonit.....	24
2.3.2 Perlit.....	25
2.3.3 Sepiyolit.....	27
2.3.4 Doğal zeolit (klinoptilolit).....	29
2.4 Sıvı Sintilasyon Sayım (LSC) Sistemi ve sularda radyoaktivite ölçümü.....	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1 Kullanılan Adsorbanlar.....	34

3.2 Adsorban Materyallerin Yapısal Karakterizasyonu	34
3.3 Adsorban Materyallerin Fizikokimyasal Özellikleri	35
3.4 Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri	37
3.5 Optimum Adsorpsiyon Koşullarında ^{210}Pb Adsorpsiyonu.....	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	44
4.1 Adsorban Materyallerin Yapısal Karakterizasyonu.....	44
4.1.1 X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizi.....	44
4.1.2 X-Işını Floresans (XRF) Analizi.....	45
4.1.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi.....	46
4.1.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) Analizleri.....	48
4.2 Adsorban Materyallerin Fizikokimyasal Özellikleri.....	52
4.2.1 Yoğunluk analizi.....	52
4.2.2 Adsorbanların ortalama parça boyutları.....	53
4.2.3 Katyon değişim kapasitesi.....	54
4.2.4 Adsorbanların su tutma ve suda çözünme analizleri.....	56
4.2.5 Adsorbanların BET yüzey alanı analizi.....	57
4.2.6 Adsorbanların sıfır yük noktaları.....	57
4.2.7 Adsorbanların zeta potansiyelleri.....	60
4.3 Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri.....	60
4.3.1 Başlangıç pH'nın Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi.....	61
4.3.2 Temas süresinin Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi ve adsorpsiyon kinetiği.....	65
4.3.3 Başlangıç Pb^{+2} iyon derişiminin Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi ve adsorpsiyon izotermi.....	73
4.3.4 Katı-sıvı oranının Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi.....	80
4.3.5 Çalkalama hızının Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi.....	83
4.3.6 Sıcaklığın Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi ve adsorpsiyon termodinamiği.....	86
4.3.7 Pb^{+2} adsorpsiyonu sonrasında adsorban materyallerin yapısal analizi.....	91

4.3.8 Optimum adsorpsiyon koşullarında ^{210}Pb adsorpsiyonu ve Sıvı Sintilasyon Sayım Sistemi (LSC) ile ^{210}Pb tayini.....	93
5. SONUÇ.....	98
KAYNAKLAR.....	105



SİMGELER DİZİNİ VE/VEYA KISALTMALAR

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu (American Society for Testing and Materials)
b	Sınır tabaka kalınlığı
BET	Brunauer–Emmett–Teller yüzey alanı
BOREN	Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü
C _e	Denge durumundaki iyon derişimi
CEC	Katyon değişim kapasitesi (Cation exchange capacity)
C _i	Başlangıç iyon derişimi
C _t	t anındaki iyon derişimi
E	Adsorpsiyon enerjisi
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
EU	Avrupa Birliği
FTIR spectroscopy	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier-transform infrared spectroscopy)
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy)
K'	Adsorpsiyon enerji sabiti
k ₁	Yalancı (pseudo) birinci derece kinetik hız sabiti
k ₂	Yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik hız sabiti
k ₃	Parçacık içi difüzyon modeli hız sabiti
K _d	Dağılım katsayısı
K _F	Freundlich sabiti
K _L	Langmuir sabiti
LSC	Sıvı Sintilasyon Sayacı
m	Kuru bazda katı kütlesi (g)
MDC	Asgari Ölçülebilen Derişim (Min. Detectable Concentration)
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
ODTÜ	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
ÖİK	Özel İhtisas Komisyonu
PMT	Fotoçoğaltıcı Tüp (Photomultiplier Tube)
PSA	Puls Şekil Analizi (Pulse Shape Analysis)
PZC	Sıfır yük noktası (Point of zero charge)

SİMGELER DİZİNİ VE/VEYA KISALTMALAR (DEVAM)

q	Adsorpsiyon kapasitesi
q_e	denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesi
q_m	maksimum adsorpsiyon kapasitesi
q_t	t anındaki adsorpsiyon kapasitesi
R	Gaz sabiti (8,314 J/(mol·K))
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscope)
SMD	Sauter ortalama çapı (Sauter mean diameter)
T	Sıcaklık
TENMAK	Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu
USGS	Amerika Birleşik Devletleri Jeolojik Araştırma Kurumu
V	Çözelti hacmi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)
XRD	X-Işını Difraktometresi (X-ray Diffraction)
XRF	X-Işını Floresans (X-ray fluorescence)
YEBİM	Ankara Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi
ΔG°	Gibbs serbest enerjisi farkı
ΔH°	Entalpi değişimi
ΔS°	Entropi değişiminin
ε	Polanyi potansiyeli

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	^{210}Pb izotopunun bozunma şeması (Anokhina vd. 2008).....6
Şekil 2.2	^{210}Pb 'nin doğadaki döngüsünün şematik gösterimi (Şimşek ve Çağatay 2014).....7
Şekil 2.3	Pb^{+2} için hidroksit çöktürmesinin şematik gösterimi.....10
Şekil 2.4	Pb^{+2} iyonlarının katyonik reçine ile uzaklaştırılmasının şematik gösterimi.....11
Şekil 2.5	Pb^{+2} iyonlarının ters osmoz süreciyle uzaklaştırılmasının şematik gösterimi.....13
Şekil 2.6	Pb^{+2} iyonlarının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunun şematik gösterimi.....16
Şekil 2.7	Sıvı sintilasyon sayım sistemi kullanılarak ^{210}Pb sayımının şematik gösterimi.....31
Şekil 2.8	^{210}Pb içeren bir çözelti için elde edilen a) alfa ve b) beta spektrum örneği.....32
Şekil 4.1	Adsorban materyallerin XRD spektrumları a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit43
Şekil 4.2	Adsorban materyallerin FTIR spektrumları a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit.....46
Şekil 4.3	Adsorbanların elektron mikroskobu görüntüleri (Mag: 2 kX) a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit.....47
Şekil 4.4	Adsorbanların elektron mikroskobu görüntüleri a) Bentonit (Mag: 20kX), b) Perlit (Mag: 10kX), c) Sepiyolit (Mag: 50kX), d) Zeolit (Mag: 20kX)48
Şekil 4.5	Adsorbanların EDS spektrumları a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit.....49
Şekil 4.6	Adsorbanların parça boyutu dağılım eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit.....52
Şekil 4.7	Adsorbanların metilen mavisi deneyleri ve tespit edilen doyum noktaları a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit.....54
Şekil 4.8	Adsorban materyallerin $\Delta\text{pH-pH}_i$ grafikleri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit.....58
Şekil 4.9	Adsorbanların pH_i -Uzaklaştırma yüzdesi Eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit (Deneysel koşullar: $\text{CPb}=200\text{mg/L}$, $\text{m/V}=5\text{g/L}$, $\text{t}=24\text{sa}$, $\text{T}=25^\circ\text{C}$, 75dev/dk)....60
Şekil 4.10	Kurşunun Eh-pH (Pourbaix) diyagramı (Lehto ve Hou 2011).....63
Şekil 4.11	Adsorbanların uzaklaştırma yüzdelерinin zamana bağlı değişimi a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit (Deneysel koşullar: $\text{pH}=7$, $\text{CPb}=400\text{mg/L}$, $\text{m/V}=5\text{g/L}$, $\text{T}=25^\circ\text{C}$, 75dev/dk).....67
Şekil 4.12	Adsorbanların yalancı (pseudo) birinci derece kinetik eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit.....69
Şekil 4.13	Adsorbanların yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit.....69
Şekil 4.14	Adsorbanların parçacık içi difüzyon modeli eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit.....70
Şekil 4.15	Adsorbanların başlangıç Pb^{+2} iyon derişimine karşılık uzaklaştırma yüzdesi eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit (Deneysel koşullar $\text{pH}=7$, $\text{t}=2\text{sa}$, $\text{m/V}=5\text{g/L}$, $\text{T}=25^\circ\text{C}$, 75dev/dk)74

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

Şekil 4.16	Adsorbanların Langmuir izotermi eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit.....	76
Şekil 4.17	Adsorbanların Freundlich izotermi eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit.....	77
Şekil 4.18	Adsorbanların Dubinin-Radushkevich izotermi eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit.....	77
Şekil 4.19	Adsorbanların katı/sıvı oranı-uzaklaştırma yüzdesi eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit (Deneysel koşullar: pH=7, t=2sa, CPb=400mg/L, T=25°C, 75dev/dk).....	79
Şekil 4.20	Adsorbanların çalkalama hızı-uzaklaştırma yüzdesi eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit (Deneysel koşullar pH=7, t=2sa, CPb=400mg/L, m/V=5g, T=25°C).....	83
Şekil 4.21	Adsorbanların sıcaklık-uzaklaştırma yüzdesi eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit (Deneysel koşullar pH=7, t=2sa, CPb=400mg/L, m/V=5g, T=25°C).....	86
Şekil 4.22	Dağılım katsayılarının sıcaklığa göre değişim eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit.....	88
Şekil 4.23	Ard arda adsorpsiyon işlemleri ile alfa spektrumlarının değişimi a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit.....	95
Şekil 4.24	Ard arda adsorpsiyon işlemleri ile beta spektrumlarının değişimi a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit.....	95

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Radyoaktif kurşun izotopları (Nucléide Lara 2022).....	5
Çizelge 2.2	Literatürde bentonit kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon uygulamaları sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve uzaklaştırma yüzdeleri.....	25
Çizelge 2.3	Literatürde perlit kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon uygulamaları sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve uzaklaştırma yüzdeleri.....	27
Çizelge 2.4	Literatürde sepiyolit kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon uygulamaları sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve uzaklaştırma yüzdeleri.....	28
Çizelge 2.5	Literatürde zeolit kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon uygulamaları sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve uzaklaştırma yüzdeleri.....	30
Çizelge 3.1	Kesikli adsorpsiyon deneylerinde kullanılan stok çözeltiler ve bu stok çözeltilerin Pb^{+2} derişimleri.....	38
Çizelge 3.2	Kararlı kurşun ile gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri ve bu deneyler sırasında kullanılan parametreler.....	39
Çizelge 4.1	Adsorbanların XRF analizi ile elde edilen kimyasal içerikleri (%).....	45
Çizelge 4.2	Adsorbanların EDS analizi ile elde edilen elementel bileşimleri (%).....	48
Çizelge 4.3	Adsorbanların fizikokimyasal özellikleri.....	51
Çizelge 4.4	Adsorbanların çözünmesi sonrası suya bıraktıkları iyonlar (mg/L).....	55
Çizelge 4.5	Adsorbanların sıfır yük noktasının tespiti için gerçekleştirilen deney sonuçları, adsorbanların sıfır yük noktaları ve zeta potansiyelleri.....	57
Çizelge 4.6	Adsorbanların uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin pH ile değişimi....	61
Çizelge 4.7	Adsorbanların uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin temas süresi ile değişimi.....	65
Çizelge 4.8	Adsorbanların kinetik modeller için hesaplanan katsayıları.....	70
Çizelge 4.9	Adsorbanların uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç Pb^{+2} derişimi ile değişimi.....	72
Çizelge 4.10	Adsorbanların izoterm modelleri için hesaplanan katsayı ve parametreler.....	78
Çizelge 4.11	Adsorbanların uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin katı-sıvı oranı ile değişimi.....	80
Çizelge 4.12	Adsorbanların uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin çalkalama hızı ile değişimi.....	82
Çizelge 4.13	Adsorbanların uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	85
Çizelge 4.14	Adsorbanların dağılım katsayılarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	88
Çizelge 4.15	Termodinamik modelleme sonucunda elde edilen ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri.....	89
Çizelge 4.16	Mazelemelerin Pb^{+2} adsorpsiyonu sonrası gerçekleştirilen XRF analizi ile elde edilen kimyasal içerikleri (%).....	91
Çizelge 4.17	Radyoaktif Stok çözeltilisinin ve adsorpsiyon sonrası çözeltilerin bozunum hızları.....	93

ÇİZELGELER DİZİNİ (DEVAM)

Çizelge 4.18	^{210}Pb radyoaktif çözeltisi ile adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrasındaki aktivite derişimleri.....	94
Çizelge 5.1	Bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit adsorbanları kullanılarak gerçekleştirilen Pb^{+2} adsorpsiyon çalışmaları ve elde edilen sonuçlar.....	99



1.GİRİŞ

Teknolojideki yenilik ve gelişmelere bağlı olarak günümüzde kimya, metalürji, boyacılık ve elektronik gibi pek çok alanda endüstriyel uygulamalar hızla yaygınlaşmaktadır. Bununla beraber, açığa çıkan atık miktarı ile doğadaki ve özellikle sulardaki ağır metal kirliliği de katlanarak artmaktadır. Ağır metaller, yüksek derecede toksik ve canlı vücudunda biriken kirleticilerdir. Ağır metallere temas ve maruziyet, metalin tipine göre değişmekle birlikte, solunum, beslenme veya deriye nüfus etme yoluyla gerçekleşebilir. Günümüzde ağır metal maruziyetine en sık neden olan kaynak atık sulardır. Ağır metaller ile kontamine olmuş suların, bu sulara yaşayan canlıların ve bu sular kullanılarak yetiştirilen bitkilerin tüketilmesiyle ağır metaller insan vücuduna alınır. Ağır metallerin büyük bir kısmının fizyolojik bir faydası yoktur ve insan vücudunda birikimleri ciddi sağlık sorunlarına yol açar.

Kurşun, endüstrideki geniş kullanım alanları nedeniyle günümüzde atık sularda en sık karşılaşılan ağır metallere biridir. Kurşunun başlıca kullanım alanları kablo izolasyonu, kurşun-asit aküler, kurşun oksit boyalar, kırtasiye malzemeleri ve radyasyondan korunma/zırhlama olarak sıralanabilir. Sulardaki kurşun kirliliğinin başlıca sebepleri ise madencilik, pil imalatı, boya ve pigment üretimi gibi endüstriyel aktiviteler sonucunda çevreye salınan atıklardır.

Endüstriyel aktiviteler sonucu salınan kurşun içerikli atıklara ek olarak doğal bozunum zincirleri sırasında radyoaktif kurşun izotopları oluşmakta ve bu izotoplar da sulara karışmaktadır. Bozunum zincirlerinde oluşan kurşun izotoplarının, ^{210}Pb haricinde tamamının yarıömrü 12 saatten daha kısadır ve uzun süreli bir kurşun kirliliğine neden olmazlar. ^{238}U bozunum zinciri sırasında oluşan ^{210}Pb izotopunun yarıömrü ise 22.23 (12) yıldır ve bu izotop sulara karıştıktan sonra eğer müdahale edilmezse uzun yıllar sürecek bir kirliliğe neden olur.

Tıpkı ağır metallerin çoğu gibi kurşun elementi de insan vücudu için metabolik bir zehirdir ve düşük miktarlarda maruziyeti dahi son derece ölümcül sonuçlara neden olmaktadır. Gerçekleştirilen araştırmalar sonucunda uzun bir süre tekrarlayan kurşun maruziyetinin beyine, böbreğe, karaciğere ve üreme organlarına zarar verdiği ve D vitamini ve kalsiyum metabolizmasını bozduğu görülmüştür (Njoroge vd. 2008). Ayrıca

sularda bulunan ^{210}Pb ve diğer radyoaktif izotopların vücuda alınması durumunda bu zararlara ek olarak radyasyon maruziyetine bağlı etkilerin görülmesi gibi sorunlar da açığa çıkabilmektedir. Bu nedenle Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Avrupa Birliği (EU) ve Türkiye'deki içme suyu yönetmeliklerinde kurşun için müsaade edilen değer $10\text{ }\mu\text{g/L}$ olarak belirtilmiştir (EU 2000, Resmi Gazete 2005, WHO 2017). Buna ek olarak WHO, ^{210}Pb izotopunun içme sularındaki aktivite değerini $0,1\text{ Bq/L}$ ile sınırlandırmıştır (WHO 2017).

Kurşun maruziyetinin doğaya, canlılara ve insan vücuduna verdiği zararlar göz önünde bulundurulduğunda suların kurşundan arındırılmasının ve kurşunun endüstriyel kullanımının olabildiğince azaltılmasının önemi daha net anlaşılmaktadır. Günümüzde sulardan kurşun ve izotoplarının uzaklaştırılmasında çöktürme (Escudero vd. 2013), iyon değişimi (Lalmi vd. 2018), solvent ekstraksiyonu (Konczyk vd. 2013) ve ters osmoz gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin uzaklaştırma verimi düşüklüğü, yüksek enerji gereksinimi ve işlem sonucunda tekrar uzaklaştırma gerektirecek yeni toksik bileşenlerin oluşması gibi dezavantajları (Ghassabzadeh vd. 2010) olduğundan literatürde alternatif yöntemler üzerine araştırmalar devam etmektedir. Bu alternatif yöntemlerden birisi olan adsorpsiyon, giderek önem kazananmakta olup, atık sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılabilen, etkili, pratik ve ekonomik bir yöntemdir (Olgun ve Atar 2012).

Adsorpsiyon, bir gaz veya sıvı çözeltisindeki bir molekülün veya iyonun, adsorban olarak adlandırılan bir malzemenin yüzeyine tutunması ile gerçekleşen bir süreçtir. Bir malzemenin yüzeyinde tutabildiği (adsorbe edebildiği) iyon miktarı o malzemenin adsorpsiyon kapasitesi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon süreci bir yüzey etkileşimi olması nedeniyle sürecin gerçekleştiği çevre koşullarından etkilenir. Yani adsorpsiyon kapasitesi, koşullara bağlı olarak değişen bir parametredir. Adsorpsiyon kapasitesini etkileyen başlıca fiziksel parametreler kullanılan adsorbanın çeşidi, çözeltideki adsorban miktarı, ortam sıcaklığı, ortam pH'ı, çözelti iyon derişimi ve etkileşim süresi olarak sıralanabilir. Bir adsorbanın endüstriyel uygulamalarda verimli bir şekilde kullanılabilmesi için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği fiziksel koşulların (optimum koşullar) tespit edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle suların arındırılması için kullanılması planlanan materyal önce karakterize edilmeli ve

sonrasında da laboratuvar ortamında kontrollü olarak kirletilmiş sularda farklı koşullarda denenerek gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin ve kapasitesinin analiz edilmesi gerekir. Adsorpsiyon işlemi için, bahsi geçen optimum fiziksel koşulların tespitinin yanı sıra bu işlemin gerçekleşme mekanizmasının anlaşılması da adsorbanın endüstriyel olarak kullanılabilirliğinin yorumlanması için önemli olup, bu amaçla ilgili adsorbanın adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamiği de incelenmelidir.

Atık suların adsorpsiyon tekniği ile ağır metallerden arındırılmasında en sık kullanılan adsorban, sahip olduğu yüksek yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle aktif karbondur (Olgun ve Atar 2012). Largitte ve Pasquier (2016) tarafından yürütülen çalışmada aktif karbon, kurşun adsorpsiyonu için incelenmiş ve yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi sergilediği görülmüştür. Her ne kadar aktif karbon yüksek verimliliğe sahip bir adsorban olsa da sahip olduğu yüksek maliyet nedeniyle kullanımı sınırlıdır. Son yıllarda aktif karbona alternatif yeni adsorbanların araştırılması oldukça önem kazanmıştır. Özellikle perlit ve kil mineralleri hem yüksek dünya rezervi ve buna bağlı olarak düşük maliyeti sebebiyle hem de doğal içeriklerinden dolayı, adsorpsiyon sonrasında arındırma gerektirecek yeni kirleticilerin oluşmasına neden olmadıkları için öne çıkmaktadırlar.

ABD Jeolojik Araştırma Kurumu (USGS) verilerine göre dünyada en büyük perlit rezervleri Türkiye’de bulunmaktadır (USGS Min. Com. Summaries 2017). Endüstriyel hammadde üretim verilerine göre Türkiye 2016 yılında yaklaşık olarak 1 milyon 744 bin ton bentonit, 1 milyon 66 bin ton perlit, 71 bin ton zeolit ve 56 bin ton sepiyolit üretimi gerçekleştirmiştir. Buna göre Türkiye 2016 yılında dünyada perlit ve bentonit üretiminde üçüncü, zeolit üretiminde ise beşinci sıradadır (ÖİK 2018). ÖİK (2018) tarafından yayınlanan bilgileri göre bu mineraller için Türkiye’de yaklaşık 5,6 milyar ton perlit, 344 milyon ton zeolit, 241 milyon ton bentonit ve 13,5 milyon ton sepiyolit rezervi bulunmaktadır. Ülkemizin topraklarından elde edilen bu madenlerin kullanım alanlarının artırılması ekonomimize büyük katkılar sağlayacaktır.

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında, ülkemizin farklı yerlerinden temin edilmiş olan perlit, zeolit, sepiyolit ve bentonit minerallerinin karakterizasyonu ve bu minerallerin atık sulardan kararlı ve radyoaktif kurşun iyonların ın uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Buna yönelik olarak her adsorban için optimum adsorpsiyon koşulları (parça boyutu, sıcaklık, çalkalama hızı, süre, katı-sıvı oranı, kurşun derişimi vb.)

tespit edilmiş ve adsorpsiyon süreci kinetik, izoterm ve termodinamik olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon süreci için en uygun koşulların tespitinden sonra kararlı kurşuna ek olarak radyoaktif ^{210}Pb ile kirletilmiş sulardan perlit, zeolit, sepiyolit ve bentonit mineralleri ile kurşun adsorpsiyonu çalışılmış ve sulardaki kurşun miktarının ve radyoaktivitenin temizlenmesine çalışılmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kurşun

2.1.1 Kurşun elementi ve izotopları

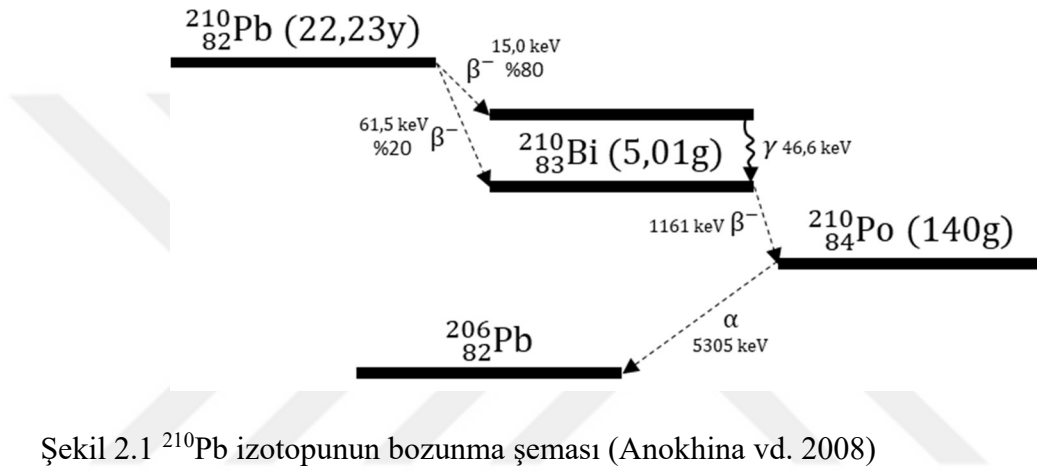
Atom numarası 82 olan Kurşun (Pb), doğada bulunabilen bir elementtir. Doğada rastlanılan kurşun mineralleri galen (PbS), seruzit (PbCO₃), anglezit (PbSO₄) ve piromorfit (Pb₅(PO₄)₃Cl) mineralleridir. Özellikle galen minerali doğada diğerlerine kıyasla bol miktarda bulunur ve ticari olarak kullanılacak kurşun çoğunlukla bu mineralin madenlerinden çıkartılır. Kurşunun endüstride kullanılabilir hale getirilmesi için galen madeni yaklaşık %99,85 Pb saflığına sahip rafine kurşun haline getirilir. Rafine kurşunun başlıca kullanım alanları nem ve tahrip edici etmenlere dayanıklı yapısı nedeniyle yeraltı kablolarının izolasyonu, kurşun-asit akülerin plakaları, kurşun oksit boyalar, kırtasiye malzemeleri ve radyasyondan korunma zırhları şeklinde sıralanabilir. Bunlara ek olarak tetraetilkurşun kimyasalı da benzinlerin oktan değerini ayarlamak ve benzinli motorların vuruntu yapmasını engellemek için kullanılmaktadır. Tetraetilkurşunun kullanımı havadaki kurşun kirliliğinin en önemli sebeplerinden birisidir.

Kurşunun dört kararlı izotopu vardır. Bu izotoplar ²⁰⁴Pb (%1,4), ²⁰⁶Pb (%24,1), ²⁰⁷Pb (%22,1) ve ²⁰⁸Pb (%52,10) dir. ²⁰⁴Pb izotopu dünya oluştuğundan beri var olan kararlı bir izotoptur. ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb ve ²⁰⁸Pb ise sırasıyla ²³⁸U, ²³⁵U ve ²³²Th bozunum zincirlerinin son ürünleri olup, kararlıdır. Bahsedilen bu kararlı izotoplara ek olarak doğal yollarla oluşan radyoaktif kurşun izotopları da mevcut olup bu izotoplardan bazıları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Radyoaktif kurşun izotopları (Nucléide Lara 2022)

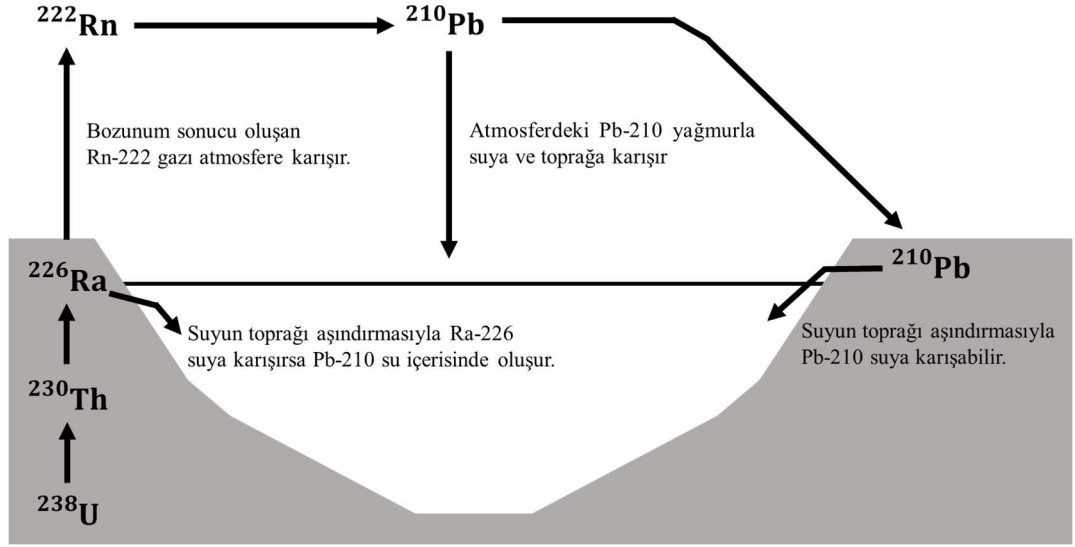
İzotop	Yarıömür	Bozunum Türü (Enerji)	Ürün Nüklit
²¹⁰ Pb	22.23 (12) yıl	β ⁻ (63,5 keV)	²¹⁰ Bi
²¹¹ Pb	36.10 (2) dk	β ⁻ (1367 keV)	²¹¹ Bi
²¹² Pb	10.64 (1) sa	β ⁻ (569,9 keV)	²¹² Bi
²¹⁴ Pb	26.92 (44) dk	β ⁻ (1019 keV)	²¹⁴ Bi

Çizelge 2.1’de verilen izotoplardan ^{210}Pb ve ^{214}Pb , ^{238}U bozunum zinciri sırasında, ^{211}Pb ^{235}U bozunum zinciri sırasında ve ^{212}Pb ise ^{232}Th bozunum zinciri sırasında oluşmaktadır. Çizelge 2.1’den de görüldüğü üzere radyoaktif kurşun izotoplarının, ^{210}Pb haricinde, tamamının yarıömrü 12 saatten daha kısadır ve bu izotoplar kısa yarıömrüleri nedeniyle doğada uzun süreli bir radyoaktif kurşun kirliliğine neden olmazken ^{210}Pb izotopunun sahip olduğu uzun yarıömür bu izotopun oldukça uzun yıllar sürecek bir kirliliğe neden olmasına sebep olur. ^{210}Pb izotopunun bozunma şeması Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 ^{210}Pb izotopunun bozunma şeması (Anokhina vd. 2008)

Şekil 2.1’den görüleceği üzere ^{210}Pb izotopu β^- parçacığı yayınlıyarak %80 olasılıkla önce uyarılmış $^{210}\text{Bi}^*$ ’a (3 ns) ve sonrasında ^{210}Bi ’a (5,01(5) gün) veya %20 olasılıkla direkt ^{210}Bi ’a bozunur. $^{210}\text{Bi}^*$ tarafından 46,6 keV enerjili γ ışını yayınlanır. Bozunum sonucu oluşan ^{210}Bi radyonüklidi 1161keV enerjili β^- parçacığı yayınlıyarak ^{210}Po ’a (140(17) gün) bozunur. ^{210}Po radyonüklidi ise 5305keV enerjili alfa parçacığı yayınlıyarak kararlı ^{206}Pb ’ye bozunur. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda ^{210}Pb izotopunun sulara karışmasının, eğer müdahale edilmezse uzun yıllar sürecek bir radyoaktif kirliliğe ve sonrasında da kararlı kurşun (^{206}Pb) kirliliğine neden olacağı görülmektedir. ^{210}Pb izotopu suya direkt olarak yağmurla veya dolaylı olarak havza akıntısıyla karışır (Şimşek ve Çağatay 2014). Suların ^{210}Pb ile kontamine olması şematik olarak Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 ^{210}Pb 'nin doğadaki döngüsünün şematik gösterimi (Şimşek ve Çağatay 2014)

Şekil 2.2'den görüldüğü üzere, topraktaki ^{238}U , ^{226}Ra 'ya sonra ^{222}Rn 'a ve sonrasında ^{210}Pb 'a bozunur. ^{226}Ra 'un suya karışması durumunda ^{210}Pb direkt olarak suda oluşur veya atmosfere karışan ^{222}Rn gazının havada bozunması sonucu atmosferde asılı olan ^{210}Pb izotopları yağmur sonucunda toprağa ve su kaynaklarına karışabilir. Benzer bir döngü tetraetilkurşunun yakıtlarda kullanılması sonucu atmosfere salınan kurşun için de geçerlidir. Görüldüğü üzere hem endüstriyel uygulamaların atıkları hem de doğal bozunum zincirleri nedeniyle sular sürekli bir kurşun kirliliği tehdidi altındadır ve bu tehdit tüm canlı organizmalar için geçerlidir. Bu nedenle kurşun kirliliğinin giderilmesi kritik öneme sahiptir.

2.1.2 Kurşun maruziyetinin çevresel ve biyolojik etkileri

Kurşun maruziyetinin olabildiğince azaltılmasına yönelik çalışmaların artırılmasının gerekliliği, maruziyetin neden olacağı çevresel ve biyolojik etkiler göz önünde bulundurulduğunda daha net anlaşılabilir.

İnsan vücudu için kurşun toksiktir ve maruz kalınması ciddi sağlık problemlerine yol açmaktadır. İnsanlardaki kurşun maruziyeti incelendiğinde, çocuklar, el-ağız aktiviteleri, sıklıkla oyuncakları ve diğer nesneleri ağızlarına sokmaları nedeniyle en riskli gruptur. Bir kurşun maruziyeti durumunda birim kütle başına düşen kurşun miktarı çocuklarda yetişkinlere kıyasla daha yüksek olacağından, çocukların çok düşük miktarda dahi kurşuna maruz kalması sonucunda zehirlenme senaryosuyla karşılaşılabilir (Tong vd.

2000). Çocuklarda kurşun maruziyetine bağlı olarak davranışsal bozukluklar, zekâ ve büyüme geriliği görülebilmektedir. Yetişkinlerde ise kurşun maruziyeti soluma, yeme/içme veya deriye nüfuz etme yoluyla gerçekleşebilmektedir. Uzun bir süre tekrarlayan kurşun maruziyetinin beyine, böbreğe, karaciğere ve üreme organlarına zarar verdiği, D vitamini ve kalsiyum metabolizmasını bozduğu bilinmektedir (Njoroge vd. 2008). Sular içerisinde bulunan ^{210}Pb radyoaktif izotopunun vücuda alınması durumunda kararlı kurşunun neden olduğu zararların yanı sıra herhangi bir eşik değer olmaksızın hem direkt olarak ^{210}Pb izotopunun yayınladığı β^- parçacıklarının hem de bu izotopun bozunumu sonucu oluşan $^{210}\text{Bi}^*$, ^{210}Bi ve ^{210}Po radyonüklidlerinin yayınladığı γ ışını, β^- ve α parçacıklarının hücre DNA'sı ile etkileşimi sonucunda tek veya çift zincir kırıkları oluşabilir. Oluşan tek zincir kırıklarının onarımı mümkün olmasına karşın çift zincir kırıkları yaşanması durumunda gelecek kuşaklarda karşılaşılabilecek gen mutasyonları veya kontrolsüz çoğalabilen kanser hücreleri oluşması gibi ciddi senaryolar açığa çıkabilmektedir (Ji vd. 2019).

Kurşunun insan sağlığına zararlarına ek olarak, kurşun maruziyeti bitkiler ve deniz canlıları için de son derece tehlikelidir. Lamhamdi ve arkadaşları (2013) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada farklı kurşun derişimlerine sahip topraklarda ıspanak ve buğday yetiştirilmiş, bu topraklardaki kurşun derişimlerinin bitki büyümesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kurşun maruziyeti sonrasında bu bitkilerin iyon alım mekanizmaları bozulmuş ve buna bağlı olarak fotosentez kapasitesinde düşüş gözlenmiştir. Fotosentez kapasitesindeki düşüş her iki bitki çeşidinde de büyüme geriliğine neden olmuştur. Kontamine olmuş sularda yaşayan balıklar incelendiğindeyse, kurşunun balıkların vücutuna solungaçlar aracılığıyla alınarak dolaşım sistemiyle bütün vücuda yayıldığı görülmüştür. Balık vücutunda dolaşan kurşun izotopları vücutta birikerek oksijen ve sülfür atomlarıyla kimyasal bağlar yapmış ve bunun sonucunda balıkların vücutunda oksidatif stres oluşarak sinir sistemlerine zarar vermiş ve buna bağlı ölümler gerçekleşmiştir (Lee vd. 2019).

2.1.3 Kurşun kirliliğiyle ilgili yasal mevzuatlar

Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından kurşun zehirlenmesinin ve kurşuna bağlı hasarın en aza indirilebilmesi için kandaki kurşun miktarının 10-30 $\mu\text{g/L}$ aralığında olması gerektiği ve 100 $\mu\text{g/L}$ değerini aşan kurşun miktarlarının tıbbi gözetim gerektirdiği

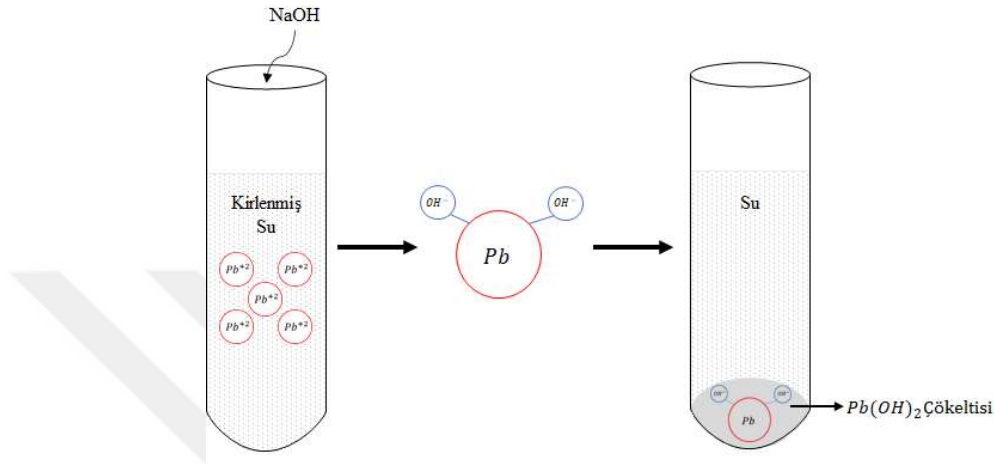
belirtilmiştir (WHO 2006). Kandaki kurşunun sınır değerinin altında tutulabilmesi için kurşun seviyesinin havada $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO 2000), suda ise $0,01 \text{ mg}/\text{L}$ (mg/L) değerini aşmaması gerektiği belirtilmiştir (WHO 2017). Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US EPA) verilerine göre ise sulardaki kurşun seviyesinin $0,015 \text{ mg}/\text{L}$ (mg/L) değerini aşması durumunda müdahale gerektiği belirtilmiştir (US EPA 2018). İçme sularında ise Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Avrupa Birliği (EU) ve Türkiye’de yayınlanan yönetmeliklerinde müsaade edilen kurşun miktarı $10 \mu\text{g}/\text{L}$ ($0,01 \text{ mg}/\text{L}$) olarak belirtilmiştir (EU 2000, Resmi Gazete 2005, WHO 2017). Ülkemizde 17 Şubat 2005 tarih, 25730 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan “İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik” isimli yönetmelikte içme sularında kurşun için izin verilen maksimum sınır değer $10 \mu\text{g}/\text{L}$ ($0,01 \text{ mg}/\text{L}$) olarak belirtilmiştir. Ek olarak 12 Ağustos 2013 tarih ve 28733 sayılı Resmi Gazetede ise “Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri” hakkında yayınlanan yönetmelikte kurşun için bağlayıcı biyolojik sınır değer $70 \mu\text{g Pb}/100 \text{ ml}$ kan olarak belirtilmiş ve kandaki kurşun seviyesinin $40 \mu\text{g Pb}/100 \text{ ml}$ kan değerini aşması durumundaysa tıbbi gözetim gerektiği söylenmiştir. Kararlı kurşunun yanı sıra radyoaktif kurşun için de mevzuatlar uygulanmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü tarafından yayınlanan kılavuzda sulardaki toplam beta aktivitesinin $1 \text{ Bq}/\text{L}$ ’yi, ^{210}Pb kaynaklı radyoaktivitenin ise $0,1 \text{ Bq}/\text{L}$ ’yi aşmaması gerektiği tavsiye edilmiştir (WHO 2017). Ek olarak Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu (IAEA) tarafından yayınlanan raporlarda da (IAEA, 2016) Dünya Sağlık Örgütü tarafından belirtilen ^{210}Pb kılavuz değeri aynı şekilde tavsiye edilmiş olup içme sularında $0,1 \text{ Bq}/\text{L}$ ^{210}Pb aktivitesinin aşılması gerektiği belirtilmiştir.

2.1.4 Sulardan kurşunun uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemler

Kurşunun sulardan uzaklaştırılması literatürde üzerinde sıkça çalışılan bir konu olup, kullanılan başlıca yöntemler çöktürme (Escudero vd. 2016), iyon değişimi (Lalmi vd. 2018), solvent ekstraksiyonu (Konczyk vd. 2012), ters osmoz olarak sıralanabilir.

Çöktürme yönteminin temel prensibi kurşun kontaminasyonu olan atık suya bu elementle bağ yapabilecek farklı kimyasalların eklenmesi ve gerçekleşen reaksiyon sonucu kurşun bileşiğinin dibe çökmesidir. Eklenen kimyasala bağlı olarak farklı yapılarda kurşun bileşikleri çöktürülebilmektedir. Kontamine suya sodyum hidroksit (NaOH) eklenmesi durumunda Kurşun (II) hidroksit ($\text{Pb}(\text{OH})_2$), Cl^- iyonu içeren bir çözelti eklenmesi

durumunda Kurşun (II) klorür ($PbCl_2$), Potasyum iyodür (KI) eklenmesi durumunda Kurşun (II) iyodür (PbI_2) ve sülfat (SO_4^{2-}) kaynağı bir bileşen eklenmesi durumunda ise Kurşun (II) sülfat ($PbSO_4$) şeklinde çöktürme gerçekleşir. Şekil 2.3’de Pb^{+2} iyonunu içeren atık suda gerçekleşen kurşun (II) hidroksit çöktürmesi şematik olarak gösterilmiştir.

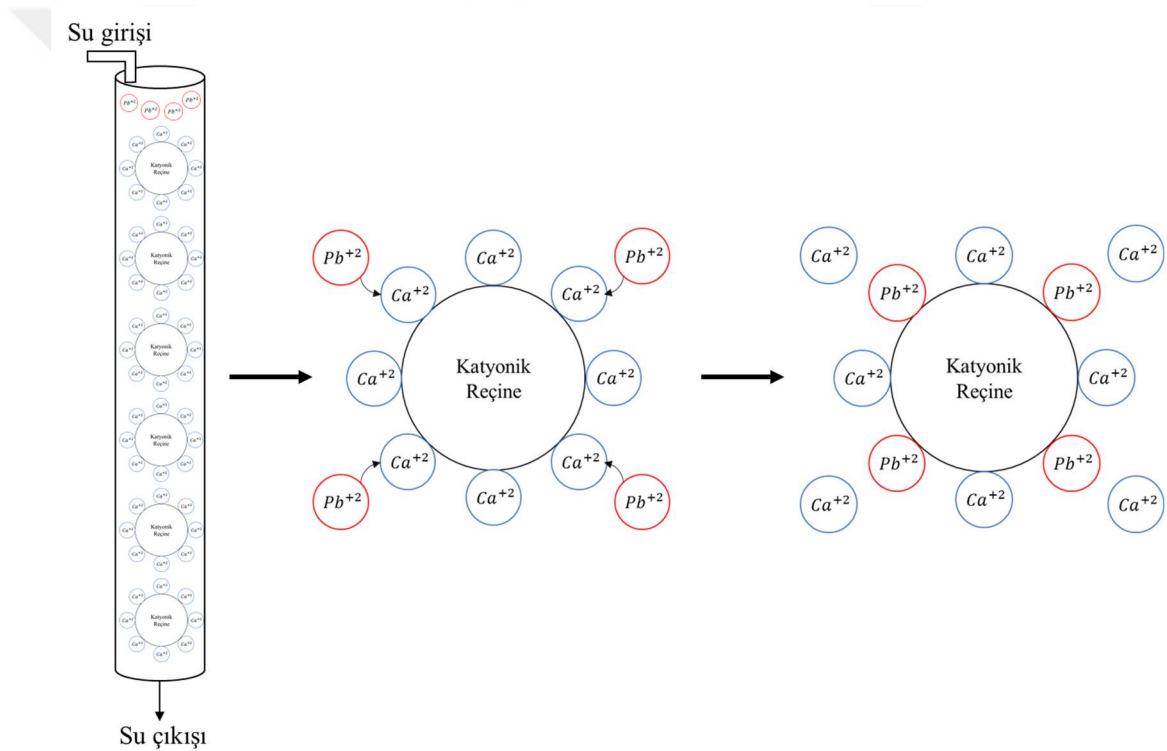


Şekil 2.3 Pb^{+2} için hidroksit çöktürmesinin şematik gösterimi

Şekil 2.3’de görüldüğü üzere suya $NaOH$ eklenmesi sonucunda sudaki OH^- iyonları kurşun ile bağ yapar ve $Pb(OH)_2$ bileşiğini oluşturarak çöker. Radyokimyasal ayrıştırmalarda çöktürme oldukça basit ve ucuz bir yöntem olmasına karşın verimi düşüktür ve yüksek iyon derişimlerinde ayrıştırma zorluğuna ek olarak çözeltiye eklenen kimyasallar nedeniyle kurşun uzaklaştırılırken başka kirlilikler oluşabileceğinden genellikle ana ayrıştırma yöntemi olarak kullanılmaz. Radyokimyasal ayrıştırmalarda çöktürme, bir ara işlem olarak veya diğer yöntemlerle beraber uygulanır.

Diğer bir yöntem olan iyon değişimi, bir katı madde (iyon değiştirici malzeme) ile sulu çözeltinin teması sonucunda aynı yüke sahip iyonların yer değiştirmesiyle gerçekleşen bir süreçtir. Bu süreçte katının yapısında kalıcı bir değişiklik olmaz ve katı ile sıvı arasında çift yönlü bir iyon alışverişi gerçekleşir (Lehto ve Hou 2011). Radyokimyasal işlemlerde kullanılan katı maddeler iyon değiştirici reçine olarak adlandırılır ve bu reçineler toz veya granül yapıda bulunabilmelerine karşın analitik amaçlar için radyokimyasal ayrıştırmalarda genellikle granül yapıdaki reçineler kullanılır. Reçineler çalışma şekillerine göre katyon değiştirici (katyonik) reçine ve anyon değiştirici (anyonik) reçine olmak üzere ikiye ayrılırlar. Literatürde kurşun iyonlarının atık sulardan

iyon değişimi tekniğiyle uzaklaştırılmasında her iki reçine de kullanılmıştır. Lalmi ve arkadaşları (2018) tarafından yşrştşlen çalışmada Pb iyonlarının uzaklaştırılması için yapısında Ca^{+2} bulunduran Purolite C100E katyon değiştirici reçine kullanılmıştır. Çalışmada bu reğinenin iyon değişim kapasitesi ve kapasitenin pH, iyon derişimi gibi ortam koşullardan etkilenip etkilenmediği incelenmiştir. Fu ve arkadaşları (2020) tarafından yşrştşlen çalışmada ise Pb iyonlarını uzaklaştırmak için poliamin anyon değiştirici Lewatit A365 reçinesi kullanılmıştır. Bu reğinenin farklı deney koşullarında çalışma verimi incelenmiş ve optimum çalışma koşulları tespit edilmiştir. şekil 2.4’de bir katyonik reğinenin yapısındaki Ca^{+2} ile Pb^{+2} iyonlarının değişimi şematik olarak verilmiştir.



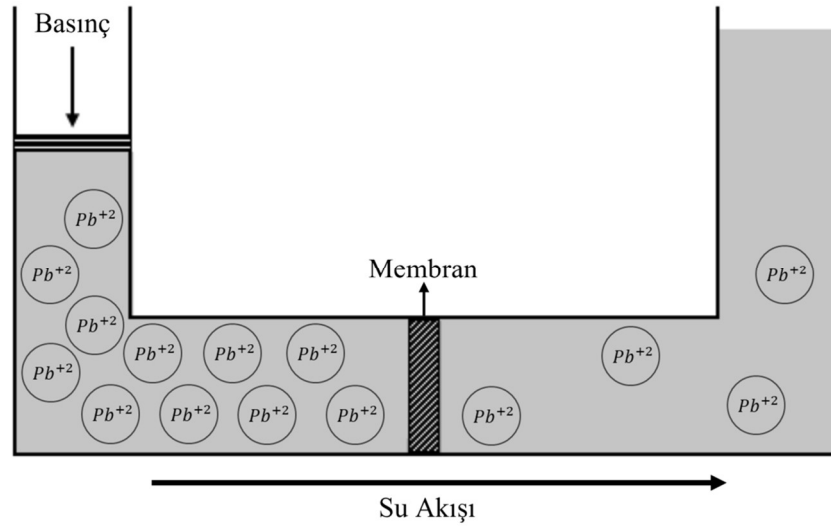
şekil 2.4 Pb^{+2} iyonlarının katyonik reçine ile uzaklaştırılmasının şematik gşsterimi

şekil 2.4’te gřrřldřęř Ĺzere granşl reçine dolu olan bir kolon içerisinden Pb^{+2} ile kontamine olmuş su geçirildiğinde, reçine yşzeyinde bulunan Ca^{+2} iyonları Pb^{+2} iyonları ile yer değişirmiş ve bu sayede sudan Pb^{+2} iyonu uzaklaştırılırken yerine Ca^{+2} iyonları salınmıştır. Kolonda gerçekleşen bu işleme iyon değişirme kromatografisi adı verilmektedir. Kromatografi, bir karışımdaki iki ya da daha fazla bileşenin, mobil (taşıyıcı) bir faz yardımıyla, sabit (durgun) bir faz arasından değişik hızlarda hareket

etmeleri esasına dayanır. İyon değişimi oldukça etkin bir yöntemdir ve kolonların yıkanması sonucunda reçineye tutunan metalin geri kazanımı sağlanabilmektedir ancak bu tekniğin en büyük dezavantajı reçinelerin yüksek maliyetleridir.

Ekstraksiyon kromatografisi ile ayırma işlemi ise maddenin, birbirine karışmayan iki farklı sıvıdaki çözünürlüğüne dayanır. Bu ayrıştırma işlemi radyoizotopları zenginleştirmek, izole etmek, fisil materyallerin makro derişimlerden fisyon ürünlerin küçük miktarlarını ayırmak için geliştirilmiş radyokimyasal bir yöntemdir. Ayrıştırma işlemi kromatografik bir kolonda gerçekleşir. Kolona yerleştirilen gözenekli inert bir desteğe emprenye edilen çözücü, durgun faz olarak görev yapar ve tanelerin arasındaki boşluk, ayrıştırılacak metalleri içeren mobil fazın geçmesine müsaade eder. Ekstraksiyon kromatografi düzeneği daha önce Şekil 2.4'te belirtilen iyon değişim yöntemine benzerlik gösterir. Tıpkı iyon değiştirme kromatografisinde olduğu gibi numunenin küçük bir hacmi reçine dolu kolona dökülür ve hedef nüklid/metal bu kolona tutunarak çözeltiden ayrıştırılmış olur. Reçineye tutunmuş olan nüklidler daha sonra, asit derişimi değiştirilerek, kompleks oluşturucu ajanlar eklenerek veya yıkanarak kolondan uzaklaştırılır ve dışarı alınır (Lehto ve Hou 2011). Atık sulardan Pb iyonlarının ayrıştırılması için kimyasal formülü di-t-butylcyclohexano 18-crown-6 olan Eichrom Pb iyon değişim reçinesi literatürde kromatografik ayrıştırmalarda kullanılan bir reçinedir (Kmak vd. 2017).

Atık sularda kurşun kirliliğinin giderilmesi için kullanılan diğer bir yöntem de ters osmoz sürecidir. Ters osmoz süreci, filtre edilmemiş suyun basınç yardımıyla gözenek çapı yaklaşık $<0,001 \mu\text{m}$ olan bir membrandan geçirilerek filtrelenmesiyle gerçekleşir. Ters osmoz sürecinde seçici geçirgen bir filtre kullanılır. Yapılan işlem sırasında su molekülleri ve bazı inorganik moleküller membran filtre üzerinde bulunan gözeneklerden geçebilirken, suyun içindeki zararlı ve kirletici maddelerin çoğu bu gözeneklerden geçemez ve kontamine su olarak dışarı atılır. Şekil 2.5'de kurşun iyonları için ters osmoz süreci şematik olarak gösterilmiştir.

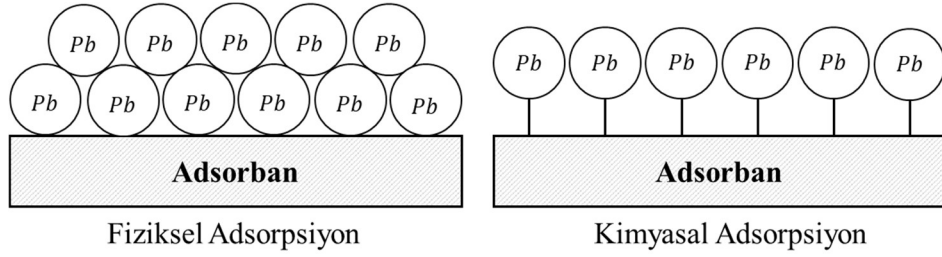


Şekil 2.5 Pb^{+2} iyonlarının ters osmoz yöntemiyle uzaklaştırılmasının şematik gösterimi

Şekil 2.5’den görüldüğü üzere Pb^{+2} ile kontamine olmuş atık su düzeneğe yerleştirilmiş ve basınç yardımıyla membran içerisinden geçirilerek Pb^{+2} iyonları uzaklaştırılmıştır. Ters osmoz süreciyle yalnızca Pb^{+2} veya diğer kirletici iyonlar değil, su içinde mevcut olan çözünmüş katı, bakteri ve bazı virüsler de giderebilmektedir (Hornstra vd. 2019). Ters osmoz etkili bir yöntemdir ve geri dönüşüm için saf atık eldesine olanak sağlamaktadır ancak yüksek basınç gereksinimi nedeniyle dezavantajlı bir yöntemdir.

2.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir gaz veya sıvı içerisinde, karışmış olarak bulunan bir molekülün veya iyonun, adsorban olarak adlandırılan bir materyalin yüzeyine tutunmasıyla gerçekleşen süreçtir. Adsorpsiyon süreci gerçekleşme şekline göre fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilir. Eğer adsorpsiyon sürecinde fiziksel kuvvetlerden kaynaklı bir yüzeye tutunma olayı gerçekleşiyorsa fiziksel adsorpsiyon, eğer kimyasal bir bağ oluşumu sonucunda tutunum gerçekleşiyorsa bu olay kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır (Al-Ghouti ve Da’ana 2020). Pb^{+2} iyonlarının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon süreçleri Şekil 2.6’da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Pb^{+2} iyonlarının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunun şematik gösterimi

Şekil 2.6'dan görüldüğü üzere fiziksel adsorpsiyonda Pb^{+2} iyonları herhangi bir bağ kurmadan, yüklerinde değişiklik olmadan yüzeye tutunmuştur. Kimyasal adsorpsiyonda ise Pb atomları ve adsorban malzeme arasında kimyasal bağ oluşmuştur.

Fiziksel adsorpsiyon, van der Waals etkileşimi sayesinde gerçekleşmektedir ve hedef iyon ile adsorban malzeme arasındaki zayıf elektrostatik etkileşimler sonucu fiziksel bir tutunma olmasıdır. Fiziksel adsorpsiyon sürecinde entalpi düşüktür, adsorban ve hedef moleküllerin kimyasal yapılarında herhangi bir değişim olmaz, yeni bağlar oluşmaz ve enerji seviyesinde değişim yaşanmaz. Molekül ve adsorban yüzeyi arasında zayıf bir tutunma olduğundan dolayı bu süreç düşük enerjiyle tersine çevrilebilir ve tutunan moleküller yüzeyden ayrıştırılabilir. Oda sıcaklığında ($25^{\circ}C$) fiziksel adsorpsiyonun ömrü oldukça kısa olup yaklaşık 10^{-8} saniye seviyesindedir ve ancak $-170^{\circ}C$ gibi düşük sıcaklıklarda saniye mertebesine ulaşılabilir (Artioli 2008). Bağ oluşumu gerçekleşmediğinden ve yalnızca çekim kuvvetleri sonucunda gerçekleşen bir etkileşim olduğundan fiziksel adsorpsiyon olayı çok katmanlı gerçekleşebilir ancak adsorpsiyon ömrü her yeni katman için giderek azalır.

Kimyasal adsorpsiyonda ise fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak daha güçlü kuvvetler söz konusudur. Bu süreçte adsorban yüzeyi ve moleküller arasında elektron paylaşımı veya alışverişi sonucu oluşan kimyasal bağlar kurulur. Kurulan bağlar nedeniyle daha yüksek bir entalpi gözlenir ve zayıf kuvvetler bu bağları kıramayacağından adsorpsiyon ömrü uzayarak oda sıcaklığında saatler mertebesine yükselir. Kimyasal adsorpsiyonda ömür fiziksel adsorpsiyona kıyasla çok yüksektir ve yalnızca yüksek sıcaklıklarda ($>100^{\circ}C$) saniye mertebesine iner. Yüzey ve molekül arasında kimyasal bağ oluşumu gerçekleştiğinden tek katmanlı bir tutunma oluşur. Yüzeyde bağ yapabilecek bölgeler dolduğunda ise adsorpsiyon süreci dengeye ulaşır.

Bir adsorpsiyon sürecinin nasıl gerçekleştiğinin yorumlanması ve tutunmanın fiziksel veya kimyasal olduğunun anlaşılabilmesi için adsorpsiyon sürecinin zamana göre değişiminin kinetik modeller, iyon derişimine göre değişiminin izoterm ve sıcaklığa göre değişiminin termodinamik eşitlikler kullanılarak modellenmesi gerekir.

Bir malzemenin adsorban olarak kullanılabilirliği o malzemenin adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma yüzdesiyle yorumlanır. Bir malzemenin bir gramının adsorbe edebildiği iyon miktarı o malzemenin adsorpsiyon kapasitesi (q , mg/g) olarak adlandırılır. Uzaklaştırma yüzdesi (%) ise bir malzemenin sulu çözeltideki kirletici iyon derişiminin adsorpsiyon sonrasında yüzde kaçının giderildiğinin ölçüsüdür. Adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma yüzdesinin tespiti için kararlı iyonlarda adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında çözeltide bulunan kirletici iyon derişimi ICP (İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektrometresi) veya AAS (Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi) ile radyoaktif iyonların çözeltide bulunması durumundaysa çözeltideki radyoaktif izotoplar LSC (Sıvı Sintilasyon Sayacı) tekniğiyle sayılarak adsorpsiyon kapasitesi tespit edilebilir. Adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanmasında kullanılan eşitlik Eşitlik 2.1’de, uzaklaştırma yüzdesinin hesaplanmasında kullanılan eşitlik ise Eşitlik 2.2’de verilmiştir.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (2.1)$$

$$Uzaklaştırma (\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (2.2)$$

Bu eşitliklerde V çözelti hacmi (L), m kuru bazda katı kütlesi (g), q_t herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), C_i sıvının başlangıç iyon derişimi (mg/L), C_t ise sıvının herhangi bir t anındaki iyon derişimidir (mg/L). Adsorpsiyon sürecinin dengeye ulaşması için gerekli olan t süresi geçtiğinde adsorpsiyon kapasitesi q_t yerine q_e ve çözelti derişimi C_t yerine C_e olarak belirtilir.

Adsorpsiyon günümüzde başta radyokimyasal ayrıştırmalar ve kromatografik analizler olmak üzere çözelti, atık su ve havadan kirliliklerin giderilmesi, içme sularının yumuşatılması, ilaçların dokuya iletilmesi, kumaş yüzeylerine boyaların tutundurulması gibi geniş uygulama alanına sahip bir yöntemdir.

2.2.1 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon bir yüzey etkileşimidir ve diğer tüm kimyasal ve fiziksel süreçlerde olduğu gibi çevre koşullarından etkilenir. Bu nedenle adsorpsiyon kapasitesi koşullara bağlı değişken bir parametredir. Adsorpsiyon kapasitesini etkileyen bazı fiziksel parametreler, adsorban çeşidi, sulu çözeltiye eklenen adsorban miktarı, adsorbanın parça boyutu, sıcaklık, pH, başlangıç iyon derişimi, çalkalama hızı ve süre şeklinde sıralanabilir.

Adsorbanın çeşidi kapasiteyi ve uzaklaştırma yüzdesini etkileyen en önemli etkidir. Yüzey alanı ve gözeneklilik her adsorbanda farklılık gösterir. Bir malzemenin yüksek yüzey alanına sahip olması ve gözeneklerinin çok olması hedef molekül ve adsorban malzeme arasında bağ kurulabilecek daha çok bölge anlamına geleceğinden o malzemenin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına neden olacaktır. Diğer bir önemli parametre ise sulu çözelti içerisinde eklenen adsorban miktarıdır. Sulu çözelti içerisinde daha fazla adsorban eklenmesi daha çok bağlanma bölgesi anlamına gelmektedir ve buna bağlı olarak uzaklaştırma yüzdesinde artış gerçekleşecektir ancak adsorban miktarının artırılması gerçekleşen etkileşim sonucunda suya salınan iyon miktarını da artıracaktır ve bu da istenmeyen bir durumdur. Adsorban miktarının az olması durumunda ise uzaklaştırma yüzdesi çok düşük kalacağından yapılacak deneylerle en uygun miktarın tespit edilmesi gerekir. Buna ek olarak başlangıç iyon derişimi de adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma yüzdesine etki eden diğer önemli etkenlerdendir. Sulu çözeltideki iyon derişiminin çok yüksek olması adsorban yüzeyinin doymasına ve sulu çözeltideki uzaklaştırma yüzdesinin düşük olmasına neden olur.

Adsorpsiyonun gerçekleştiği sulu çözeltinin pH'ı kapasiteyi ve uzaklaştırmayı etkileyen başka bir parametredir. pH sulu çözeltideki iyonların yükünü ve dağılımını etkilediğinden dolayı adsorpsiyon kapasitesinin değişmesine neden olur. Adsorpsiyon sürecinin verimli bir şekilde gerçekleşebilmesi için yeterli etkileşim süresinin sağlanması gerekir. Sürenin çok düşük tutulması sonucunda adsorpsiyon tam verime ulaşamaz ve kapasitede düşme yaşanır. Bununla beraber sürenin çok uzun tutulması da istenilen bir durum değildir çünkü adsorban yüzeyindeki tutunma işlemi bir süre sonra dengeye ulaşır ve kapasite sabit hale gelir ve herhangi bir değişim gözlenmez. Sıcaklık adsorpsiyon termodinamiğini etkilediğinden tutunma sürecine etki eden bir diğer fiziksel parametredir. Sıcaklığın çok yüksek olması durumunda adsorban yüzeyi ve hedef molekül arasında kurulan bağlarda

kopmaya neden olabilir, çok düşük olması durumunda ise reaksiyon yeterli enerjiyi ortamdan alamadığından gerçekleşmeyebilir. Adsorpsiyon sürecinde çalkalama ya da karıştırma yapılması adsorban materyalin suda daha homojen bir şekilde dağılmasını sağlayacağından uygun çalkalama hızının tespiti de oldukça önemli olmakla beraber düşük bir çalkalama hızında yeterince homojen bir dağılım gözlenemeyeceğinden dolayı adsorpsiyon kapasitesinde düşme yaşanabilir. Çok yüksek çalkalama hızları ise yüksek enerji ihtiyacı doğurması ve endüstriyel çapta uygulanmasının zorluğu göz önünde bulundurulduğunda istenmeyen bir durumdur. Adsorban parça boyutu adsorpsiyon sürecini etkileyen diğer bir önemli parametredir. Parça boyutunun küçük olması yüzey alanının artmasına ve buna bağlı olarak hedef iyon ile adsorban materyal yüzeyindeki bölgelerin daha çok etkileşime girmesine neden olur. Buna ek olarak parça boyutunun düşük olması adsorban materyalin suda çözünmesini de kolaylaştırır. Ancak çok düşük bir parça boyutu adsorban materyallerin topaklanmasına da neden olabilir.

Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı adsorpsiyon sürecinden en yüksek verimin elde edilebilmesi için bütün bu fiziksel parametrelerin en uygun (optimum) değerlerinin tespit edilmesi gerekir ve bunun için farklı pH, süre, iyon derişimi, adsorban miktarı (katı-sıvı oranı), sıcaklık ve çalkalama hızında kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılarak yüksek adsorpsiyon kapasitesinin gözlemlendiği parametreler seçilmelidir.

2.2.2 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi adsorban malzemenin yüzeyinde tutabildiği (adsorbe edebildiği) adsorbatı (bu çalışmada Pb^{+2} iyonu) ve sulu çözeltideki adsorbatın adsorpsiyon sonrasındaki denge derişimi (C_e) arasındaki ilişki hakkında ve adsorpsiyon sürecinin nasıl gerçekleştiği hakkında bilgi verir. Literatürde atık sulardan Pb^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasının modellenmesinde en sık kullanılan izoterm modelleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermi'dir.

Langmuir izotermi dört varsayıma dayanır. Birincisi hedef iyonların adsorban yüzeyine kayıtsız bir şekilde bağlanmadığını, yalnızca uygun koşulları sağlayan belirli bağlanma bölgelerine van der Waals kuvvetleri veya kimyasal bağlar yoluyla tutunabileceğini önerir. İkincisi adsorpsiyon sürecinin sadece tek tabakada gerçekleştiğini, bir bağlanma bölgesine hedef bir molekül tutunduğunda bu bölgeye başka bir molekülün

tutunamayacağını söyler. Bu da adsorban yüzeyinin belirli bir tutunma sonrasında doyuma ulaşacağı anlamına gelir. Üçüncü varsayım, bağlanma bölgelerinin enerjisel olarak eşdeğer olduğunu ve enerjinin tüm bağlanma bölgeleri için aynı olduğunu kabul eder. Dördüncü varsayım göre ise bir bağlanma bölgesine tutunan molekülün diğer moleküllerle etkileşime girmediği ve buna bağlı olarak diğer moleküllerin adsorpsiyonuna etki edemediğini belirtir. Bu varsayımların sonucu olarak Langmuir modeline uygun gerçekleşen adsorpsiyon sürecinde yüzeye tutunan moleküllerin malzeme yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığı kabul edilir. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon ve desorpsiyon tersinir işlemlerdir.

Langmuir izoterminin modellenmesi için kullanılan eşitlik Eşitlik 2.3’de verilmiştir. Adsorpsiyon izoterminin grafiğinin çizilebilmesi ve uyarlanarak (fit edilerek) parametrelerin elde edilebilmesi için Eşitlik 2.3’ün doğrusal hale getirilmesi gerekir. Doğrusal hale getirilmiş Langmuir eşitliği Eşitlik 2.4’de verilmiştir.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.3 ve Eşitlik 2.4’de C_e Pb^{+2} iyonlarının denge derişimi (mg/L), q_e denge durumunda adsorban yüzeyine tutunan Pb^{+2} miktarı (mg/g), q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), K_L adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg) şeklindedir. Eşitlik 2.4’de verilen eşitliğe göre çizilen $C_e/q_e - C_e$ grafiğinin eğiminden q_m ve y eksenini kestiği noktadan da K_L parametreleri bulunur.

Freundlich izoterminin göre adsorpsiyon, Langmuir’in aksine tek katmanlı değil çok katmanlıdır. Buna ek olarak adsorpsiyon için gereken enerji sabit değil, değişkendir ve eksponansiyel olarak değişir. Bir yüzeye ne kadar fazla molekül tutunursa başka bir molekülün bağlanması o kadar düşük olasılıktır ve bağlanma için gereken enerji daha yüksektir. Buradan hareketle bu modele göre tutunmanın doyuma ulaşmayacağı ve moleküllerin adsorban yüzeyine sürekli olarak tutunacağı söylenebilir. Bu durum doğal olarak mümkün değildir ve Freundlich modelinin yüksek iyon derişimlerinde uygulanamaz olmasına neden olur (Artioli 2008). Freundlich izoterminin doğrusal olmayan eşitliği Eşitlik 2.5’de, doğrusal eşitliği ise Eşitlik 2.6’da verilmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n} \quad (2.6)$$

Bu eşitliklerde K_F ve n Freundlich sabitleridir. K_F minerallerin adsorbsiyon kapasitesini karakterize eden denge sabiti (mg/g) ve n sistem heterojenitesini gösteren parametredir. Eşitlik 2.6'de verilen eşitliğe göre çizilen $\ln q_e - \ln C_e$ grafiğinin eğiminden n ve y eksenini kestiği noktadan da K_F parametreleri bulunur.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi gauss enerjisinin heterojen yüzeylere dağılımı ile adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için kullanılır. Bu model mikro gözenekli sorbentlerin (aktif karbon, kil minalleri vb.) adsorpsiyonunun modellenmesi için kullanılır. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden farklı olarak Dubinin-Radushkevich modeli, adsorpsiyonun mineral üzerindeki gözeneklerine moleküllerin tutunarak bu gözeneklerin dolması şeklinde gerçekleştiğinin varsayıldığı yarı deneysel bir denklemdir. Bu modele göre adsorpsiyon kimyasal bir bağ oluşumuyla değil Van der Waals kuvvetlerini içeren çok katmanlı bir tutunumla gerçekleşir. Yani D-R modeline göre tutunma fiziksel adsorpsiyon şeklindedir (Şekil 2.5). Bu izotermin doğrusal olmayan eşitliği Eşitlik 2.7'de, doğrusal eşitliği ise Eşitlik 2.8'de verilmiştir.

$$q_e = q_m e^{-K' \varepsilon^2} \quad (2.7)$$

$$\ln (q_e) = \ln (q_m) - K' \varepsilon^2 \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.7 ve 2.8'de K' (mol^2/kJ^2) adsorpsiyon enerjisi sabitidir ve ortalama adsorpsiyon enerjisi (E , kJ/ mol) ile $E = \frac{1}{(2K')^{1/2}}$ eşitliğiyle bağıntılıdır. ε ise polanyi potansiyelidir ve $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$ eşitliği ile hesaplanmaktadır. Eşitlik 2.8'de verilen eşitliğe göre çizilen $\ln q_e - \varepsilon^2$ grafiğinin eğiminden K' ve y eksenini kestiği noktadan da q_m parametreleri bulunur.

Bu çalışmada Pb^{+2} iyonlarının doğal mineraller üzerinde adsorplanarak sulardan ayrıştırılması süreci Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermi kullanılarak incelenmiştir. Çizilen grafiklerin kullanılan doğrusal denkleme uygunluğunu gösteren R^2 değeri en yüksek olan model minerallerin kurşun adsorpsiyonuna en uygun izoterm olarak kabul edilmiştir.

2.2.3 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, sabit derişimde zamana göre yüzeye tutunmanın ölçüsüdür ve mineralin yüzeyindeki gözeneklere hedef moleküllerin difüzyonunu ölçmek için kullanılır. Bir adsorpsiyon sistemi tasarlanırken dikkate alınması gereken en önemli parametrelerden birisi kinetik modellemedir. Kinetik, adsorpsiyon sürecinin meydana gelme hızını belirler ve malzemenin yüzey yapısına, sulu çözeltideki iyon türü ve derişimine ve adsorpsiyonun sürekli sistemde yapıldığı durumlarda da buna ek olarak akış hızına bağlı olarak değişir. Literatürde adsorpsiyon kinetiğinin modellenmesinde farklı modeller uygulanmakla beraber en sık kullanılan modeller yalancı (pseudo) birinci derece kinetik (pseudo-first order), yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik (pseudo-second order), Elovich ve Parçacık İçi (IP) difüzyon modelidir (Kajjumba 2019). Özellikle yalancı (pseudo) birinci derece kinetik ve yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik literatürde hemen hemen her adsorpsiyon uygulamasında yaygın olarak incelenmektedir.

Adsorpsiyon süreci sırasında gerçekleşen reaksiyonun birinci dereceden bir eşitliğe benzer davranış göstermesi durumu yalancı (pseudo) birinci derece kinetik olarak tanımlanır. Yalancı (pseudo) birinci derece kinetik için lineer olmayan eşitlik Eşitlik 2.9'da bu eşitliğin lineer hale getirilmesiyle elde edilen eşitlik ise Eşitlik 2.10'da verilmiştir.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.9)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2.10)$$

Adsorpsiyon sürecinin ikinci dereceden bir eşitliğe benzer davranış göstermesi durumu ise yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik olarak tanımlanır. Yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik için lineer olmayan eşitlik Eşitlik 2.11'de, bu eşitliğin lineer hale getirilmesiyle elde edilen eşitlik ise Eşitlik 2.12'de verilmiştir.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.11)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.12)$$

Yukarıdaki eşitliklerde k_1 ve k_2 sırasıyla yalancı (pseudo) birinci ve yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik denklemlerinin hız sabitleridir. q_e denge durumunda mineral üzerinde adsorplanan kontaminant miktarı (mg/g), q_t ise t anında mineral üzerinde adsorplanan kontaminant miktarı (mg/g) dır. Eşitlik 2.10'da verilen eşitliğe göre çizilen $\ln (q_e - q_t) - t$ grafiğinin eğiminden k_1 ve y eksenini kestiği noktadan q_e parametreleri, Eşitlik 2.12'de verilen eşitliğe göre çizilen $t/q_t - t$ grafiğinin eğiminden k_2 ve y eksenini kestiği noktadan ise q_e parametreleri bulunur.

Parçacık içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından 1963'de önerilmiş bir model olmakla beraber o tarihten günümüze literatürde sıklıkla uygulanmaktadır. Bu modele göre adsorpsiyon üç farklı aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada moleküllerin adsorpsiyonu mineralin dış yüzeyine anlık şekilde tutunarak gerçekleşir. İkinci adımda moleküllerin mineral gözenekleri içerisine kademeli şekilde difüzyonu gerçekleşir. Üçüncü adım ise hedef moleküllerin yavaş yavaş daha büyük gözeneklerden mikro gözeneklere doğru hareket ettiği ve adsorpsiyon hızının düşerek dengeye ulaştığı son adımdır. Parçacık içi difüzyon modeli eşitliği Eşitlik 2.13'de verilmiştir.

$$q_t = k_3 t^{0.5} + b \quad (2.13)$$

Bu eşitlikte k_3 ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-0.5}$) parçacık içi difüzyon modelinin hız sabiti, b ise sınır tabaka kalınlığıdır ve b değeri ne kadar yüksekse tabaka etkisi de o kadar büyük olur. Eşitlik 2.13'de verilen eşitliğe göre çizilen $q_t - t^{0.5}$ grafiğinin eğiminden k_3 ve y eksenini kestiği noktadan ise b parametreleri bulunur.

Gerçekleştirilen çalışmada bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit minerallerinin kurşun adsorpsiyonu için yalancı (pseudo) birinci derece kinetik, yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri uygulanmıştır. Çizilen grafiklerin doğrusal denkleme uygunluğunu gösteren R^2 değeri en yüksek olan model minerallerin kurşun adsorpsiyonuna en uygun kinetik model olarak kabul edilmiştir.

2.2.4 Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyonun sürecinin termodinamik olarak incelenmesi Gibbs serbest enerjisi farkı (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişiminin (ΔS°) hesaplanması ve yorumlanması ile gerçekleştirilir.

Entalpi değişimi (ΔH°) gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin endotermik veya egzotermik olduğunun bilgisini verir. ΔH° değerinin pozitif olması endotermik (ısı alan), negatif olması ise egzotermik (ısı veren) bir tutunma süreci gerçekleştiğini gösterir. Entropi değişimi (ΔS°) ise gerçekleşen reaksiyonun rastgeleliği ile ilişkilidir. Pozitif entropi değişimi ($\Delta S^\circ > 0$) çözeltinin yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonun rastgeleliğindeki artışı temsil eder.

Gibbs serbest enerjisi (G) kimyasal bir sürecin gerçekleşme şekli hakkında bilgi edinmek için kullanılan bir enerjidir. Bir sistemin belli bir durumdaki serbest enerjisini direkt olarak ölçebilmemiz mümkün olmadığından termodinamik incelemelerde direkt olarak Gibbs serbest enerjisi (G) değil Gibbs serbest enerjisi farkı (ΔG°) kullanılır. Eğer $\Delta G^\circ < 0$ ise reaksiyon kendiliğinden (spontan), $\Delta G^\circ > 0$ ise reaksiyon zoraki gerçekleşir. $\Delta G^\circ = 0$ olduğu durumda ise reaksiyon dengede demektir. Adsorpsiyon sürecinde ΔG° 'nin hesaplanması için kullanılan eşitlik Eşitlik 2.14'te verilmiştir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_d) \quad (2.14)$$

Bu eşitlikte R gaz sabitidir ve değeri 8,314 J/(mol·K)'dir. T (K) sıcaklık, K_d (mL/g) ise dağılım katsayısıdır (Eşitlik 2.16). Eşitlik 2.14'e ek olarak ΔG° , entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) kullanılarak da ifade edilebilmektedir ve bu eşitlik Eşitlik 2.15'te verilmiştir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.15)$$

Adsorpsiyon süreci kendiliğinden (spontan) olarak gerçekleşen bir süreç olduğundan ΔG° değerinin negatif olması beklenmektedir.

Adsorpsiyon sürecinin termodinamik olarak incelenmesinde adsorban üzerinde tutunan kirletici derişiminin çözeltideki toplam kirletici derişimine oranı olan dağılım katsayısı (K_d) kullanılır. K_d değerinin hesaplanmasında kullanılan eşitlik, Eşitlik 2.16'da verilmiştir.

$$K_d = \frac{(C_i - C_t)V}{m C_t} \quad (2.16)$$

Bu eşitlikte C_i başlangıç iyon derişimi (mg/L), C_t t süresi sonrasındaki sonrasındaki iyon derişimi (mg/L), V sulu çözelti hacmi (mL), m ise sulu çözeltiye eklenen adsorban miktarı

(g)'dir. Eşitlik 2.14 ve 2.15 eşitlendiğinde K_d değeri entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) kullanılarak da ifade edilebilmekte olup, Van't Hoff denklemi Eşitlik 2.17'de verilmiştir.

$$\ln (K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.17)$$

Eşitlik 2.17'de verilen denkleme göre çizilen $\ln (K_d) - 1/T$ grafiğinin eğiminden ΔH° ve y eksenini kestiği noktadan da ΔS° değerleri elde edilir.

Gerçekleştirilen çalışmada Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik olarak incelenmesi için farklı sıcaklıklarda kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar kullanarak adsorpsiyon süreci termodinamik açısından incelenmiştir.

2.3 Adsorban Materyaller

Sulardaki ağır metal ve radyoaktif kirliliklerin giderilmesinde adsorpsiyon oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadır. İdeal bir adsorbanın sahip olması gereken özellikler hedef iyonla karşı (örneğin Pb^{+2}) yüksek seçicilik, gözenekli yapı, yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi ve düşük maliyet olarak sıralanabilir. Bunlara ek olarak kullanılan adsorban materyal doğa dostu olmalıdır ve kullanımı yeni kirliliklerin oluşmasına sebep olmamalıdır. Literatürde ağır metallerin adsorpsiyonu için aktif karbon (Shi vd. 2018), modifiye edilmiş poliakrilamid-perlit kompoziti (Akkaya 2012), poliakrilamid kompoziti (Akkaya ve Ulusoy 2011) ve aljinat-aktif karbon kompoziti (Cataldo vd. 2016) gibi çeşitli adsorbanlar kullanılmıştır. Atık sulardan Pb iyonlarının uzaklaştırılması için endüstriyel uygulamalarda aktif karbon sıklıkla kullanılmakta olup, bu adsorbana ek olarak geliştirilmiş perlit (Ghassabzadeh vd. 2010), zeolit (Rakhym vd. 2020), sepiyolit (Lazarevic vd. 2007) ve bentonit (Donat vd. 2005) mineralleri de kurşun adsorpsiyonu için denenmiştir. Bu tez çalışmasında adsorban materyal olarak doğal mineraller (bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit) kullanılmıştır. Bu minerallerin tercih edilmesinin başlıca sebepleri doğal olmaları, ülkemizde rezervlerinin yüksek olması nedeniyle kolay temin edilebilmeleri ve düşük maliyetleri olarak sıralanabilir. Bu minerallerin sahip oldukları düşük maliyet, desorpsiyon işlemi ile geri kazanımlarına ihtiyaç duyulmadan adsorpsiyon çalışmalarında tek seferlik kullanılmalarına olanak sağlar.

2.3.1 Bentonit

Simektitler yapısal olarak iki tetrahedral silika tabakası ve bu tabakaların arasına sıkışmış bir merkezi oktahedral alümina tabakasından oluşurlar. 2:1 orana sahip bu tabakalar tıpkı bir sandviç yapısını andırır ve bu katmanlarda gerçekleşen izomorfik yer değiştirme katmanlarda negatif bir yük oluşturur ve bu negatif yük ara katman boşluklarında bulunan Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Na^+ gibi katyonlarla dengelenir. Kimyasal formülleri $\text{Al}_2\text{H}_2\text{O}_{12}\text{Si}_4$ olan bentonitler, simektit grubunun bir üyesi olup alüminyum bakımından oldukça zengin ve esas olarak montmorillonitten oluşan kil mineralleridir. Bentonitler, alüminyum fillosilikatlar şeklinde olup, volkanik külün deniz ortamıyla etkileşimi sonucundaki değişim ile meydana gelirler. Buna bağlı olarak bentonitlerin kimyasal yapıları ve özellikleri, kökenleri olan volkanik külün temas ettiği suya ve koşullara göre değişir (Kumar ve Lingfa 2020). Farklı bentonit türlerinin isimlendirilmesinde, katman boşlukları arasında bulunan ilgili katyonların adları kullanılır. En yaygın bentonit türleri sodyum ve kalsiyum bentonitleridir. Kalsiyum bentonit doğada en çok rastlanan smektit iken, sodyum bentonit nispeten nadirdir (Murray 2006). Dünya bentonit rezervinin 1.870 milyar ton olduğu düşünülmektedir (İpekoğlu ve Kurşun 1997). ÖİK (2018) tarafından yayınlanan bilgilere göre ise Türkiye'deki bentonit rezervi yaklaşık 241 milyon ton olup bu değer dünya rezervinin yaklaşık %12,9'una karşılık gelmektedir. Türkiye'nin en önemli bentonit yatakları Edirne, Ankara, Eskişehir, Kütahya, Balıkesir, Çankırı, Konya, Tokat ve Ordu bölgelerinde bulunmakta olup bu tez çalışmasında kullanılan bentonit Ordu'dan temin edilmiştir.

Bentonitler, toprak stabilizasyonu, sondaj çamurları, demir cevheri peletleme, dolgu macunları, hayvansal gıdalar, kauçuk dolgular, kedi kumu gibi endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Murray 2006, MTA 2022). Bahsi geçen bu endüstriyel uygulamalara ek olarak literatürde bentonitlerin kullanılabileceği yeni alanlar üzerine çalışmalar yaygın bir şekilde devam etmektedir. Güncel olarak yapılan çalışmalarda bentonitlerin başta radyasyon zırlamada (Asal vd. 2021), doku mühendisliğinde (Sakr vd. 2020) ve ilaç iletim uygulamalarında (Qureshi vd. 2021) kullanımları araştırılmaktadır. Bunlara ek olarak, bentonitlerin esas maddesi olan montmorillonit dış katmanında, kenarlarında ve ara katman boşluklarında adsorpsiyon yapabilecek bölgelere sahiptir (Zhirong vd. 2011). Bentonitlerin sahip oldukları hidrofilik yapı ve

montmorillonitin sağladığı adsorpsiyon bölgeleri bu kil minerallerini adsorpsiyon uygulamaları için oldukça iyi bir seçim haline getirmektedir ve bu özelliklerinden dolayı Co^{+2} (Shahwan vd. 2006), Cu^{+2} ve Cd^{+2} (Karapinar ve Donat 2009), Eu^{+3} (Kyzioł-Komosińska vd. 2019), U^{+6} (Wang vd. 2017), Zn^{+2} (Sen ve Gomez 2011), Cr^{+3} (Castro vd. 2020) ve Pb^{+2} (Guerra vd. 2013) gibi pek çok zararları elementin bentonite ile adsorpsiyonu için araştırmalar gerçekleştirilmiş olup bu çalışmalar sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve uzaklaştırma yüzdeleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Literatürde bentonit kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon uygulamaları sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve uzaklaştırma yüzdeleri

Çalışma	Hedef iyon	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Uzaklaştırma yüzdesi (%)
Shahwan vd. 2006	Co^{+2}	9,7	97
Karapinar ve Donat 2009	Cu^{+2}	7,9	84
	Cd^{+2}	7,6	87
Kyzioł-Komosińska vd. 2019	Eu^{+3}	77,6	99
Wang vd. 2017	U^{+6}	9,1	-
Sen ve Gomez 2011	Zn^{+2}	68,5	-
Castro vd. 2020	Cr^{+3}	6,4	-
Guerra vd. 2013	Pb^{+2}	20,7	-

2.3.2 Perlit

Perlit temel olarak obsidyen mineralidir ve pomzadan elde edilmekte olup yapısal olarak %2-5 arasında su içeren, camsı yapıda bir mineraldir ve kimyasal formülü $\text{Al}_2\text{CaFe}_2\text{K}_2\text{MgNa}_2\text{O}_{12}\text{Si}$ şeklindedir. Perlit endüstriyel uygulamalarda ham haliyle kullanılabildiği gibi uygulanan termal işlemlerle genişletilmiş perlit haline getirilerek de kullanılabilmektedir. Genleştirilmiş perlit, ham perlitin 700–1200 °C gibi yüksek sıcaklıklara ısıtılarak yapısındaki suyun uzaklaştırılmasıyla elde edilmektedir ve uygulanan bu termal işlem, perlitin gözenekli yapısını artırarak orijinal hacminin 10 ila 20 kata kadar genişlemesine neden olur (Sarı vd. 2007). Uygulanan termal işlemler sonrasında amorf yapıdan kristal yapıya bir geçiş gerçekleşir ve bununla birlikte spesifik yüzey alanında artış gözlemlenir. Yüzey alanındaki bu artış, perlitin adsorpsiyon

yapabilecek bölgelerinin de artmasına neden olur ve buna bağılı olarak katyon değişim kapasitesinde de artış gözlenir (Doğan ve Alkan 2004). ABD Jeolojik Araştırma Kurumu (USGS) verilerine göre dünyada en yüksek perlit rezervine sahip lke Türkiye'dir ve ülkemizin muhtemel ve görünür perlit rezervi toplamı 5,6 milyar tondur (USGS Min. Com. Summaries 2017). 2016 yılı verilerine göre Türkiye, 1 milyon 66 bin ton perlit üretimi gerçekleştirmiştir ve dünya perlit üretiminde üçüncü sıradadır (İK,2018). Ülkemizin en önemli perlit yatakları Manisa, İzmir, Eskişehir, Kütahya ve Erzincan illerinde bulunmakta olup bu tez çalışmasında kullanılan genleştirilmiş perlit İzmir'den temin edilmiştir.

Genleştirilmiş perlit günümüzde endüstride yaygın olarak kullanılmakta olup perlitin başlıca uygulama alanları yüksek su tutuculuğu nedeniyle tarım sektörü, esneklik ve düşük ses geçirgenliği nedeniyle inşaat sektörü, ısıya karşı yüksek dayanıklılığı ve farklı sıcaklıklarda dahi yüksek yapısal stabilitesi nedeniyle soğuk hava depolarının ve sıvılaştırılmış gaz tanklarının ısı yalıtımında kullanılmaktadır. Bu endüstriyel uygulamalara ek olarak yüksek dünya rezervi ve buna bağılı olarak ekonomik olması, yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı nedeniyle perlit adsorpsiyon uygulamaları için de oldukça uygun bir malzemedir. Literatürde perlitin, kadmiyum (Mathialagan ve Viraraghavan 2002), toryum (Talip vd. 2009), kobalt (Ghassabzadeh vd. 2010) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda kullanımı incelenmiştir. Bu iyonlara ek olarak perlit farklı çalışmalarda (Sarı vd. 2007, Ghassabzadeh vd. 2010, Irani vd. 2011, Vijayaraghavan ve Raja 2014) sulu çözeltilerden kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda da kullanılmış olup bu çalışmalar sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve uzaklaştırma yüzdeleri izelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 Literatürde perlit kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon uygulamaları sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve uzaklaştırma yüzdeleri

Çalışma	Hedef iyon	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Uzaklaştırma yüzdesi (%)
Mathialagan ve Viraraghavan 2002	Cd ⁺²	0,64	55
Talip vd. 2009	Th ⁺⁴	-	84
Ghassabzadeh vd. 2010	Co ⁺²	1,05	46
	Pb ⁺²	6,27	99
Sarı vd. 2007	Cu ⁺²	8,62	80
	Pb ⁺²	13,39	95
Irani vd. 2011	Pb ⁺²	8,9mg/g	-
Vijayaraghavan ve Raja 2014	Pb ⁺²	26,9mg/g	-
	Cu ⁺²	5,7mg/g	
	Ni ⁺²	3,4mg/g	
	Cd ⁺²	2,81mg/g	

2.3.3 Sepiyolit

Kimyasal formülü $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ olan sepiyolit doğal, magnezyum silikatlı bir kil mineralidir. Sepiyolit çeşitli boyutlarda mikro gözenekli kanallara ve lifli bir yapıya sahiptir (Lazarevic vd. 2007, Doğan vd. 2008). Sepiyolit yapısı, iki silika tetrahedron tabakası arasında bir magnezyum oktahedral tabaka olan 2:1 tabakalı şeritlerden oluşur (Madejová vd. 2017). Bu şeritler, SiO_4 tetrahedranın Si-O-Si bağları yoluyla ters çevrilmesiyle birbirine bağlanır. Diğer kil minerallerinin aksine sepiyolitler sürekli olamayan bir oktahedral tabakaya sahiptir ve bu tabakalar sepiolit yapısının lif eksenine paralel tünel benzeri gözeneklere sahip olmasını sağlar (Tartaglione vd. 2008). Değiştirilebilir magnezyum katyonları iki yapısal su molekülü (bağlı su) ile koordineli oktahedral tabakaların kenarlarında bulunurlar. Bu bağlı su ayrıca kanallardaki boş alanı dolduran hidrojen bağları ile zeolitik suya bağlanır (Mahmoud vd. 2017). Ülkemiz sepiyolit rezervi yaklaşık 13,5 milyon ton olmakla beraber (ÖİK 2018) bu sepiyolit rezervlerinin %4,53'ü (612.000 ton) Eskişehir bölgesinde bulunmaktadır. Gerçekleştirilen tez çalışmasında kullanılan sepiyolit Eskişehir'den temin edilmiştir.

Sepiyolit, emici, reolojik ve katalitik özelliklerinden dolayı endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Sepiyolitler şişmeyen killerdir, hafiftirler ve geniş bir yüzey alanına sahiptirler. Sahip oldukları bu üstün özellikler sepiyolitlerin adsorpsiyon uygulamalarında tercih edilmesini sağlar. Literatürde sepiyolitler doğal halleriyle sulu çözeltilerden arsenik (Guerra vd. 2010), uranyum (Donat 2009) ve kurşun (Bektaş vd. 2004) gibi iyonların adsorpsiyonunda kullanılmış olup doğal sepiyolit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarına ek olarak sepiyolit kilinin adsorpsiyon kapasitesi asit aktivasyonu (Lazarevic vd. 2007), demir emdirme (Yu vd. 2016) ve kimyasal modifikasyon (Doğan vd. 2008) gibi yüzey modifikasyonları ile artırılarak da kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4 Literatürde sepiyolit kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon uygulamaları sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve uzaklaştırma yüzdeleri

Çalışma	Hedef iyon	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Uzaklaştırma yüzdesi
Guerra vd. 2010	As ⁺⁵	5,4	-
Donat 2009	U ⁺⁶	34,6	96
Bektaş vd. 2004	Pb ⁺²	93,4	-
Lazarevic vd. 2007	Pb ⁺²	72,5	
	Cd ⁺²	25,9	-
	Sr ⁺²	14,0	
Yu vd. 2016	Co ⁺²	18,85	
	Cd ⁺²	14,15	-
Doğan vd. 2008	Zn ⁺²	14,2	
	Cu ⁺²	11,9	
	Co ⁺²	10,9	
	Fe ⁺³	6,7	-
	Mn ⁺²	5,4	
	Cd ⁺²	5,0	

2.3.4 Doğal zeolit (klinoptilolit)

Klinoptilolitler, alkali alüminosilikat yapıda kil mineralleridir ve doğal zeolitler içerisinde en yaygın olarak bulunanlardan biridir. Yapısı, su moleküllerinin ve değişebilir katyonların (örneğin: kalsiyum, potasyum ve sodyum) serbestçe hareket ettiği bir dış silika ve alümina tetrahedral tabakadan oluşur. Klinoptilolit kimyasal formülü içerdiği katyonlara göre değişmekle beraber temsili olarak $(Na_2, K_2, Ca)_3Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$ şeklinde gösterilmektedir. Klinoptilolit kâğıt üretimi, baca gazlarının temizlenmesi, maden yataklarının aranması (MTA 2022) gibi pek çok endüstriyel uygulamada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ülkemiz zeolit yataklarının büyüklüğü, kalitesi, işletilebilirliği açısından oldukça zengindir ve ülkemizde 344.148.875 ton zeolit rezervi bulunmakta olup, bu rezervin büyük bölümünü klinoptilolit oluşturmaktadır (MTA 2022). Türkiye'nin mevcut zeolit yatakları Ankara-Beyşehir-Polatlı, Kütahya-Emet, Gördes, Kırka, Karamürsel, Urla, Balıkesir-Bigadiç ve Kapadokya bölgesinde yer almaktadır. Bu çalışmada kullanılan klinoptilolit minerali Nevşehir'den temin edilmiştir.

Endüstriyel uygulamalara ek olarak sahip oldukları yüksek iyon değişim kapasitesi klinoptilolitleri ve doğal zeolitleri adsorpsiyon uygulamaları için de ideal birer aday haline getirmektedir. Literatürde kontamine sulardaki katyonik radyoizotopların zeolitlerin kristal yapısında bulunan sodyum ve diğer iyonlar ile yer değiştirerek bu izotopların mineraller üzerine adsorplanabildiği belirtilmiştir (Vipin vd. 2016). Bu özelliklerinden dolayı zeolitler literatürde nükleer santral atıklarının işlenmesi (Dyer vd. 2018), sezyum ve stronsiyum gibi fisyon ürünlerinin atık sulardan adsorpsiyonu (Sterba vd. 2018) ve sulardan amonyakın adsorpsiyonu (Zabochnicka-Świątek ve Malińska 2010) gibi pek çok uygulamaya ek olarak farklı çalışmalarda (Günay vd. 2007, Wang vd. 2008, Rakhym vd. 2020) sulu çözeltilerden Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu için kullanılabilirliği incelenmiş olup bu çalışmalar sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve uzaklaştırma yüzdeleri Çizelge 2.5'de verilmiştir.

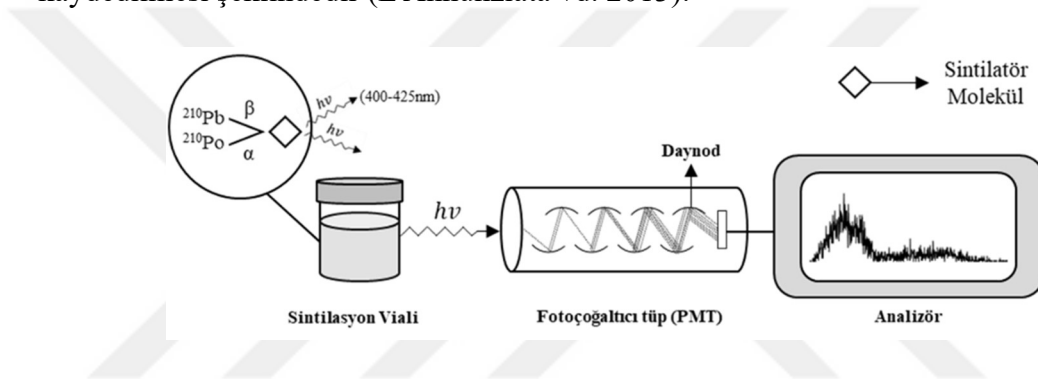
Çizelge 2.5 Literatürde zeolit kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon uygulamaları sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve uzaklaştırma yüzdeleri

Çalışma	Hedef iyon	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Uzaklaştırma yüzdesi (%)
Sterba vd. 2018	Cs ⁺¹	45 – 54	-
	Sr ⁺²	21 – 30	
Zabochnicka-Świątek ve Malińska 2010	NH ₃	3,72	49,6
Günay vd. 2007	Pb ⁺²	80,9	-
Wang vd. 2008	Cu ⁺²	23	-
	Pb ⁺²	68	
Rakhym vd. 2020	Pb ⁺²	14	-

Gerçekleştirilen farklı çalışmalardan elde edilen veriler göz önünde bulundurulduğunda zeolitlerin yapısındaki silisyum/alüminyum (Si/Al) oranının zeolitlerin adsorpsiyon performansında önemli rol oynadığı ve yüksek Si/Al oranına sahip zeolitlerin daha iyi termal ve fiziksel stabiliteye, düşük Si/Al oranına sahip zeolitlerin ise, yapılarındaki alüminyum kaynaklı katyonik bölgelerin daha fazla olması nedeniyle, daha yüksek iyon değişim ve adsorpsiyon performansı sergilediği görülmüştür (Delkash vd. 2015). Buradan hareketle bir zeolitin Pb⁺² ve ²¹⁰Pb iyonların adsorpsiyonu için kullanılabilirliği yorumlanırken buna ek olarak Si/Al oranının da göz önünde bulundurulması gerektiği söylenebilir.

2.4 Sıvı Sintilasyon Sayım (LSC) Sistemi ve sularda radyoaktivite ölçümü

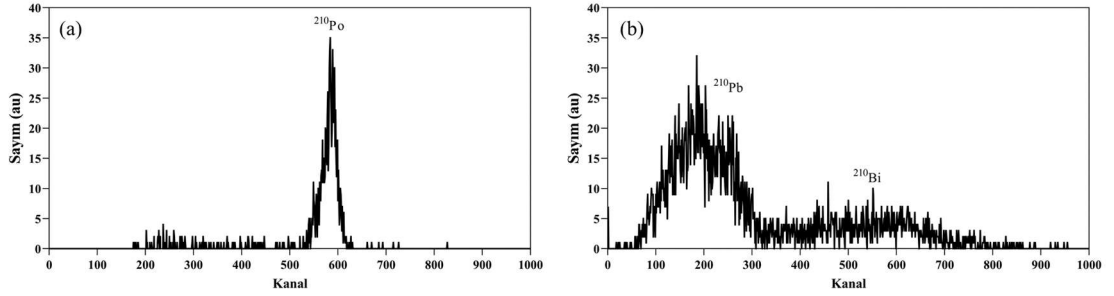
Sıvı sintilasyon sayım sistemi (LSC) sulardaki ^{210}Pb 'nin tayini için uygulanabilen ve başlıca uygulama alanları çevre radyoaktivitesinin izlenmesi, doğal ve insan kaynaklı radyonüklidlerin tayini, nükleer adli bilimler, nükleer kaza sonrası kirlenmenin tespit ve takibi olan bir sistemdir. Şekil 2.7'de LSC sisteminin çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir. Temel olarak LSC sayım sisteminin çalışma prensibi alfa veya beta parçacığı yayınlayan bir radyonüklidin bozunumu sonucunda açığa çıkan enerjinin sintilasyon kokteyli yardımıyla ışık parıldamaları (sintilasyon) haline getirilmesi ve elde edilen sintilasyon fotonlarının fotoçoğaltıcı tüp (PMT) ve analizör yardımıyla kaydedilmesi şeklindedir (L'Annunziata vd. 2013).



Şekil 2.7 Sıvı sintilasyon sayım sistemi kullanılarak ^{210}Pb sayımının şematik gösterimi (Yücel vd. 2015)

Cam vialde beta bozunumu yapan bir radyonüklid (bu çalışma için ^{210}Pb) örneği ile uygun sintilasyon kokteyli homojen ve berrak bir çözelti oluşturacak şekilde karıştırılır. ^{210}Pb radyonüklidinin bozunumu sonucunda oluşan beta parçacığı sintilasyon kokteyli tarafından soğurulur ve sonrasında ışık fotonları yayınlanır (Benito vd. 2012). Bu sırada ^{210}Pb radyonüklitinin bozunma ürünleri olan ^{210}Bi (beta yayınlayıcı) ve ^{210}Po (alfa yayınlayıcı) radyonüklitleri de sintilasyon kokteyli ile aynı şekilde etkileşerek ışık fotonları oluşturur. Bu ışık fotonları sintilasyon kokteyli içerisinde bulunan dalga boyu kaydırıcı moleküller yardımıyla mavi ışığa dönüştürülür. Vialden yayılan mavi ışık fotoçoğaltıcı tüpün katoduna ulaşır ve yüzeyde fotoelektronlar oluşmasına sebep olur. Ardından bu fotoelektronlar PMT içerisindeki daynolara uygulanan yüksek gerilim sayesinde çoğaltılarak işlenebilir bir puls haline gelir. PMT çıkışında elde edilen puls, sintilasyonun toplam şiddeti ile orantılıdır. Bu puls elektronik devrede işlenerek puls yüksekliği, parçacığın enerjisini ifade eden dijital bir değere dönüştürülerek analizöre

iletilir. Analizör yardımı ile sayılan pulsar LSC kanalının dijital değeri ile karşılaştırılarak konumlandırılır ve spektrum haline getirilerek bilgisayara aktarılır. Böylelikle elde edilen spektrum değerlendirilerek, radyasyonun enerjisi ve sintilasyon kokteylinde çözünen radyoaktif madde miktarı hakkında bilgi edinilir. Tez çalışmasında kullanılan ^{210}Pb içeren çözeltinin LSC spektrumu Şekil 2.8a-b’de verilmiştir.



Şekil 2.8 ^{210}Pb içeren bir çözelti için elde edilen a) alfa ve b) beta spektrum örneği

LSC’de alfa ve beta tayininden alfa ve beta puls ayırımını sağlamak amacıyla kullanılan yöntemler vardır. Bunlardan birisi olan puls şekil analizi (PSA) kalibrasyonu alfa ve beta puls şekillerinin farkından yararlanarak yapılır. Bu sayede optimum alfa/beta ayırımı mümkündür. Ayrıca aktivitesi bilinen standart alfa ve beta kalibrasyon örnekleri kullanılarak dedektöre ait alfa ve beta verimleri ve örnek kütesinden kaynaklı sönmülemenin (sayımdaki kaybın) verime etkisini belirlemek amacıyla da kalibrasyonlar yapılır. Uygun protokoller oluşturularak yapılan sayımlar sonrasında aktivite derişiminin hesabı Eşitlik 2.18 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$A = \frac{N/t_c}{V \cdot \varepsilon} \quad (2.18)$$

Eşitlik 2.18’de A, aktivite derişimi (Bq/L), N ölçümler sonucu elde edilen net sayım, t_c sayım süresi (saniye), ε dedektör verimi (%), V örnek hacmi (L)’dir. Aktivite derişimleri hesaplanırken Eşitlik 2.18’e ek olarak kullanılan sıvı sintilasyon sayım sisteminin asgari ölçülebilen derişim (MDC) değerinin de hesaplanması gereklidir. Yapılan ölçümlerin MDC değeri Güven (2015) tarafından verilen Eşitlik 2.19 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$MDC = \frac{2,71 + 4,65 \cdot \sqrt{B \cdot t_c}}{\varepsilon \cdot t_b \cdot V} \quad (2.19)$$

Eşitlik 2.19’da B doğal fon sayım hızı (cps), t_e örneğin sayım süresi (saniye), t_b doğal fon sayım süresi (saniye), ε dedektör verimi (%), V örnek hacmi (L)’dir.



3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Adsorbanlar

Bu tez çalışmasında kullanılan kalsiyum bentonit Ordu Ünye mevki, genleştirilmiş perlit İzmir Menderes-Cumaovası mevki, sepiyolit Eskişehir Güneşli mevki, zeolit ise Nevşehir Tuzköy mevki'den temin edilmiştir. Bu minerallerin deneylerde kullanımı öncesinde suda çözünebilen safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla mineraller saf su (Millipore marka Elix 5 UV model) ile yıkanmış ve 110°C'ye ayarlanan etüv (MIPRO marka MLF120 model) içerisinde 4 saat kurutularak agat havan yardımıyla ezilmiştir. Tezin ilk aşamasında bu minerallerin yapısal karakterizasyonları yapılmış ve fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. İkinci aşamada ise bu materyaller kesikli adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak kullanılmıştır.

3.2 Adsorban Materyallerin Yapısal Karakterizasyonu

Materyallerin mineralojik ve petrografik özellikleri X-Işını Difraktometresi (XRD), X-Işını Floresans (XRF), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) kullanılarak karakterize edilmiştir. Malzemelerin XRD ve XRF analizleri Ankara Üniversitesi Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (YEBİM), FTIR analizleri Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu (TENMAK)-Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN), SEM-EDS analizleri ise Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsünde gerçekleştirilmiştir.

Öğütülerek toz haline getirilen numunelerin X-Işını Difraktometre (XRD) analizleri İnel marka Equinox 1000 model X-Işını Difraktometresi (XRD) cihazında 30mA ve 30kV'da kobalt (Co) anot kullanılarak $0^\circ < 2\theta < 60^\circ$ açı aralığında 0.02° 'lik açısal adımlarla gerçekleştirilmiştir. Co anotta alınan ölçümler Cu'a dönüştürülerek ASTM kartlarıyla eşleştirilmiştir. Numunelerin kimyasal analizleri Spectro marka X-LAB 2000 model Polarize Enerji Dispersif X-Işını Floresans Spektrometresi (PED-XRF)'nde ana element oksit ve iz element analizleri yaptırılmıştır. USGS'in farklı bileşimdeki kayalar için oluşturduğu standartlar kullanılarak cihazın kalibrasyonu yapılmış ve analizler Tq-7220 yöntemi kullanılarak yaptırılmıştır. Numunelerin FTIR analizleri Varian/660-IR FT-IR

spektrometresi ile 4000-400 cm^{-1} aralığında yaptırılmıştır. Minerallerin elektron mikroskop görüntüleri ve elementel bileşimi ZEISS EVO 40 SEM/EDX cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

3.3 Adsorban Materyallerin Fizikokimyasal Özellikleri

Numunelerin adsorban olarak kullanılabilirliğinin göstergeleri olabilecek yüzey alanı, yoğunluk, sıfır yük noktası, zeta potansiyeli, su tutma, katyon değişim kapasitesi, parça boyutu gibi fiziko-kimyasal özellikleri incelenmiştir. Malzemelerin yüzey alanı tek noktalı Braun-Emmet-Teller (BET) yöntemi kullanılarak azot adsorpsiyon izotermi yardımıyla hesaplanmıştır. Adsorbanların farklı pH değerlerindeki ($\text{pH} = 3, 5, 7, 9$ ve 11) yüzey yükleri ve sıfır yük noktası olan pH değeri tuz ekleme tekniği ile tespit edilmiştir. Ek olarak $\text{pH}=7$ 'deki zeta potansiyel analizleri Malvern marka Nano ZS90 model zetasizer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Materyallerin yoğunluğu helyum piknometre yardımıyla ölçülmüştür. Adsorbanların parça boyut dağılımları saf suda 500 dev/dk karıştırma hızında Malvern Mastersizer 3000E yardımıyla ölçülmüştür. Su tutma ve katyon değişim kapasitesi ise sırasıyla ASTM C127-88 (1993) ve ASTM C837-09 (2009) standartlarında bahsedilen yöntemler temel alınarak bulunmuştur. Numunelerin BET yüzey alanı analizi ve zeta potansiyel analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkez Laboratuvarında, helyum piknometre analizi Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu (TENMAK)-Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN), ortalama parça boyutu ve parça boyut dağılımı analizi ise Ankara Üniversitesi Süperiletken Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezinde gerçekleştirilmiştir.

Materyallerin yüzey yüklerinin ve sıfır yük noktalarının tespiti için Bakatula ve arkadaşları (2018) tarafından kullanılan tuz ekleme metodu kullanılmıştır. Bu kapsamda beş farklı 50mL'lik cam şişe içerisine 40mL 0.1M NaNO_3 çözeltisi ve 0.2g adsorban eklenmiş ve karıştırılmıştır. Şişelerin pH'ı sırasıyla $\text{pH} = (3, 5, 7, 9 \text{ ve } 11) \pm 0,1$ olacak şekilde 0.1M HNO_3 ve 0.1M NaOH ilaveleri yapılarak pH değerleri ayarlanmış ve başlangıç pH değeri (pH_i) kayıt altına alınmıştır. Şişeler dairesel çalkalamalı inkübatör (MIPRO marka MCI120 model) içerisine yerleştirilmiş ve 200dev/dk çalkalamada 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonrasında şişeler inkübatör içerisinden çıkartılmış ve karışımların pH değeri tekrar ölçülmüş nihai pH değerleri de (pH_f) kayıt altına alınmıştır. Sıfır yük noktasının tespiti için ΔpH 'a ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) karşılık pH_i grafiği çizdirilmiş ve

doğrusal bir eğriye uyarlanmıştır. Bu eğrinin X eksenini kestiği noktadaki pH değeri sıfır yük noktası olarak belirlenmiştir. Bu pH'dan düşük pH'larda materyal pozitif yüzey yüküne, yüksek pH'larda ise negatif yüzey yüküne sahiptir.

Adsorban materyallerin su tutma kapasiteleri ASTM C127-88 standardına uygun olarak tespit edilmiştir. Bunun için bir miktar malzeme saf su içerisinde, oda sıcaklığında (25°C) 24 saat bekletilmiştir. Bekleme işlemi sonrasında materyal filtre edilmiş ve yüzeydeki fazla suyun uzaklaştırılması amacıyla bir filtre kağıdı üzerine alınmıştır. Islak numunelerden yaklaşık 1 gram tartılmış ve bu numuneler 110°C'ye önceden ısıtılmış etüvde 4 saat bekletilerek kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında numuneler yeniden tartılmış ve kütle kaybından yola çıkılarak materyallerin su tutma kapasiteleri tespit edilmiştir. Bu süreç üç kez tekrar edilmiş olup, deneylerde elde edilen ortalama sonuç su tutma kapasitesi olarak kabul edilmiştir.

Materyallerin katyon değişim kapasitelerinin (Cation exchange capacity (CEC), mEq/100g) tespit edilmesi için metilen mavisi absorpsiyonu yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, metilen mavisi mineralin bulunduğu çamura (mineral-su karışımı) eklendiğinde, metilen mavisindeki iyonlar (Cl^- ve $C_{16}H_{18}N_3S^+$ iyonları) mineralin iç ve dış yüzeylerindeki iyonlar ile yer değiştirir. Bu sayede mineralin absorbe edebildiği metilen mavisi miktarı tespit edilmiş ve katyon değişim kapasitesi belirlenmiş olur. Minerallerin katyon değişim kapasitelerinin belirlenmesi için ASTM C837-09'ye uygun olarak önce 2 gram numune tartılmış ve 300 mL saf su içerisine ilave edilmiştir. Numune homojen bir dağılım oluşana kadar, yaklaşık 5 dakika, manyetik karıştırıcı yardımıyla 300 dev/dk'da karıştırılmıştır. Homojen bir dağılım elde edildikten sonra karışıma az miktarlarda (2-5mL) metilen mavisi boyası ilave edilmiş ve her ilaveden sonra karışımdan pipet yardımıyla örnek alınarak ve filtre kağıdı üzerine damlatılmıştır. Filtre kağıdı üzerindeki boyanın dağılımı incelenmiş ve ortası koyu, etrafı açık mavi bir hale olan boya damlası görünümü elde edilene kadar bu süreç tekrarlanmıştır. Koyu mavi boya damlasının etrafında açık mavi bir hale görülmesi, mineralin yüzeyinin boyaya doyduğu ve daha fazla boya absorbe edemediği anlamına gelmekte olup, bu halenin elde edildiği boya miktarı kayıt altına alınmıştır. Sonrasında kayıt altına alınan boya miktarı Eşitlik 3.1'de (Topal 1996, ASTM 2009) yerine konularak minerallerin katyon değişim kapasitesi tespit edilmiştir.

$$CEC = \left(\frac{100}{W_B}\right) \cdot V_{MB} \cdot N_{MB} \quad (3.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte CEC katyon değişim kapasitesi (meq/100g), W_B kil mineralinin kütlesi (g), V_{MB} mavi halenin görüldüğü boya hacmi (mL), N_{MB} ise kullanılan metilen mavisi boyasının normalitesidir (N). Bu deney kapsamında kullanılan metilen mavisi boyası hazır olarak temin edilmiş olup, normalitesi 0,03125 N'dir.

Yukarıda bahsedilen analizlere ek olarak materyallerin suda çözünme miktarı ve suya bıraktığı iyonlar da incelenmiştir. Bu kapsamda yaklaşık 1g materyal tartılmış ve 25°C'de farklı beherlerde 100mL'lik saf su içerisinde 24 saat bekletilmiştir. Bekleme sonrasında numuneler mavi bant filtre kağıdı yardımıyla süzölmüş ve filtratlar ICP-OES yardımıyla analiz edilmiştir. Filtre kağıdı üzerinde kalan mineral ise 80°C'de 4 saat kurutulmuş ve kütle kayıpları incelenerek bu adsorbanların suya geçme miktarı hesaplanmıştır.

3.4 Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit minerallerinin Pb^{+2} adsorpsiyon kapasitelerinin tespiti için ASTM 4646-03'e uygun olacak şekilde kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri kapsamında uzaklaştırma yüzdesinin en yüksek olduğu koşulların (optimum koşullar) tespit edilmesi amaçlanmış olup, buna yönelik olarak farklı pH, süre, iyon derişimi, katı-sıvı oranı, sıcaklık ve çalkalama hızlarında deneyler gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde kararlı kurşun kaynağı olarak kurşun nitrat ($Pb(NO_3)_2$) (Sigma-Aldrich, ≥ 99.0 saflık) kullanılmış ve saf suya kurşun nitratın kontrollü olarak eklenmesi ile farklı Pb^{+2} iyon derişimlerinde (100 - 800 mg/L) stok çözeltiler hazırlanmıştır. Stok çözeltilerin hazırlanması sırasında kullanılan $Pb(NO_3)_2$ tuzunun molar kütlesi 331,2g/mol'dür ve bu molar kütlenin 207,2g'ı kurşuna, 124 gramı ise nitrat'a aittir. Buradan hareketle 1g $Pb(NO_3)_2$ tuzunda yaklaşık 0,626g kurşun bulunduğu hesaplanabilir. Gerçekleştirilen deneyler sırasında saf su içerisindeki Pb^{+2} iyon derişiminin istenilen miktara ayarlanması için 0,626g Pb/1g $Pb(NO_3)_2$ oranı göz önünde bulundurularak hazırlanan stok çözeltiler, bu çözeltilerin hacimleri, Pb^{+2} derişimleri ve bu derişimi elde etmek için eklenen $Pb(NO_3)_2$ miktarı Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kesikli adsorpsiyon deneylerinde kullanılan stok çözeltiler ve bu stok çözeltilerin Pb^{+2} derişimleri

Stok Kodu	Kullanıldığı Deney	$Pb(NO_3)_2$ miktarı (mg)	Hacim (mL)	Pb^{+2} Derişimi (mg/L)
PbS-1	pH	320 ± 10	1000	200 ± 6
PbS-2	Süre	1276 ± 40	2000	400 ± 12
PbS-3	İyon Derişimi	40 ± 1	250	100 ± 3
PbS-4	İyon Derişimi	320 ± 10	250	800 ± 24
PbS-5	Katı-Sıvı Oranı	640 ± 20	1000	400 ± 12
PbS-6	Çalkalama Hızı	640 ± 20	1000	400 ± 12
PbS-7	Sıcaklık	640 ± 20	1000	400 ± 12
PbS-210	LSC	400 ± 13	500	400 ± 12

Adsorpsiyon deneylerinde öncelikle optimum pH'ın belirlenmesi amacı ile literatürdekine benzer şekilde parametreler belirlenmiş olup, başlangıç Pb^{+2} derişimi (C_{Pb}) 200mg/L, sıcaklık (T) 25°C, katı-sıvı oranı (m/V) 5g/L, çalkalama hızı 75 dev/dk ve deney süresi (t) 24 saat olarak seçilmiştir (Sarı vd. 2007, Wang vd. 2009, Ghassabzadeh vd. 2010, Kul vd. 2010, Sharipifour vd. 2015, Pawar vd. 2016). Adsorpsiyon deneyleri için hazırlanan stok çözeltiler 50 mL'lik cam şişelere alınmış ve istenilen katı-sıvı oranını sağlayacak şekilde bu şişeler içerisine adsorban mineraller ilave edilmiştir. Adsorban mineralin homojen olarak dağılması için manyetik karıştırıcı yardımıyla çözelti karıştırılarak, çözeltilerin pH değerleri 1M hidroklorik asit (HCl) ve 1M sodyum hidroksit (NaOH) ile ayarlanmıştır. Bütün şişeler için ortam pH'ı (3-9) ayarlandıktan sonra, şişeler belirlenen sıcaklık ve çalkalama hızında belirli süre boyunca inkübatörde bekletilmiştir. Sonrasında şişeler inkübatörden çıkartılmış ve çözelti vakum pompası yardımıyla mavi bant filtre kağıdından süzülerek, katı ve sıvı fazlar birbirinden ayrıştırılmıştır. Sıvı örneklerdeki kurşun derişimleri İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) kullanılarak belirlenmiştir. ICP-OES analizine gönderilecek numuneler amber cam şişelerde buzdolabında 4°C'de bekletilmiştir.

Başlangıç iyon derişiminin doğrulanması amacıyla stok çözeltilerden de numuneler alınmış ve bu numunelerin de ICP-OES analizleri gerçekleştirilmiştir. Sıvı örneklerin ICP-OES analizleri (Spectro marka Genesis model) Ankara Üniversitesi Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (YEBİM)'nde yaptırılmıştır. Filtrasyon sonrası ayrıştırılan katılar da etüvde kurutulmuştur. Optimum adsorpsiyon koşullarında yapılan deney sonrası elde edilen katılar için XRF analizleri YEBİM'de yaptırılmıştır.

Adsorpsiyonu etkileyen diğer parametreler olan zaman, iyon derişimi, katı-sıvı oranı, çalkalama hızı ve sıcaklık deneyleri, yukarıda detaylı olarak anlatılan pH deneyine benzer bir prosedür takip edilerek yapılmış olup, optimum parametrelerin tespiti için gerçekleştirilen deneyler ve bu deneyler sırasında kullanılan parametreler Çizelge 3.2'de verilmiştir. Çizelge 3.2'de verilen adsorpsiyon deneyleri adsorban olarak kullanılan bütün mineraller (bentonit, sepiolite, perlit, klinoptilolit) için tekrarlanmıştır. Ayrıca kesikli adsorpsiyon deneylerinin tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için her kesikli adsorpsiyon deneyi sırasında rastgele seçilen bir parametre ile adsorpsiyon deneyi ikinci bir kez daha tekrarlanmış ve her iki kesikli adsorpsiyon deneyi arasındaki adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma yüzdesi farkları kıyaslanmıştır.

Gerçekleştirilen deneylerin belirsizliği mezürden kaynaklı belirsizlik (%1), mikropipetten kaynaklı belirsizlik (%0,6), kullanılan hassas teraziden kaynaklı belirsizlik (%0,1) ve deneyi gerçekleştiren kişiden kaynaklı belirsizlik (%3) olacak şekilde tespit edilmiştir. Ek olarak gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneylerinde ICP-OES analizinden kaynaklı belirsizlik (%4) ve alfa ve beta aktivite derişimi tayininde sıvı sintilasyon sayım sisteminden kaynaklı belirsizlik (dedektör verimi, sayım belirsizliği) göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2 Kararlı kurşun ile gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri ve bu deneyler sırasında kullanılan parametreler

Deneyler	Parametreler						
	Deney Numarası	pH	Süre (dk)	C _{Pb} (mg/L)	m/V (g/L)	Çalkalama (dev/dk)	Sıcaklık (°C)
pH	1	3	1440	200	5	75	25
	2	5	1440	200	5	75	25
	3	7	1440	200	5	75	25
	3*	7	1440	200	5	75	25
	4	9	1440	200	5	75	25
Süre	5	7	15	400	5	75	25
	6	7	30	400	5	75	25
	7	7	60	400	5	75	25
	8	7	120	400	5	75	25
	8*	7	120	400	5	75	25
	9	7	240	400	5	75	25
	10	7	360	400	5	75	25
	11	7	1440	400	5	75	25

Çizelge 3.2 (devam)

Deneyler	Parametreler						
	Deney Numarası	pH	Süre (dk)	C _{Pb} (mg/L)	m/V (g/L)	Çalkalama (dev/dk)	Sıcaklık (°C)
İyon derişimi	12	7	120	100	5	75	25
	13	7	120	200	5	75	25
	8	7	120	400	5	75	25
	8*	7	120	400	5	75	25
	14	7	120	800	5	75	25
Katı-sıvı oranı	15	7	120	400	1	75	25
	16	7	120	400	2,5	75	25
	8	7	120	400	5	75	25
	8*	7	120	400	5	75	25
	17	7	120	400	10	75	25
Çalkalama hızı	18	7	120	400	5	0	25
	8	7	120	400	5	75	25
	8*	7	120	400	5	75	25
	19	7	120	400	5	150	25

Çizelge 3.2 (devam)

Deneyler	Parametreler						
	Deney Numarası	pH	Süre (dk)	C _{Pb} (mg/L)	m/V (g/L)	Çalkalama (dev/dk)	Sıcaklık (°C)
Sıcaklık	8	7	120	400	5	75	25
	8*	7	120	400	5	75	25
	20	7	120	400	5	75	45
	21	7	120	400	5	75	60

* Tekrarlanabilirliğin incelenmesi için yapılan ek deneyleri ifade etmektedir.

3.5 Optimum Adsorpsiyon Koşullarında ²¹⁰Pb Adsorpsiyonu

Kararlı kurşun kullanılarak gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneylerinin adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma yüzdesi sonuçları değerlendirilerek optimum koşullar tespit edildikten sonra bu koşullarda ²¹⁰Pb adsorpsiyonu deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla ²¹⁰Pb içeren bir çözelti kullanılmış ve öncelikle bu çözeltinin aktivitesi belirlenmiştir. Bunun için 500ml 400 mg/L Pb çözeltisi hazırlanmış ve doğal fon sayımını belirlemek amacıyla 5mL alınarak 15 mL OptiPhase HiSafe 3 sintilasyon kokteyli (Perkin Elmer) ile cam vial içerisinde karıştırılmış ve 200 dakika boyunca Sıvı Sintilasyon Sayım Sisteminde (LSC) (PerkinElmer marka Quantulus 1220 model) sayılarak çözeltinin aktivitesi belirlenmiştir. Daha sonra 400 mg/L Pb çözeltisi içerisinde 200µL (yaklaşık 0.2g) ²¹⁰Pb çözeltisi ilave edilerek radyoaktif stok çözeltisi hazırlanmıştır. Radyoaktif kurşunun, kararlı kurşun çözeltisine ilave edilmesinin nedeni, kararlı kurşunun taşıyıcı olarak kullanılmasıdır. Elde edilen bu çözeltiden de 5mL alınarak aynı şekilde hazırlanmış ve LSC’de 200 dakika boyunca sayılmıştır. Elde edilen spektrumlar değerlendirilmiş ve net sayım değeri, bu iki sayım değerin farkı olarak bulunmuştur. LSC’de her örnek en az üç kere sayıldıktan sonra ortalama sayımlar hesaplanmış ve ²¹⁰Pb aktivitesi belirlenmiştir. ²¹⁰Pb aktivitesi, Limon (2016) tarafından belirtildiği şekilde beta spektrumundaki toplam sayımdan (1-1024 kanallar arası toplam sayım) ²¹⁰Bi’a ait sayımlar (350-650 kanallar arası toplam sayım) çıkartılmış ve elde edilen net sayım hızı değerleri Eşitlik 2.18 ‘de kullanılarak ²¹⁰Pb aktivite derişimleri hesaplanmıştır.

Her adsorban materyal için optimum adsorpsiyon koşullarında, radyoaktif çözeltinin adsorpsiyon deneyleri yapılarak adsorpsiyon sonrası katı sıvı ayrıştırılması yapılmıştır. Ayrıştırılan sıvıdan alınan 5 mL, 15 mL sintilasyon kokteyli ile karıştırılarak 200 dakika boyunca LSC’de en az üç kere sayıldıktan sonra ortalama sayım değerleri alınarak, net sayım belirlenmiş ve ^{210}Pb aktivite derişimleri hesaplanırken bu sayımlar kullanılmıştır. Bu adsorpsiyon işlemi bir önceki adsorpsiyondan kalan ^{210}Pb çözeltisi ile iki kere daha tekrar edilmiştir. Her sayım sonrası ayrıca alfa ve beta spektrumları alınmış ve birbiri ile karşılaştırılmıştır.

Radyoaktif çözeltilerin aktivite derişimlerinin tayini Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü’nde bulunan Sıvı Sintilasyon Sayım Sistemi (LSC) ile gerçekleştirilmiştir. LSC ile gerçekleştirilen ölçümlerde Güven (2015) tarafından belirlenen LSC kalibrasyon değerleri kullanılmış olup, bütün örnekler alfa/beta puls ayrımının optimum olduğu puls şekil analizi (PSA) değeri 85’e ayarlanarak sayılmıştır. Deneyler bittikten sonra kullanılan bütün çözeltiler ve adsorbanlar atık şişesi içerisinde toplanarak muhafaza edilmiştir.

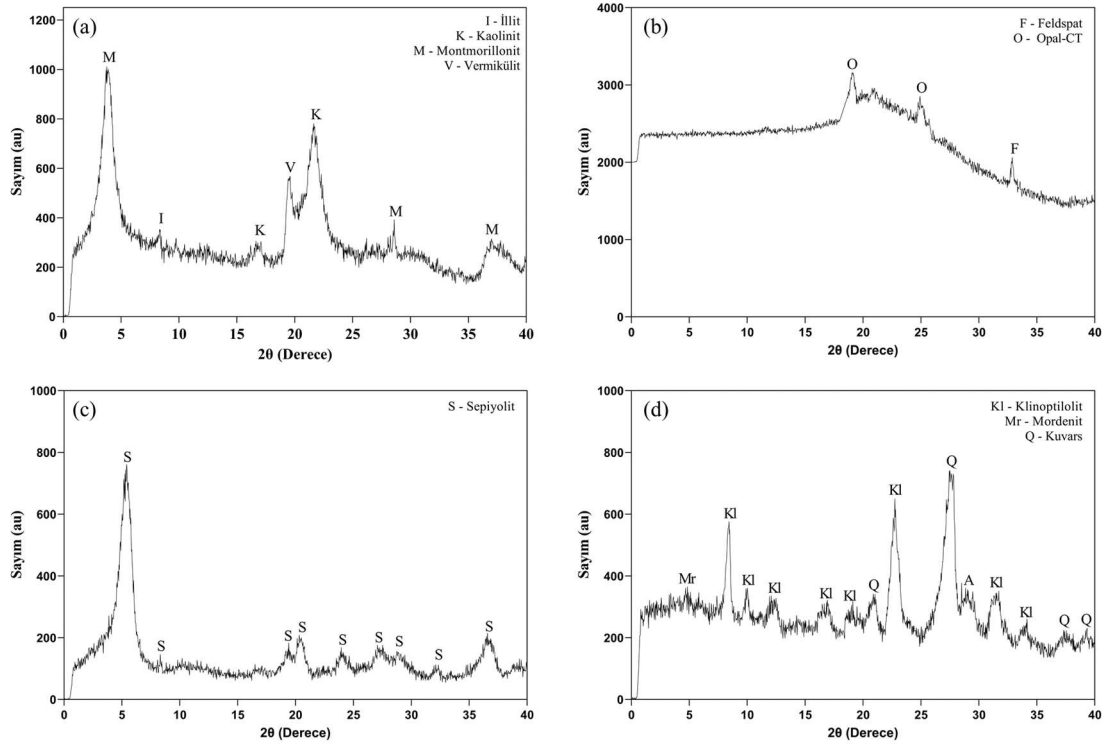
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Adsorban Materyallerin Yapısal Karakterizasyonu

Adsorban olarak kullanılan bentonit, sepiyolit, zeolit (klinoptilolit) ve perlit (genleştirilmiş perlit) mineralleri X-Işını difraktometresi (XRD), X-Işını floresans (XRF), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi (EDS) analizleri ile karakterize edilerek, yapısal özellikleri incelenmiştir.

4.1.1 X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizi

Adsorban materyallerin kristal yapılarının ve bileşimlerinin incelenmesi amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit minerallerin XRD analizlerinden elde edilen spektrumlar sırasıyla Şekil 4.1a-d’de verilmiştir.



Şekil 4.1 Adsorban materyallerin XRD spektrumları a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit

Şekil 4.1a'dan görüldüğü üzere bentonit kilinin esas bileşeni montmorillonit olmakla beraber içerisinde illit, kaolin ve vermikülit safsızlıkları bulundurmaktadır. Şekil 4.1b'de verilen perlitin spektrumu incelendiğinde materyalin ana içeriğinin amorf silika ve opal-CT olduğu ve safsızlık olarak feldspar içerdiği görülmektedir. Şekil 4.1c'de sepiyolit spektrumu verilmiş olup herhangi bir safsızlık olmadığı, malzemenin içeriğinin sadece sepiyolit mineralinden oluştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.1d'de zeolit minerali olan klinoptilolit spektrumu görülmekte olup, materyalin ana içeriğinin klinoptilolit olduğu ve eser miktarda ise mordenit ve kuvars içerdiği görülmüştür.

4.1.2 X-Işını Floresans (XRF) Analizi

Adsorban materyallerin elementel bileşimleri XRF analizi ile tespit edilmiş olup, Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1 incelendiğinde bentonitin ana içeriğinin silisyum (%30,65) ve alüminyum (%7,44) olduğu görülmekte olup, buna ek olarak yapısında magnezyum (%1,06) ve kalsiyum (%2,56) elementlerini bulundurmaktadır. Bu elementlerin oranı kıyaslandığında kalsiyumun yaklaşık magnezyumun iki katı olduğu ve baskın değiştirilebilir katyon olduğu anlaşılmaktadır. Daha önce de belirtildiği üzere bentonit killeri isimlerini baskın katyonlarından almaktadır. Bu analiz sonucunda kullanılan bentonit mineralinin kalsiyum bentonit olduğu XRF analizi ile doğrulanmıştır. Perlitin ana içeriğinin de bentonite benzer bir şekilde silisyum (%33,04) ve alüminyum (%6,90) olduğu görülmekle beraber, yapısında sodyum, magnezyum, potasyum ve kalsiyum elementlerini de barındırdığı gözlemlenmiştir. Tıpkı perlit ve bentonit gibi klinoptilolit de ana içeriğinin silisyum (%31,76) ve alüminyum (%7,52) olduğu Çizelge 4.1'den görülmektedir. Sepiyolit içeriği incelendiğinde ise diğer minerallerinden farklı olarak sepiyolit çok düşük alüminyum içeriğine (%0,01) sahip olduğu ve ana içeriğinin silisyum (%29,89) ve magnezyum (%16,62) olduğu görülmektedir. Ek olarak gerçekleştirilen XRF analizi sonucunda adsorban materyallerin doğal yapısında bulunan kurşun miktarı da tayin edilmiştir, Çizelge 4.1. Analiz sonucunda bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit minerallerinin doğal yapısındaki kurşun miktarı sırasıyla 11,5ppm, 28,0ppm, 1,3ppm ve 31,5 olarak tespit edilmiştir.

Tutuşma kaybı (LOI, %) verileri, yanma sonucunda mineral yapısındaki uçucuların kaybını göstermektedir. Çizelge 4.1'den görüldüğü üzere en yüksek kayıp bentonit ve zeolit minerallerinde olmuş, en düşük kayıp ise perlit mineralinde bulunmuştur. Bu

çalışmada kullanılan perlit, genleştirilmiş perlit olduğundan ve yüksek sıcaklıklara ısıtılarak yapısındaki suyun uzaklaştırılmasıyla elde edildiğinden, LOI değerinin düşük olması beklenen bir sonuçtur.

Çizelge 4.1 Adsorbanların XRF analizi ile elde edilen elementel bileşimleri (%)

Adsorban	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Pb (ppm)	LOI*
Bentonit	0,05	1,06	7,44	30,65	0,98	2,56	1,64	11,5	11,8
Perlit	2,63	1,60	6,90	33,04	3,60	0,80	0,73	28,0	3,08
Sepiyolit	0,02	16,62	0,01	29,89	0,23	0,86	0,18	1,3	6,73
Zeolit	0,33	0,49	7,52	31,76	1,56	2,24	0,66	31,5	9,83

*LOI – Loss on ignition – tutuşma kaybı

4.1.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Şekil 4.2a-d’de adsorban materyaller için gerçekleştirilen FTIR analizlerinin spektrumları verilmiştir. Şekil 4.2a incelendiğinde kalsiyum bentonit mineralinin FTIR spektrumu görülmekte olup, 3630cm^{-1} dalga sayısındaki pik $\text{Al}_2\text{-OH}$ gerilmelerinden (Tabak vd. 2011), 2975cm^{-1} ’deki pik materyal yapısındaki su moleküllerinden (Saufi vd. 2020), 2360cm^{-1} ’deki pik O=C=O grubundaki gerilmeden (Kumar ve Lingfa 2020), 1650cm^{-1} ’deki pik H-O-H bağ gerilmelerinden (Banik vd. 2015), 1010cm^{-1} deki pik ve 790cm^{-1} ’deki pik ise Si-O-Si titreşimlerinden (Moradi ve Mirzaei 2019) kaynaklanmaktadır.

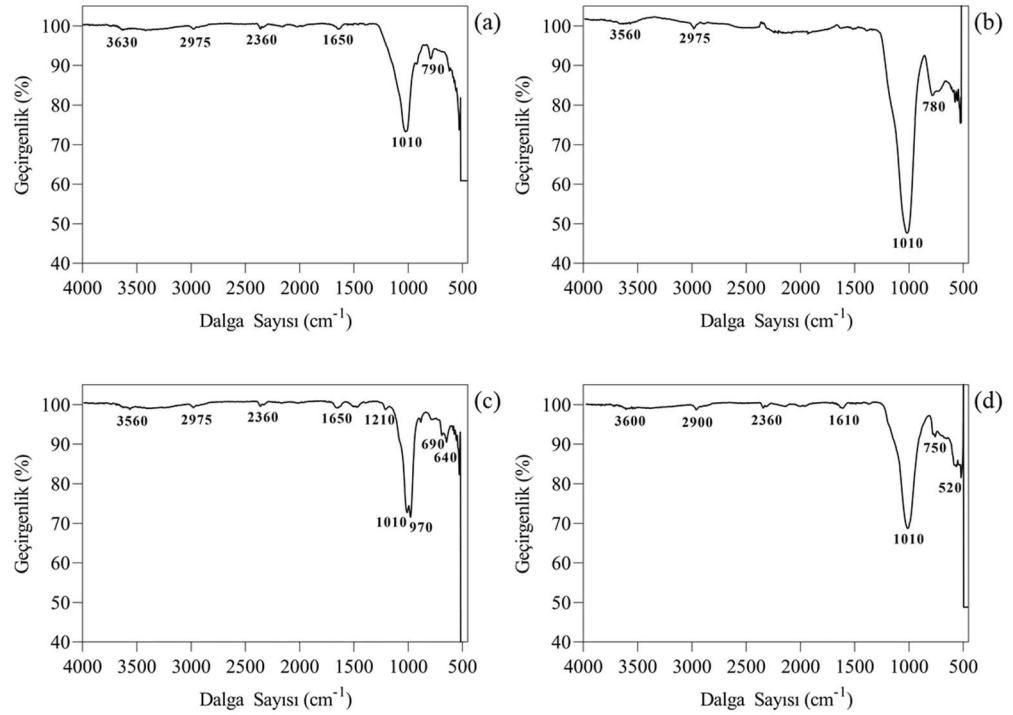
Şekil 4.2b’de perlitin FTIR spektrumu incelendiğinde ise 3560cm^{-1} ’de görülen pikin ve 2975cm^{-1} ’deki pikin materyal yapısındaki su moleküllerinden (Lazarevic vd. 2010, Saufi vd. 2020), 1010cm^{-1} ’deki pikin ve 780cm^{-1} ’deki pikin Si-O-Si titreşimlerinden (Moradi ve Mirzaei 2019) kaynaklandığı görülmektedir.

Şekil 4.3c’de verilen sepiyolit FTIR spektrumunda ise 3560cm^{-1} ’deki pik materyal yapısındaki koordine sulardan (Lazarevic vd. 2010), 1650cm^{-1} civarındaki pikler OH bağ gerilmeleri, bağlı (Doğan vd. 2008) ve zeolitik sulardan (Lazarevic vd. 2010), 1210, 1010 ve 970cm^{-1} ’deki pikler ise Si-O bağ gerilmelerinden (Doğan vd. 2008, Lazarevic vd.

2010, Ahribesh vd. 2017), 690cm^{-1} ve 640cm^{-1} pikler Mg-OH bağlarından (Doğan vd. 2008, Lazarevic vd. 2010, Ahribesh vd. 2017) kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.2d' de verilen zeolitin spektrumu incelendiğinde ise 3600cm^{-1} 'deki pikin zeolit içerisinde bulunan su moleküllerinin yapısındaki OH grubu titreşimlerinden (Aloulou vd. 2017), 2975cm^{-1} 'deki pikin materyal yapısındaki su moleküllerinden (Saufi vd. 2020), 2900cm^{-1} 'deki pikin O-H gerilmelerinden (Kumar ve Lingfa 2020), 2360cm^{-1} 'deki pikin $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ grubundaki gerilmeden (Kumar ve Lingfa 2020), $1,610\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin zeolit yapısındaki boşluklarda bulunan H_2O moleküllerinin titreşimlerinden (Aloulou vd. 2017) 1010cm^{-1} deki pikin Si-O-Si titreşimlerinden (Moradi ve Mirzaei 2019), 750cm^{-1} 'deki pikin zeolit iç yapısında gerçekleşen simetrik gerilmelerden (Naikoo vd. 2016), 520cm^{-1} 'deki pikin ise Al-O-Si bağ titreşimlerinden (Wang vd. 2009) kaynaklandığı görülmektedir.

Şekil 4.2a-d incelendiğinde 2975cm^{-1} 'de görülen piklerin bentonit, perlit ve sepiyolit için, 2360cm^{-1} 'de görülen piklerin bentonit, sepiyolit ve zeolit için, 1650cm^{-1} 'de görülen piklerin bentonit ve sepiyolit için, 1010cm^{-1} 'de görülen piklerin ise tüm adsorbanlar için ortak pikler olduğu gözlemlenmiştir.

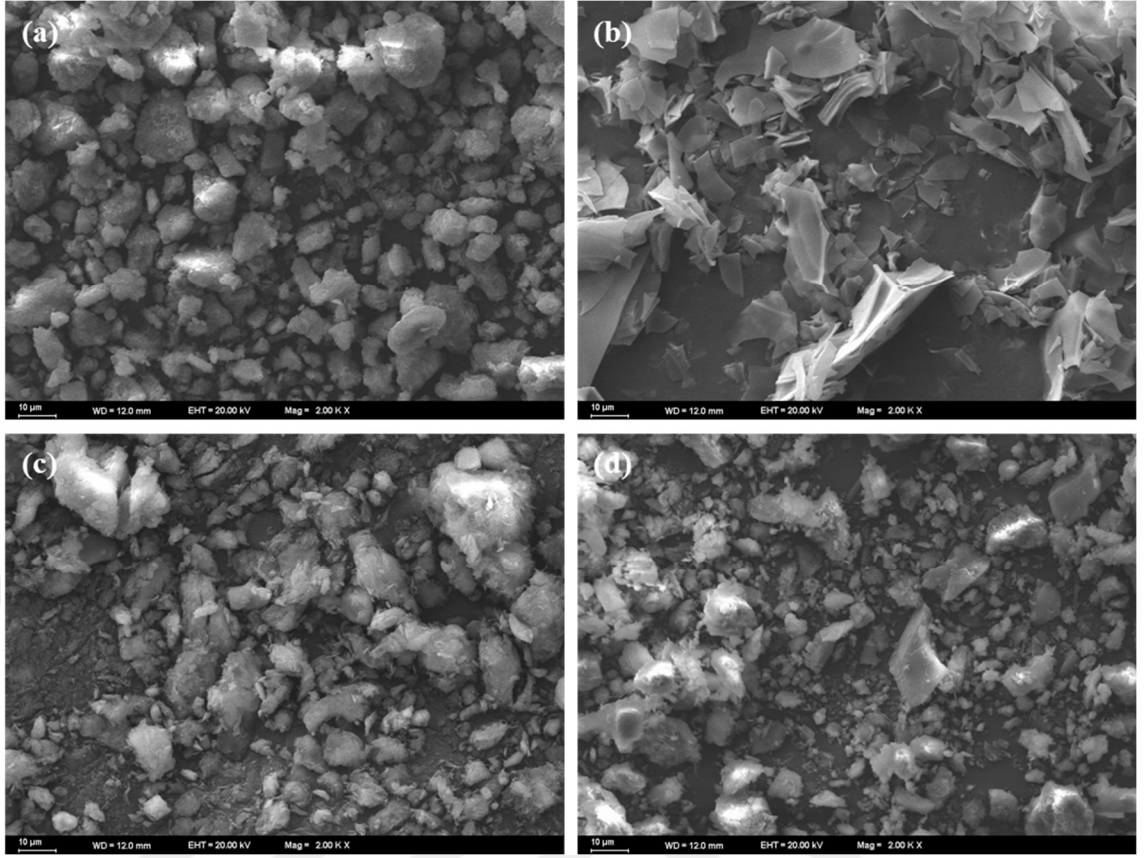


Şekil 4.2 Adsorban materyallerin FTIR spektrumları a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit

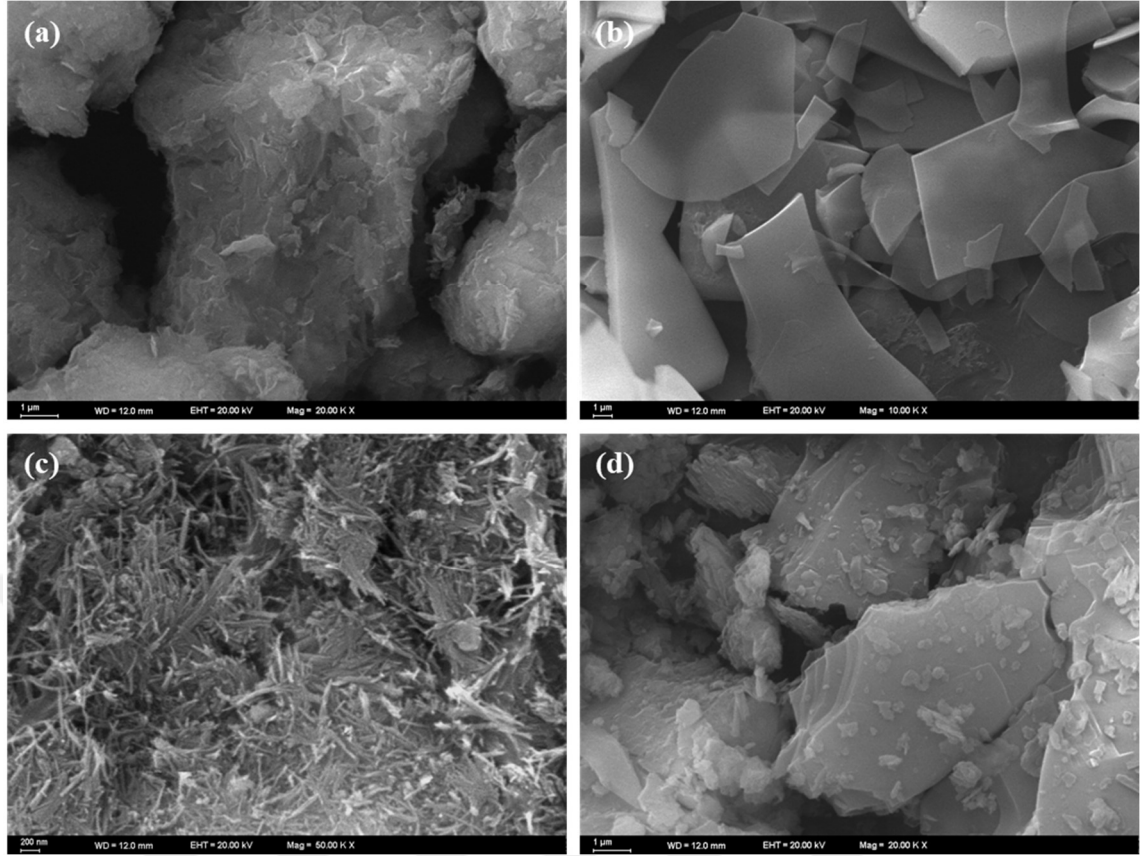
4.1.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını spektroskopisi (EDS) analizleri

Çalışma kapsamında kullanılan bentonit, sepiyolit, perlit ve zeolit minerallerinin 2.000 kat büyütme ile elde edilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 4.3a-d'de, ve 50.000 kat (sepiyolit), 20.000 kat (bentonit, zeolit) ve 10.000 kat (perlit) büyütmede elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.4a-d'de verilmiştir.

Şekil 4.3a ve Şekil 4.4a'da verilen kalsiyum bentonitin elektron mikroskobu görüntüsü incelendiğinde bentonitin katmanlı bir yapı gösterdiği gözlemlenmiştir. Şekil 4.3b ve Şekil 4.4b incelendiğinde genleştirilmiş perlitin kristal benzeri camsı bir yapıda olduğu görülebilmektedir. Şekil 4.3c'de sepiyolit için düşük büyütme oranında taneli bir yapı gözlemlenirken Şekil 4.4c'de büyütmenin artmasıyla beraber bu tanelerin uzunluk/çap oranı yüksek, lifsi bir yapıda olduğu görülmüştür. Şekil 4.3d ve Şekil 4.4d'de ise klinoptilolitin taneli bir yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3 Adsorbanların elektron mikroskobu görüntüleri (Mag: 2 kX) a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit

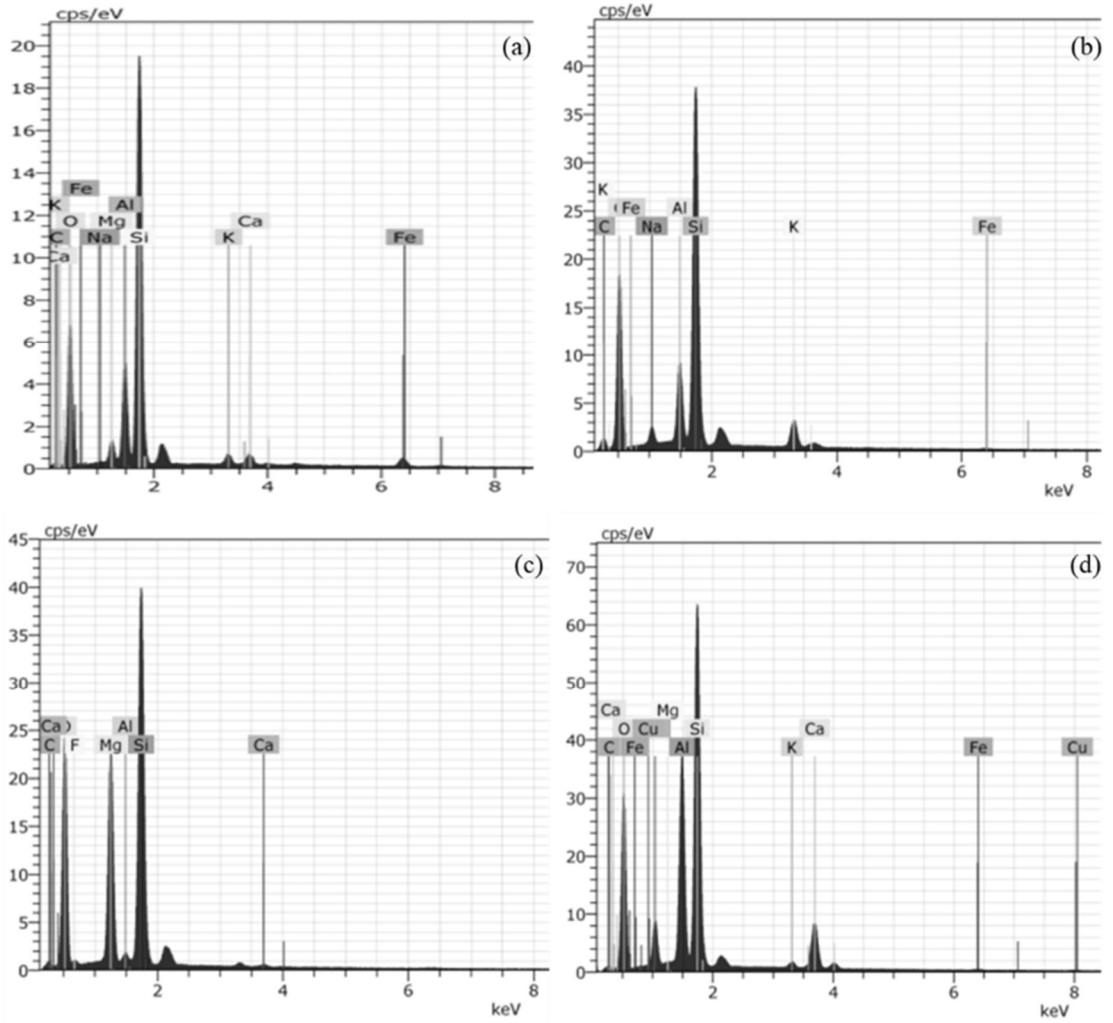


Şekil 4.4 Adsorbanların elektron mikroskobu görüntüleri a) Bentonit (Mag: 20 kX), b) Perlit (Mag: 10 kX), c) Sepiyolit (Mag: 50 kX), d) Zeolit (Mag: 20 kX)

Adsorbanların EDS analizi sonucunda elde edilen malzeme yapısındaki elementlerin yüzdesel dağılımı Çizelge 4.2’de, elde edilen EDS grafikleri ise Şekil 4.5a-d’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Adsorbanların EDS analizi ile elde edilen elementel bileşimleri (%)

Adsorban	Si	O	Al	Na	K	Fe	C	Ca	Mg
Bentonit	30,44	43,72	8,64	0,59	2,22	7,18	1,82	2,99	2,40
Perlit	39,70	35,05	11,28	7,99	5,34	0,49	0,16	-	-
Sepiyolit	25,90	39,75	1,35	-	-	-	1,49	0,54	17,85
Klinoptilolit	25,40	43,86	15,38	5,26	0,76	0,63	1,38	6,46	0,48



Şekil 4.5 Adsorbanların EDS spektrumları a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit

Şekil 4.5a'dan ve Çizelge 4.2'den görüldüğü üzere, kalsiyum bentonitin ana içeriği silisyum (%30,44), oksijen (%43,72) ve alüminyum (%8,64) olup, baskın kation kalsiyumdur (%2,99). Perlitin ana içeriğinin ise silisyum (%39,70), oksijen (%35,05), alüminyum (%11,28) ve sodyum (%7,99) olduğu görülmüştür. Sepiyolit kili için ise ana içeriğin silisyum (%25,90), oksijen (%39,75) ve magnezyum (%17,85) olduğu görülmektedir. Doğal zeolit (klinoptilolit) minerali için ise elde edilen sonuçlar, bu mineralin ana içeriğinin silisyum (%25,40), oksijen (%43,86) ve alüminyum (%15,38) olduğunu göstermektedir. Daha önce belirtildiği üzere silisyum/alüminyum (Si/Al) oranı zeolit minerallerinin adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir ve daha düşük Si/Al oranının daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi anlamına gelmektedir. Çizelge 4.2'deki veriler kullanılarak çalışmada kullanılan zeolitın Si/Al oranı hesaplanmış ve 1,65 olarak

bulunmuştur. Literatürde Pb^{+2} adsorpsiyonu için Günay ve arkadaşları (2007) tarafından gerçekleştirilen çalışmada kullanılan doğal zeolitin Si/Al oranı 5,52, Rakhym ve arkadaşları (2020) tarafından gerçekleştirilen çalışmada kullanılan doğal zeolitin Si/Al oranı 4,60 olarak hesaplanmış olup Si/Al oranları üzerinden kıyaslama yapıldığında Günay ve arkadaşları (2007) tarafından ve Rakhym ve arkadaşları (2020) tarafından kullanılan doğal zeolit mineralinin daha iyi termal ve fiziksel stabiliteye, bu çalışma kapsamında kullanılan doğal zeolit mineralinin ise daha yüksek iyon değişim ve adsorpsiyon performansına sahip olacağı söylenebilir.

Daha önce gerçekleştirilen ve sonuçları Çizelge 4.1’de verilen XRF analizleri sonucunda bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit minerallerinin Si yüzdeleri sırasıyla %30,65, %33,04, %29,89, %31,76 olarak tespit edilmiştir. Çizelge 4.2’de verilen Si yüzdeleri ile bu değerler kıyaslandığında bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla %0,21, %6,64, %3,99 ve %6,36’lık bir fark olduğu görülmüştür. Bentonit, perlit ve zeolit için XRF sonucunda elde edilen Al yüzdeleri sırasıyla %7,44, %6,90 ve %7,52 olarak bulunmuştur. Bu Al yüzdeleri ile Çizelge 4.2’de verilenler ile kıyaslandığında aralarındaki fark bentonit, perlit ve zeolit için sırasıyla %1,2, %4,38 ve %7,86 olarak bulunmuştur. Sepiyolit için ise aynı kıyaslama Mg için yapıldığında Çizelge 4.1’deki magnezyum yüzdesi ile Çizelge 4.2’deki yüzde arasındaki fark %1,23 olarak bulunmuştur. Diğer elementler için de benzer kıyaslama yapıldığında, XRF analizleri ve EDS analizleri sonucunda elde edilen elementel içeriklerin birbirine yakın olduğu, EDS ve XRF analizi sonuçlarındaki farklılığın (%0-8) ise analiz yöntemlerinden kaynaklandığı söylenebilir. Bu fark elementel bileşimin EDS analizinde tek nokta üzerinden, XRF analizinde ise tüm alan üzerinden tespit edilmesi nedeniyledir.

4.2 Adsorban Materyallerin Fizikokimyasal Özellikleri

Adsorbanların fizikokimyasal özellikleri olarak yoğunluk, ortalama parça boyutları, kation değişim kapasitesi, su tutma ve suda çözünme oranı, BET yüzey alanı, sıfır yük noktası ve zeta potansiyeli belirlenmiştir.

4.2.1 Yoğunluk analizi

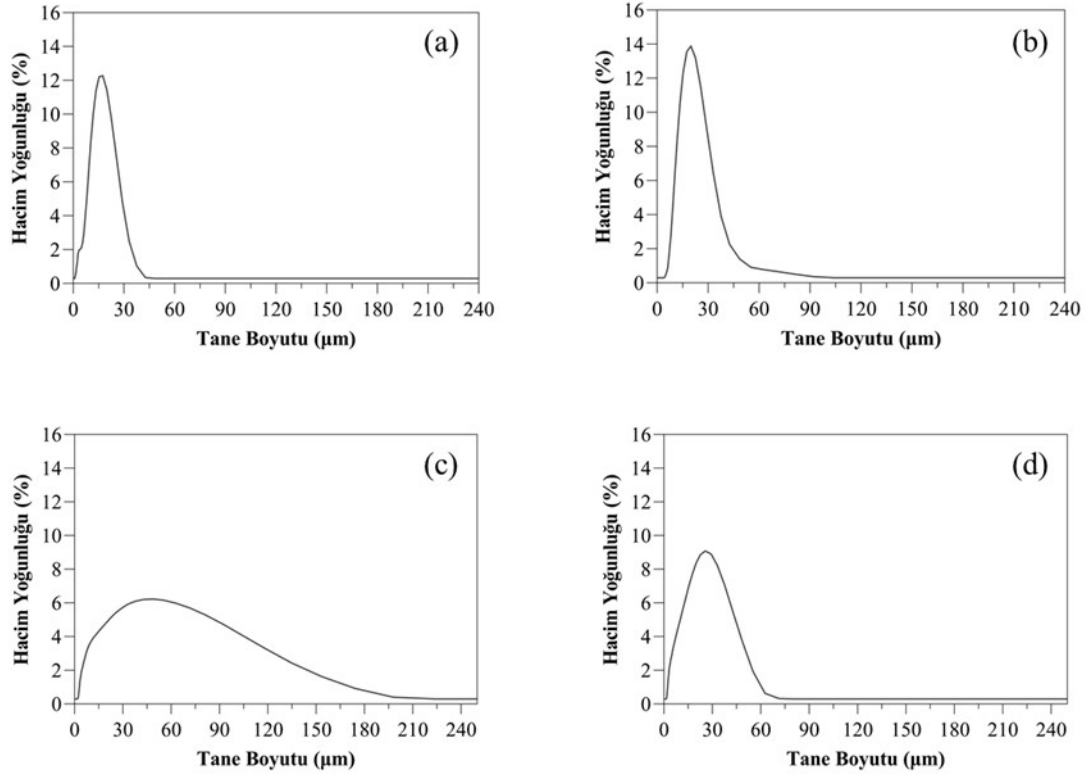
Adsorbanların yoğunluğu helyum piknometresi ile tespit edilmiş olup bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla 0,46g/cm³, 1,97g/cm³, 0,21g/cm³, 0,47g/cm³ olarak ölçülmüştür. Perlit genleştirilmiş halde temin edildiği için herhangi bir ön işleme tabi tutulmamış olup, diğer kil mineralleri ham halde olduğundan, suda çözünebilir safsızlıkların giderilmesi amacıyla saf su ile yıkanmış, kurutulmuş ve deneyler sürecinde bu şekilde kullanılmıştır. Tüm adsorbanlar yıkama işlemine tabii tutularak kullanıldığından yıkama işlemi sonrasında yeniden yoğunluk analizi yapılmış ve minerallerin yoğunluğunda artış gözlemlenmekle beraber bentonit, sepiyolit ve zeolit için yoğunluk değerleri sırasıyla 2,76g/cm³, 5,27g/cm³, 2,65g/cm³ olarak ölçülmüştür, Çizelge 4.3. Bu değerler incelendiğinde ve deneyler sırasında kullanılan adsorbanların yoğunlukları büyükten küçüğe sıralandığında bu sıralamanın sepiyolit, bentonit, zeolit sonra ise perlit olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3 Adsorbanların fizikokimyasal özellikleri

Fizikokimyasal Özellik		Bentonit	Perlit	Sepiyolit	Zeolit
Yoğunluk (g/cm ³)	Yıkama Öncesi	0,46	1,97	0,21	0,47
	Yıkama Sonrası	2,76	-	5,27	2,65
Ortalama Parça Boyutu (µm)		21,6	32,1	97,1	34,7
Kasyon Değişim Kapasitesi (meq/100g)		40,63	7,81	15,63	9,36
Su Tutma Kapasitesi (%)		58,2 ± 2,7	71,1 ± 1,0	12,4 ± 3,5	23,8 ± 4,8
Suda Çözünme Oranı (%)		27,05	8,71	6,77	15,07
BET Yüzey Alanı (m ² /g)		85,25	3,42	351,46	17,06

4.2.2 Adsorbanların ortalama parça boyutları

Kullanılan adsorbanların parça boyut analizi sonucunda elde edilen parça boyutu dağılım eğrileri Şekil 4.6a-d’de verilmiştir.



Şekil 4.6 Adsorbanların parça boyutu dağılım eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit

Sauter ortalama apı (SMD, $D[3;2]$) ilgilenilen parçacıkla aynı hacim / yüzey alanı oranına sahip bir kürenin çapı olarak tanımlanır. Parça boyut dağılımı analizi gerçekleştirildikten sonra elde edilen veriler kullanılarak Eşitlik 4.1 (Horiba 2022) yardımıyla sauter ortalama çapı hesaplanır.

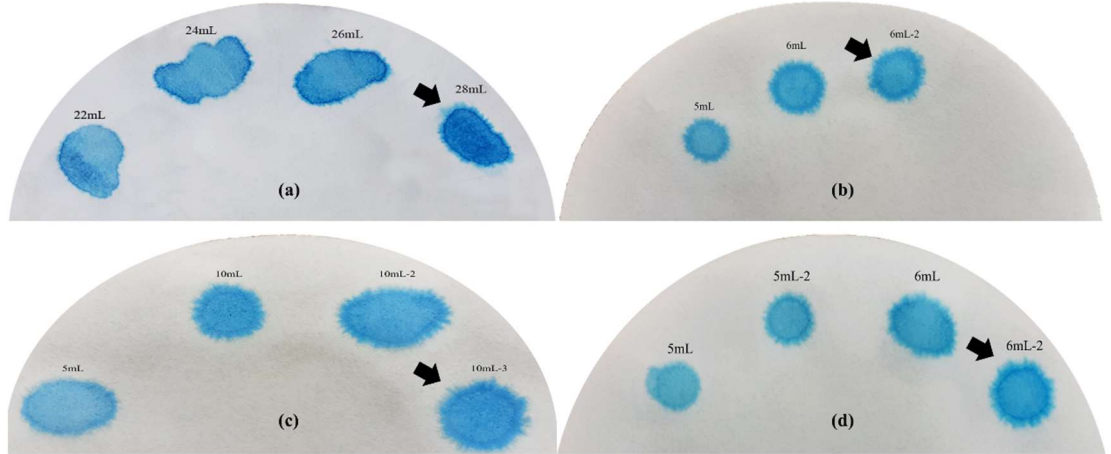
$$D[3;2] = \frac{\sum_{i=1}^n D_i^3 \cdot v_i}{\sum_{i=1}^n D_i^2 \cdot v_i} \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1’de $D[3;2]$ sauter ortalama çapı (μm), D_i i boyutundaki taneciğin çapı (μm), v_i i boyutundaki taneciğin adedi (%) şeklinde-dir. Bu çalışmada kullanılan bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için elde edilen sauter ortalama çapı değerleri sırasıyla 21,6 μm , 32,1 μm , 97,1 μm ve 34,7 μm olarak bulunmuştur, izelge 4.3. Bu değerler göz önünde

bulundurulduğunda ortalama parça boyutu en düşük olan adsorbanın bentonit, sonrasında perlit ve daha sonrasında ise zeolit olduğu, ortalama parça boyutu en büyük olan adsorbanın ise zeolit olduğu görülmüştür.

4.2.3 Katyon değişim kapasitesi

Adsorbanların katyon değişim kapasiteleri, adsorbanların metilen mavisi boyayı absorplamaları ile incelenmiştir. Metilen mavisi miktarının artması ile birlikte adsorbanların boyaya doyduğu ve koyu mavi boya etrafında açık mavi hale görülen damlalar, metilen mavisi boyanın absorpsiyonunun tamamlandığı nokta olarak belirlenmiştir. Adsorbanların metilen mavisi deneyleri sırasında kullanılan filtre kağıtları Şekil 4.7a-d’de verilmiş, adsorbanların boyaya doyduğu görüntüler şekillerin üzerindeki oklar ile göstermiştir.



Şekil 4.7 Adsorbanların metilen mavisi deneyleri ve tespit edilen doyum noktaları

a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit

Şekil 4.7’deki filtre kağıtları üzerindeki damlalar incelendiğinde metilen mavisi absorpsiyonunun tamamlandığı noktalar bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla 26mL, 5mL, 10mL ve 6mL olarak tespit edilmiştir. Bu hacimler kullanılarak Eşitlik 3.1 ile hesaplanan katyon değişim kapasiteleri ise bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla 40,63meq/100g, 7,81meq/100g, 15,63meq/100g, 9,36meq/100g şeklindedir, Çizelge 4.3. Adsorbanlar katyon değişim kapasitelerine göre büyükten küçüğe sıralanırsa bentonit, sepiyolit, zeolit ve perlit sıralaması elde edilmektedir. Literatürde

gerçekleştirilen çalışmalarda kalsiyum bentonit katyon değişim kapasiteleri 40meq/100g(Murray 2006) ve 50 meq/100g (Mohammad ve Siddiqua 2021) olarak belirtilmiş olup, katyon değişim kapasitesi değerleri bu çalışma sonucunda tespit edilen 40,63meq/100g ile uyumludur. Kantiranis ve arkadaşları (2007) tarafından gerçekleştirilen çalışmada iki farklı doğal perlit numunesi incelenmiş ve bu numunelerin katyon değişim kapasiteleri 3meq/100g ve 4meq/100g olarak tespit edilmiş olup (Kantiranis vd. 2007), katyon değişim kapasitesi değerleri bu çalışmada kullanılan perlitin katyon değişim kapasitesinin altında kalmaktadır. Literatürde sepiyolitlerin katyon değişim kapasitesinin 10-45meq/100g aralığında değiştiği (Christidis 2011) belirtilmiş olup, deneyler sonucunda sepiyolit için elde edilen 15,63meq/100g'lık katyon değişim kapasitesinin bu aralıkta olduğu görülmektedir. Doğal zeolit (klinoptilolit) için literatürdeki çalışmalarda elde edilen katyon değişim kapasiteleri 50meq/100g (Valdivia vd. 2021), 93meq/100g (Hussein vd. 2014) ve 216meq/100g (Ganrot 2012) şeklinde olup, bu tez çalışması kapsamında kullanılan klinoptilolitin kapasitesinin literatürde incelenen klinoptilolitlere kıyasla çok daha düşük olduğu görülmüştür.

Adsorban materyallerin katyon değişim kapasiteleri ve adsorpsiyon kapasiteleri bağlantılı olup, çalışma sonucunda Pb^{+2} adsorpsiyonunda elde edilen minerallerin adsorpsiyon kapasiteleri ile katyon değişim kapasiteleri karşılaştırılmıştır.

4.2.4 Adsorbanların su tutma ve suda çözünme analizleri

Adsorbanlarının atık sulardaki kirliliğin arındırılması işlemlerinde kullanılan diğer bir önemli husus adsorbanların absorbe edeceği su miktarı ve arındırdıkları suya hangi iyonları salacaklarıdır. ASTM C127-88'e göre gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen verilere göre adsorbanların su tutma kapasiteleri (%) bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla $58,2 \pm 2,7$, $71,1 \pm 1,0$ (Çelik vd. 2013), $12,4 \pm 3,5$ $23,8 \pm 4,8$ olarak bulunmuştur, Çizelge 4.3. Adsorbanların 24 saat saf suda bekletilmesi sonucunda elde edilen çözünme miktarları Çizelge 4.3'de ve ICP-OES analizi ile tespit edilen suya bırakları iyonlar, saf suyun elementel analizi ile birlikte Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Adsorbanların çözünmesi sonrası suya bıraktıkları iyonlar (mg/L)

Adsorban	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na
Bentonit	2,54	0,48	0,26	0,63	0,48	2,40
Perlit	0,01	0,60	0,07	0,61	0,08	2,21
Sepiyolit	0,02	2,40	0,06	0,49	1,54	0,47
Zeolit	1,01	0,76	0,14	0,48	0,16	1,41
Saf Su	0,01	0,03	0,07	0,00	0,03	0,73

Çizelge 4.3 incelendiğinde adsorbanlar arasında suda en çok çözünenin bentonit olduğu görülmektedir. Bentonitin sahip olduğu yüksek çözünürlük, diğer iyonlara kıyasla, suya daha fazla iyon bırakmasına neden olmakla (Çizelge 4.4) beraber Pb^{+2} kirliliği giderilirken adsorpsiyon sürecine bağlı olarak işlem gören suda alüminyum (2,53 mg/L) ve sodyum (1,67 mg/L) kirliliklerinin oluşmasına neden olacağı söylenebilir. Diğer adsorbanların çözünürlüğü incelendiğinde, Çizelge 4.4, perlitin çözünmesinden suya en çok sodyum (1,48 mg/L), sepiyolit çözünmesinden suya en çok kalsiyum (2,37 mg/L) ve magnezyum (1,51 mg/L), zeolit çözünmesinden ise suya en çok alüminyum (1,00 mg/L) salınmaktadır.

4.2.5 Adsorbanların BET yüzey alanı analizi

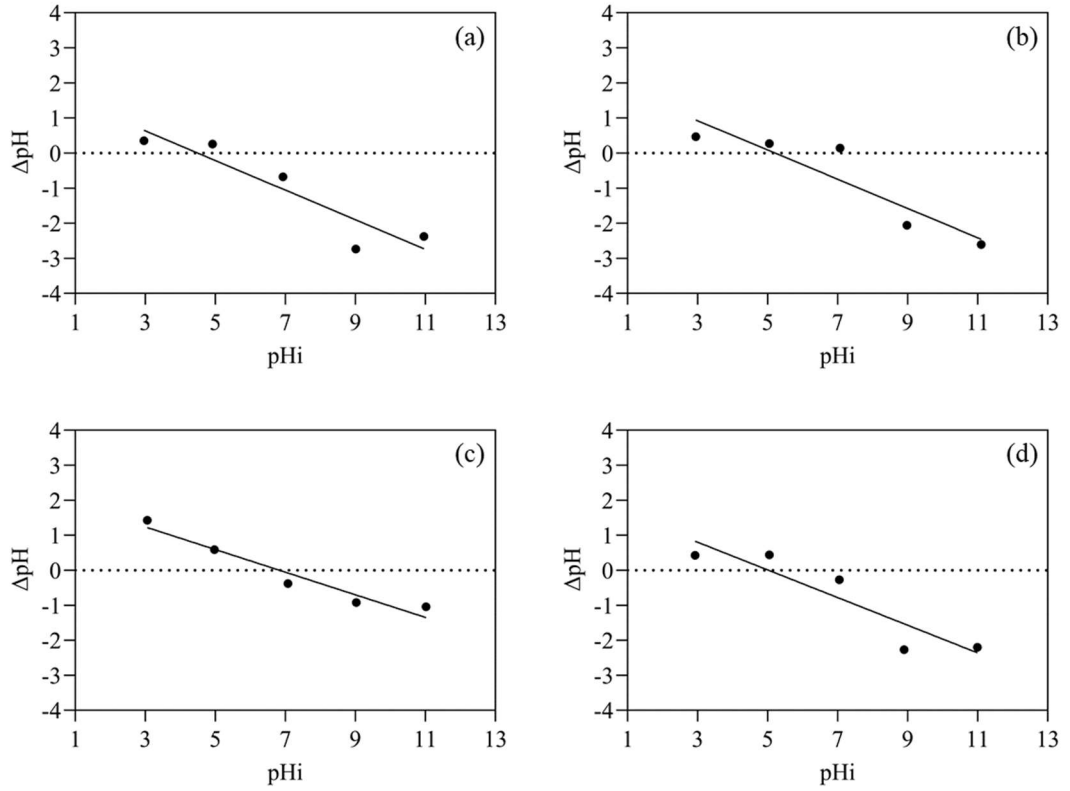
Adsorpsiyon sürecine etki eden önemli özelliklerden birisi de adsorbanların yüzey alanlarıdır. Yüksek BET yüzey alanı, adsorbanın yüzeyinde Pb^{+2} 'nin bağlanabileceği daha fazla adsorpsiyon bölgesi olduğunu göstermekle beraber daha yüksek uzaklaştırma yüzdesi elde edilmesine neden olur. Bu nedenle minerallerin tek noktalı BET yüzey analizleri gerçekleştirilmiş olup, elde edilen yüzey alanı değerleri bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla 85,25m²/g, 3,42m²/g, 351,46m²/g, 17,06m²/g olarak bulunmuştur, Çizelge 4.3. BET analizi sonuçlarına göre adsorbanların yüzey alanları yüksekten düşüğe doğru sepiyolit, bentonit, zeolit ve perlit şeklinde sıralanabilir.

4.2.6 Adsorbanların sıfır yük noktaları

Malzemelerin sıfır yük noktalarının tespiti için tuz ekleme metodu (Bakatula vd. 2018) kullanılmış olup, malzemelerin deney öncesindeki pH değeri (pH_i) ve deney sonrasındaki pH değeri (pH_f) ve bu pH değerlerinin farkı ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) Çizelge 4.5’de, $\Delta pH - pH_i$ grafikleri Şekil 4.8a-d’de verilmiştir. Grafiklerdeki veriler her adsorban için doğrusal bir denkleme uyarlanmıştır. Bu doğrusal uyarlama (fit) işlemi sonucunda $\Delta pH = 0$ olduğu, eğrinin X eksenini kestiği nokta sıfır yük noktası (point of zero charge, pzc) yani malzemenin yüzeyindeki pozitif ve negatif yüklerin eşit miktarda olduğu noktadır.

Çizelge 4.5 Adsorbanların sıfır yük noktasının tespiti için gerçekleştirilen deney sonuçları, adsorbanların sıfır yük noktaları ve zeta potansiyelleri

Adsorban	pH_i	pH_f	ΔpH	Sıfır Yük Noktası	Zeta potansiyeli, mV ($pH_i = 7$)
Bentonit	2,96	3,31	0,35	4,50	-11,8±10,8
	4,92	5,18	0,26		
	6,93	6,25	-0,68		
	9,01	6,27	-2,74		
	10,96	8,58	-2,38		
Perlit	2,95	3,42	0,47	5,21	-59,6±7,6
	5,05	5,32	0,27		
	7,07	7,21	0,14		
	8,98	6,92	-2,06		
	11,1	8,49	-2,61		
Sepiyolit	3,04	4,47	1,43	6,83	-17,2±5,2
	4,98	5,57	0,59		
	7,07	6,69	-0,38		
	9,02	8,1	-0,92		
	11,02	9,98	-1,04		
Zeolit	2,93	3,36	0,43	5,03	-23,4±7,3
	5,05	5,49	0,44		
	7,05	6,78	-0,27		
	8,9	6,63	-2,27		
	10,99	8,79	-2,2		



Şekil 4.8 Adsorban materyallerin ΔpH - pH_i grafikleri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit

Şekil 4.8a-d'deki grafikler üzerinden elde edilen sıfır yük noktaları bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla $pH=4,50$, $pH=5,21$, $pH=6,83$ ve $pH=5,03$ olarak tespit edilmiştir, Çizelge 4.5. Adsorbanların sıfır yük noktalarından küçük pH_i değerlerinde materyal yüzeyinde pozitif yükler, yüksek pH_i değerlerinde ise negatif yükler daha baskın olmakla beraber sıfır yük noktasında ise pozitif yük dağılımı ile negatif yük dağılımı eşit orandadır. Adsorpsiyon deneylerinde, Çizelge 4.5'te adsorbanlar için verilen sıfır yük noktalarından büyük bir pH_i değerinin tercih edilmesi, adsorban yükünün negatif olmasını ve pozitif yüklü kurşun iyonunu (Pb^{+2}) çekmesini sağlayacağından dolayı adsorpsiyon sonuçlarına olumlu yönde etki edecektir. Bu nedenle ortam pH 'ını belirlemek amacı ile yapılan kesikli adsorpsiyon deneylerinin sonuçlarına ek olarak hem sıfır yük noktası hem de zeta potansiyel değerleri dikkate alınmıştır.

4.2.7 Adsorbanların zeta potansiyelleri

Zeta potansiyeli (elektrokinetik potansiyeli) sıvı ortam ile adsorban parçacığının etrafındaki durgun akışkanın arasındaki potansiyel farkıdır. Bu terim parçacık yüzeyinde mevcut olan yükün de bir göstergesidir. Pozitif bir zeta potansiyeli malzeme yüzeyinde pozitif yüklerin baskın olduğunu ve buna bağlı olarak sıvı ortam içerisindeki negatif yüklü iyonlar ile malzeme arasında bir çekim oluşacağını, negatif bir zeta potansiyeli ise tam tersi bir durum söz konusu olduğunu ve sıvı ortam içerisindeki pozitif yüklü iyonlar ile malzeme arasında bir çekim oluşacağını gösterir.

Sıfır yük noktalarına ek olarak her adsorban için $pH_i = 7$ 'de zeta potansiyel analizi gerçekleştirilmiştir. Bu pH değerinde adsorbanların zeta potansiyellerinin belirlenmesi, ortam pH'ı belirleme deneylerine ek olarak adsorbanların sıfır yük noktalarından büyük bir pH değeri olması nedeniyledir. Bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için zeta potansiyelleri sırasıyla $-11,8 \pm 10,8$ mV, $-59,6 \pm 7,6$ mV, $-17,2 \pm 5,2$ mV, $-23,4 \pm 7,3$ mV (Çizelge 4.5) olup, bu veriler tuz ekleme metodu aracılığıyla elde edilen verilerle uyumludur. Zeta potansiyel değerlerinin negatif olması, pozitif yüklü iyonların (Pb^{+2}) çekimini ve dolayısıyla adsorpsiyonun artmasını sağlayacaktır. Bentonit kilinin gerçekleştirilen analizi sonucunda $-11,8 \pm 10,8$ mV olarak elde edilen zeta potansiyelinin belirsizliği yüksek olup %93 seviyesindedir. Elde edilen negatif zeta potansiyelinin doğrulanması amacıyla bentonit kili için literatürde gerçekleştirilen zeta potansiyeli çalışmaları da incelenmiş olup, Niriella ve Carnahan (2006) tarafından gerçekleştirilen çalışmada da benzer bir sonuç elde edilmiş olup pH=7 noktasında bentonitin zeta potansiyeli yaklaşık olarak -11 mV tespit edilmiş olup bu değer tez çalışması kapsamında elde edilen zeta potansiyel analizi değerleri ile uyumludur.

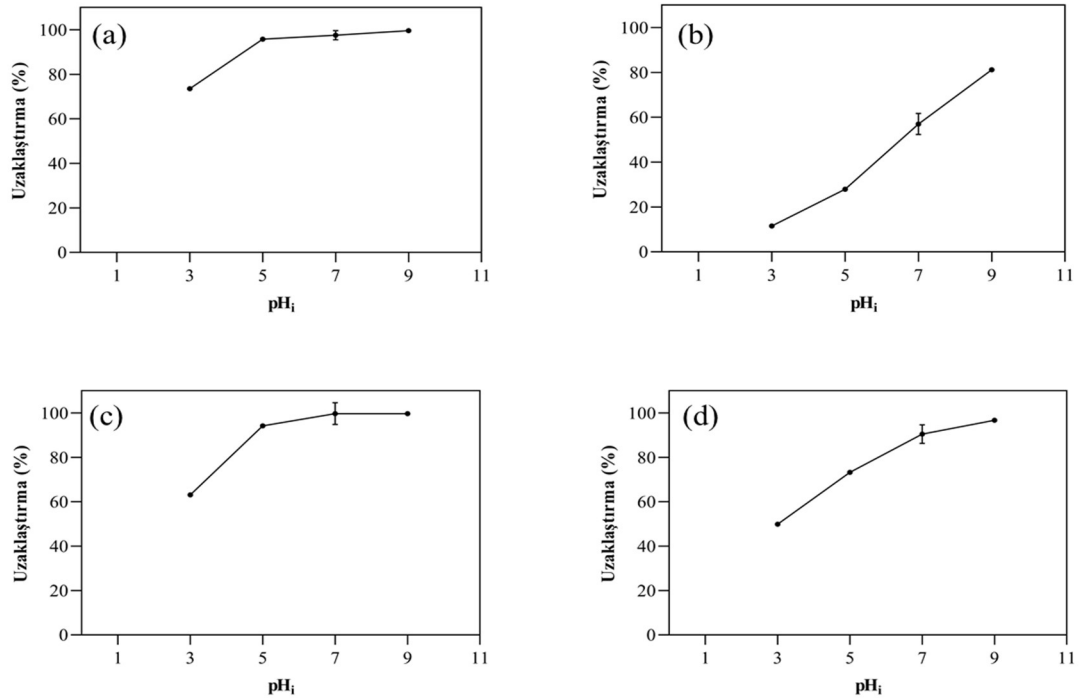
4.3 Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Optimum adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan kesikli adsorpsiyon deneylerinde sular kontrollü olarak kurşun iyonu ile kontamine edilmiş ve kurşun iyonlarının seçili adsorbanlarca (bentonit sepiyolit, perlit, zeolit) adsorpsiyonu çalışılmıştır. Her deney öncesi pH, başlangıç Pb^{+2} derişimi, sıcaklık, katı-sıvı oranı, çalkalama hızı, adsorban miktarı ayarlanmış ve deney sonrası adsorban çözeltiden filtre edilerek ayrıştırılmış ve sıvıda Pb^{+2} derişimi tayin edilerek, sırasıyla Eşitlik 2.1 ve 2.2 ile

adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ve kurşun iyonlarını uzaklaştırma yüzdeleri belirlenmiştir. Bazı deneyler adsorpsiyonun tekrarlanabilirliğinin incelenmesi açısından tekrarlanmış ve tekrarlanan deneylerin sonuçları grafiklerde gösterilmiştir. XRF ve FTIR analizleri ile de optimum adsorpsiyon koşullarında adsorban yüzeyinde tutunan kurşun iyonu analiz edilmiştir.

4.3.1 Başlangıç pH'ının Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi

Başlangıçta ayarlanan pH (pH_i), adsorbanın yüzey yükünü ve sulu çözeltideki kurşun iyonlarının ya da bileşiklerinin oluşumunu etkilediğinden dolayı adsorpsiyon deneyleri için en önemli parametrelerden birisidir. Başlangıç pH'ının kontamine sulardan Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi Çizelge 3.2'de (Deney numarası: 1-4) verilen deney parametreleri kullanılarak ($pH=3-9$, $t=24sa$, $C_{Pb}=200\text{ mg/L}$, $m/V=5g/L$, $75dev/dk$, $25^\circ C$) adsorbanlar için ayrı ayrı incelenmiştir. Başlangıç pH'ının Pb^{+2} uzaklaştırma yüzdesine etkisi her adsorban için Şekil 4.9a-d'de, adsorbanların uzaklaştırma yüzdelerinin ve adsorpsiyon kapasitelerinin pH'a bağlı olarak değişim verileri ise Çizelge 4.6'de verilmiştir.



Şekil 4.9 Adsorbanların pH_i-Uzaklaştırma yüzdesi Eğrileri a)Bentonit, b)Perlit, c)Sepiyolit, d)Zeolit (Deneysel koşullar: $C_{Pb}=200mg/L$, $m/V=5g/L$, $t=24sa$, $T=25^\circ C$, 75 dev/dk)

Çizelge 4.6 Adsorbanların uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin pH_i ile değişimi

Adsorban	Deney Kodu	pH _i	Başlangıç Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Çözeltilde kalan Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Bentonit	BT-pH3	3,14	200 ± 6	53 ± 3	73,6 ± 4,4	29,4 ± 1,8
	BT-pH5	5,07	200 ± 6	8 ± 1	95,8 ± 5,7	38,3 ± 2,3
	BT-pH7	7,10	200 ± 6	1 ± 1	99,7 ± 6,0	39,9 ± 2,4
	BT-pH7*	7,08	200 ± 6	1 ± 1	99,6 ± 6,0	39,9 ± 2,4
	BT-pH9	8,95	200 ± 6	1 ± 1	99,6 ± 6,0	39,9 ± 2,4
Perlit	PL-pH3	3,09	200 ± 6	177 ± 9	11,5 ± 0,7	4,6 ± 0,3
	PL-pH5	4,94	200 ± 6	144 ± 7	27,9 ± 1,7	11,2 ± 0,7
	PL-pH7	6,99	200 ± 6	86 ± 4	57,0 ± 3,4	22,8 ± 1,4
	PL-pH7*	7,03	200 ± 6	83 ± 4	58,7 ± 3,5	23,5 ± 1,4
	PL-pH9	9,05	200 ± 6	38 ± 2	81,2 ± 4,9	32,5 ± 2,0
Sepiyolit	SP-pH3	3,15	200 ± 6	74 ± 4	63,1 ± 3,8	25,3 ± 1,5
	SP-pH5	5,06	200 ± 6	12 ± 1	94,3 ± 5,7	37,7 ± 2,3
	SP-pH7	7,05	200 ± 6	1 ± 1	99,7 ± 6,0	39,9 ± 2,4
	SP-pH7*	6,97	200 ± 6	10 ± 1	94,9 ± 5,7	38,0 ± 2,3
	SP-pH9	8,99	200 ± 6	1 ± 1	99,7 ± 6,0	39,9 ± 2,4
Zeolit	ZL-pH3	3,16	200 ± 6	100 ± 5	49,9 ± 3,0	20,0 ± 1,2
	ZL-pH5	5,02	200 ± 6	53 ± 3	73,3 ± 4,4	29,3 ± 1,8
	ZL-pH7	6,92	200 ± 6	19 ± 1	90,5 ± 5,4	36,2 ± 2,2
	ZL-pH7*	7,07	200 ± 6	27 ± 1	86,3 ± 5,2	34,5 ± 2,1
	ZL-pH9	9,02	200 ± 6	7 ± 1	96,7 ± 5,8	38,7 ± 2,3

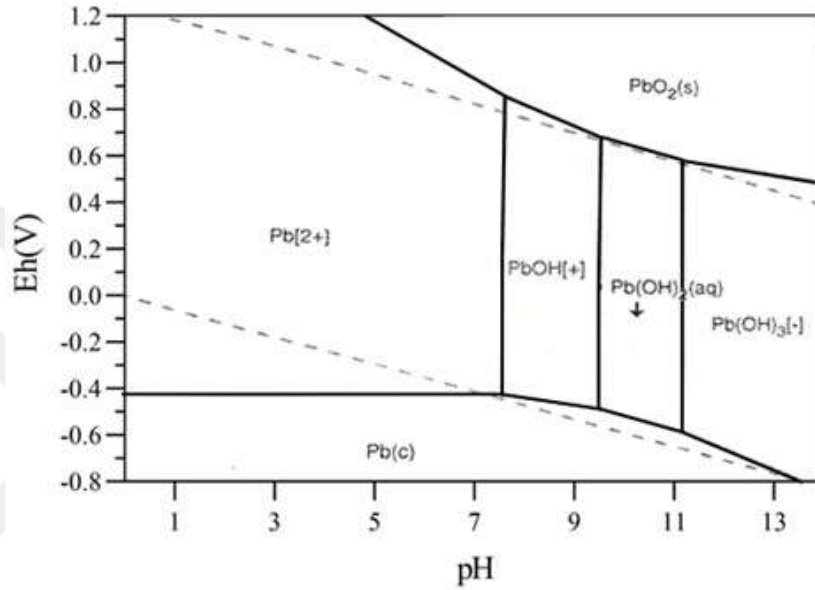
* Tekrarlanabilirliğin incelenmesi için yapılan ek deneyleri ifade etmektedir.

Şekil 4.9a'dan ve Çizelge 4.6'dan görüldüğü üzere bentonit pH=3'de 29,4 mg/g'lık (%73,6) bir adsorpsiyon kapasitesi göstermiş, daha sonra pH=5'e çıkartıldığında bu değer 38,3 mg/g'a (%95,8) yükselmiştir. pH'ın daha da artırılması, pH $\geq$ 7 getirilmesi sonrasında ise kapasite 39,9 mg/g'a (%99,6) yüksemiştir. Sepiyolit için pH=3'de adsorpsiyon kapasitesi 25,3 mg/g (%63,1) iken pH artırıldıkça bu kapasite artmış ve pH=5'de 37,7mg/g (%94,3), pH $\geq$ 7'de ise 39,9 mg/g (%99,7) seviyesine gelmiştir. Şekil 4.9b'de ve Şekil 4.9d'de verilen perlit ve zeolit eğrileri için ise farklı bir durum söz konusudur. Şekiller incelendiğinde bu minerallerin diğer ikisinden farklı olarak, özellikle perlitin, sabit bir davranış göstermediği ve artan pH ile adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı görülmektedir. pH=3 değerinde perlitin adsorpsiyon kapasitesi 4,6mg/g (%11,5) seviyesindeyken pH=5'de 11,2 mg/g'a (%27,9) pH=7'de 22,8mg/g'a (%57,0) ve pH=9'da ise 32,5 mg/g'a (%81,2) yükselmiştir. Zeolit için ise pH=3'de adsorpsiyon kapasitesi 20,0 mg/g (%49,9), pH=5'de 29,3 mg/g (%73,3), pH=7'de 36,2 mg/g (%90,5) ve pH=9'da 38,7 mg/g (%96,7) olarak bulunmuştur.

Her adsorban için pH=7'de deneyler tekrarlanabilirliğin incelenmesi açısından tekrar edilmiş ve bu deneyler sonucu elde edilen uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri Çizelge 4.6'da verilmiş olup, Şekil 4.9'da verilen grafikler üzerinde de gösterilmiştir. Çizelge 4.6'da verilen tekrarlanabilirlik deneylerinin sonuçları incelendiğinde bütün adsorbanların tekrarlanabilir sonuçlar gösterdiği gözlemlenmiştir.

Adsorpsiyon için optimum pH değerinin doğru bir şekilde tespit edilebilmesi amacıyla incelenen adsorbanın yalnızca pH'a karşı uzaklaştırma yüzdesinin değişimini incelemek yeterli değildir. Farklı pH'lardaki adsorpsiyon süreçlerinin anlaşılabilmesi ve yorumlanabilmesi için adsorbanın o pH'da sahip olduğu yüzey yükünün, sulu çözeltinin zeta potansiyelinin ve belirlenen pH'da kurşunun kimyasal yapısının göz önünde bulundurulması gerekir. Bir iyonun sulu çözeltideki kimyasal bileşiminin anlaşılması için o iyonun Pourbaix (Eh-pH) diyagramının incelenmesi gerekir. Pourbaix diyagramları, bir elementin farklı pH'lardaki elektrokimyasal potansiyelini, kimyasal bileşimini ve çözelti içerisinde termodinamik olarak kararlı fazları gösteren diyagramdır. Şekil 4.10'da kurşun için oluşturulmuş pourbaix diyagramı verilmiştir. Burada Eh, standard hidrojen elektodu kullanılarak ölçülmüş ve Nernst denklemi ile hesaplanan potansiyel voltajıdır. Pourbaix diagramında üst taraftaki kesikli çizgi 1 atm O₂ basıncını, alt taraftaki kesikli çizgi ise 1 atm H₂ basıncını göstermektedir. Kesikli çizgiler arasındaki alan ise suyun kararlı olduğu

bölgeyi ifade etmektedir. Şekil 4.10 incelendiğinde kurşun iyonlarının pH=7,5 civarına kadar sulu çözeltide kurşunun Pb^{+2} iyonu olarak bulunduğu görülmektedir. pH=7,5 - 9,5 olduğu durumda ise sulu çözeltide Pb^{+2} iyonlarının yerini $PbOH^{+}$ iyonlarının almaya başladığı gözlemlenmiştir. pH=9,5-11,2 aralığında ise sulu çözelti içerisinde $Pb(OH)_2$ bileşiği çözünmüş olarak bulunmaktadır. pH > 11,2 durumunda ise sulu çözeltideki kurşun iyonlarının $Pb(OH)_3^{-}$ yapısına dönüştüğü görülmektedir.



Şekil 4.10 Kurşunun Eh-pH (Pourbaix) diyagramı (Lehto ve Hou 2011)

Adsorbanların fizikokimyasal özellikleri incelenirken tespit edildiği üzere bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sıfır yük noktaları sırasıyla pH=4,50, pH=5,21, pH=6,83 ve pH=5,03 şeklindedir. Ek olarak bu malzemelerin pH=7’de gerçekleştirilen zeta potansiyel analizi sonuçları sırasıyla $-11,8 \pm 10,8$ mV, $-59,6 \pm 7,6$ mV, $-17,2 \pm 5,2$ mV, $-23,4 \pm 7,3$ mV olarak bulunmuştur. Bu veriler ve Şekil 4.10’daki Pourbaix diagramı göz önünde bulundurulduğunda, pH=7 değerinin seçilmesi durumunda kontamine suyun içerisindeki iyonların büyük çoğunluğunun Pb^{+2} formunda olacağı ve adsorban materyallerin yüzey yükünün negatif olacağı görülmektedir. Bunun sonucunda zıt yükler nedeni ile adsorban materyaller kurşun iyonunu çekecek ve adsorpsiyon sırasında gerçekleşecek iyon değişimlerine ek olarak zıt yüklerden kaynaklanan fiziksel bir çekim de olacağından daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi gözlemlenecektir. Literatürde gerçekleştirilen araştırmalarda pH=8’den büyük pH değerlerinin tercih edilmesinin Pb^{+2} iyonlarının Şekil 2.3’de daha önce gösterildiği gibi $Pb(OH)_2$ olarak çökmesine neden olabileceği

belirtilerek bu değerin aşılmaması gerektiği tavsiye edilmiştir (Ghassabzadeh vd. 2010). Tüm bu veriler ve adsorbanların Pb^{+2} uzaklaştırma yüzdesi değerleri göz önünde bulundurulduğunda optimum pH değeri olarak pH=7 seçilmiş ve diğer parametrelerin belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde bu pH değeri kullanılmıştır.

Pawar ve arkadaşları (2016) tarafından Pb^{+2} adsorpsiyonu için gerçekleştirilen çalışmada optimum pH değeri pH=7, Irani ve arkadaşları (2011) tarafından gerçekleştirilen çalışmada pH=6, Ghassabzadeh ve arkadaşları (2010) tarafından gerçekleştirilen çalışmada pH=6,5 olarak tespit edilmiştir. Ek olarak Bektaş ve arkadaşları (2004) tarafından gerçekleştirilen çalışmada pH=4, pH=5 ve pH=6 olmak üzere üç farklı pH değerinde Pb^{+2} adsorpsiyonu incelenmiş, en yüksek kapasite pH=6'da gözlemlenmiştir. Bu veriler göz önünde bulundurulduğunda optimum pH olarak tespit edilen pH=7 noktasının literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

4.3.2 Temas süresinin Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi ve adsorpsiyon kinetiği

Optimum adsorpsiyon süresinin tespit edilmesi için kullanılan deney koşulları (pH=7, $C_{Pb}=400\text{mg/L}$, $m/v=5\text{g/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, 75dev/dk) Çizelge 3.2'de (Deney numarası: 5-11) verilmiştir. Gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda her adsorban için adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma yüzdesi değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de, uzaklaştırma yüzdesinin zamana göre değişim eğrileri ise Şekil 4.11a-d'de verilmiştir.

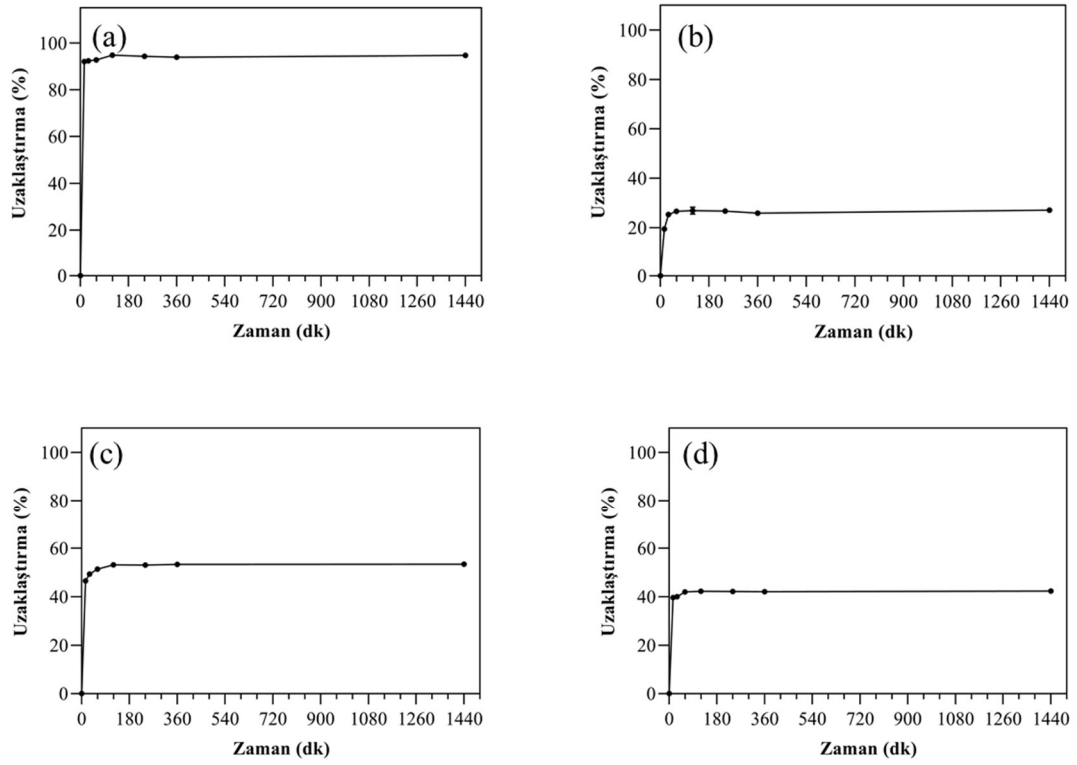
Çizelge 4.7 Adsorbanların uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin temas süresi ile değişimi

Adsorban	Deney kodu	Temas Süresi (dk)	Başlangıç Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Çözültide kalan Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Bentonit	BT-T15	15	400 ± 12	32 ± 2	92,1 ± 5,5	73,6 ± 4,4
	BT-T30	30	400 ± 12	31 ± 2	92,3 ± 5,5	73,8 ± 4,4
	BT-T60	60	400 ± 12	29 ± 2	92,8 ± 5,6	74,1 ± 4,4
	BT-T120	120	400 ± 12	21 ± 1	94,8 ± 5,7	75,8 ± 4,5
	BT-T120*	120	400 ± 12	22 ± 1	94,4 ± 5,7	75,4 ± 4,5
	BT-T240	240	400 ± 12	23 ± 1	94,3 ± 5,7	75,3 ± 4,5
	BT-T360	360	400 ± 12	24 ± 1	93,9 ± 5,6	75,0 ± 4,5
	BT-T24	1440	400 ± 12	21 ± 1	94,7 ± 5,7	75,7 ± 4,5
Perlit	PL-T15	15	400 ± 12	322 ± 16	19,3 ± 1,2	15,5 ± 0,9
	PL-T30	30	400 ± 12	299 ± 15	25,2 ± 1,5	20,2 ± 1,2
	PL-T60	60	400 ± 12	294 ± 15	26,5 ± 1,6	21,2 ± 1,3
	PL-T120	120	400 ± 12	292 ± 15	26,8 ± 1,6	21,4 ± 1,3
	PL-T120*	120	400 ± 12	298 ± 15	25,4 ± 1,5	20,3 ± 1,2
	PL-T240	240	400 ± 12	293 ± 15	26,7 ± 1,6	21,3 ± 1,3
	PL-T360	360	400 ± 12	296 ± 15	25,9 ± 1,6	20,7 ± 1,2
	PL-T24	1440	400 ± 12	291 ± 15	27,0 ± 1,6	21,6 ± 1,3

Çizelge 4.7 (devam)

Adsorban	Deney kodu	Temas Süresi (dk)	Başlangıç Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Çözültide kalan Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Sepiyolit	SP-T15	15	400 ± 12	214 ± 11	46,5 ± 2,8	37,2 ± 2,2
	SP-T30	30	400 ± 12	203 ± 10	49,3 ± 3,0	39,4 ± 2,4
	SP-T60	60	400 ± 12	195 ± 10	51,3 ± 3,1	41,0 ± 2,5
	SP-T120	120	400 ± 12	187 ± 9	53,1 ± 3,2	42,4 ± 2,5
	SP-T120*	120*	400 ± 12	195 ± 10	51,3 ± 3,1	41,0 ± 2,5
	SP-T240	240	400 ± 12	188 ± 9	53,1 ± 3,2	42,4 ± 2,5
	SP-T360	360	400 ± 12	186 ± 9	53,3 ± 3,2	42,6 ± 2,6
	SP-T24	1440	400 ± 12	186 ± 9	53,4 ± 3,2	42,7 ± 2,6
Zeolit	ZL-T15	15	400 ± 12	242 ± 12	39,6 ± 2,4	31,6 ± 1,9
	ZL-T30	30	400 ± 12	240 ± 12	39,9 ± 2,4	31,9 ± 1,0
	ZL-T60	60	400 ± 12	232 ± 12	41,9 ± 2,5	33,5 ± 2,0
	ZL-T120	120	400 ± 12	231 ± 12	42,1 ± 2,5	33,7 ± 2,0
	ZL-T120*	120*	400 ± 12	233 ± 12	41,7 ± 2,5	33,3 ± 2,0
	ZL-T240	240	400 ± 12	231 ± 12	42,1 ± 2,5	33,7 ± 2,0
	ZL-T360	360	400 ± 12	232 ± 12	42,0 ± 2,5	33,6 ± 2,0
	ZL-T24	1440	400 ± 12	230 ± 12	42,4 ± 2,5	33,9 ± 2,0

* Tekrarlanabilirliğin incelenmesi için yapılan ek deneyleri ifade etmektedir.

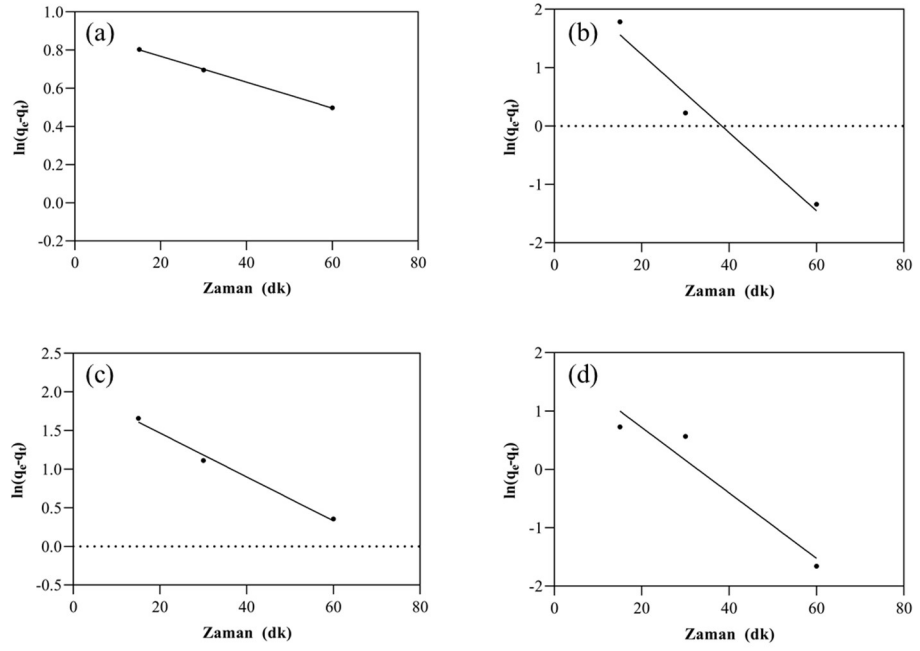


Şekil 4.11 Adsorbanların uzaklaştırma yüzdelерinin zamana bağlı değişimi a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit (Deneysel koşullar: pH=7, $C_{pb}=400\text{mg/L}$, $m/V=5\text{g/L}$, $T=25^{\circ}\text{C}$, 75dev/dk)

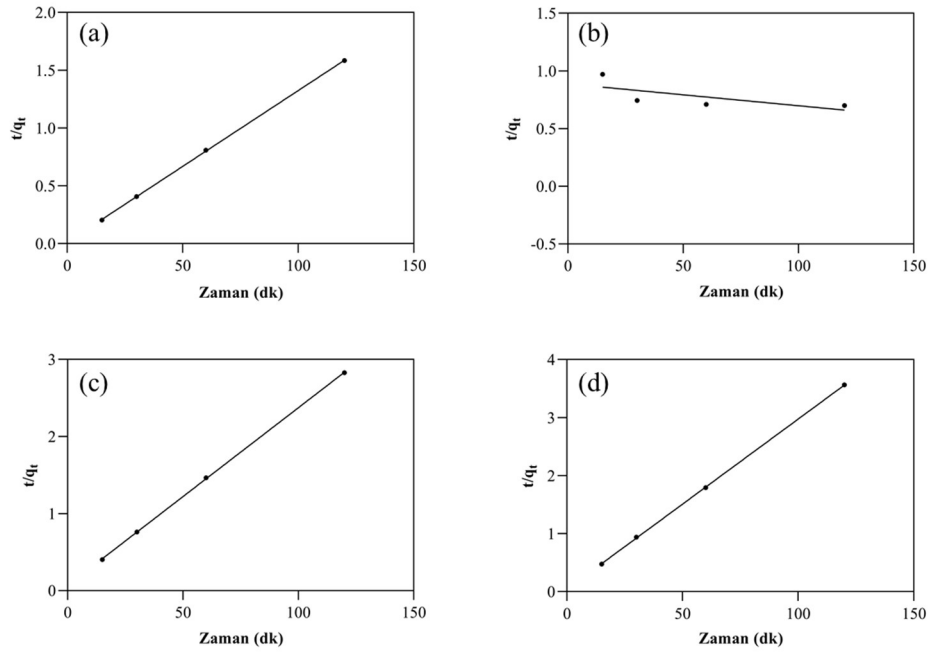
Çizelge 4.7 ve Şekil 4.11 incelendiğinde tüm adsorbanların uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesinde ilk 15 dk'da hızlı bir artış gözlemlenirken, bu temas süresinden sonra artış hızının giderek azaldığı ve 2 saat sonrasında ise değişmediği görölmektedir. Temas süresi 15 dakika olduğunda minerallerin adsorpsiyon kapasiteleri bentonit için $73,6\text{ mg/g}$ (%92,1), perlit için $15,5\text{ mg/g}$ (%19,3), sepiyolit için $37,2\text{ mg/g}$ (%46,5) ve zeolit için $31,6\text{ mg/g}$ (%39,6) iken, temas süresi 2 saate çıktığında minerallerin adsorpsiyon kapasiteleri bentonit için $75,8\text{ mg/g}$ (%94,8), perlit için $21,4\text{ mg/g}$ (%26,8), sepiyolit için $42,4\text{ mg/g}$ (%53,1) ve zeolit için $33,7\text{ mg/g}$ 'a (%42,1) yükselmiştir. Temas süresinin 2 saat ve 24 saat olduğu deneylerdeki fark bentonit için %0,1, perlit için %0,2, sepiyolit için %0,3 ve zeolit için ise %0,2'dir. Buradan hareketle ilk 2 saat içerisinde adsorban yüzeyinin doyuma ulaştığı ve adsorpsiyonun denge durumuna geldiği söylenebilir. Tüm adsorbanlar için 2 saatten sonra uzaklaştırma yüzdesinde ve adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir değişiklik olmadığı için diğer adsorpsiyon deneylerinde süre 2 saat olarak tutulmuştur.

Tekrarlanabilirliğin incelenmesi açısından her adsorban için 2 saatlik deneyler tekrar edilmiş ve bu deneyler sonucu elde edilen uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri de Çizelge 4.7’de verilmiştir. Çizelge 4.7’de verilen tekrarlanabilirlik deneyi sonuçları incelendiğinde adsorpsiyon kapasitelerinin farkının bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla 0,4mg/g, 1,1mg/g, 1,4mg/g, 0,3mg/g olduğu, uzaklaştırma yüzdesi farkları ise bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla %0,4, %1,4, %1,4, %0,4 olarak hesaplanmıştır. Tüm adsorbanlar için deneylerin tekrarlanabilir olduğu görülmüştür.

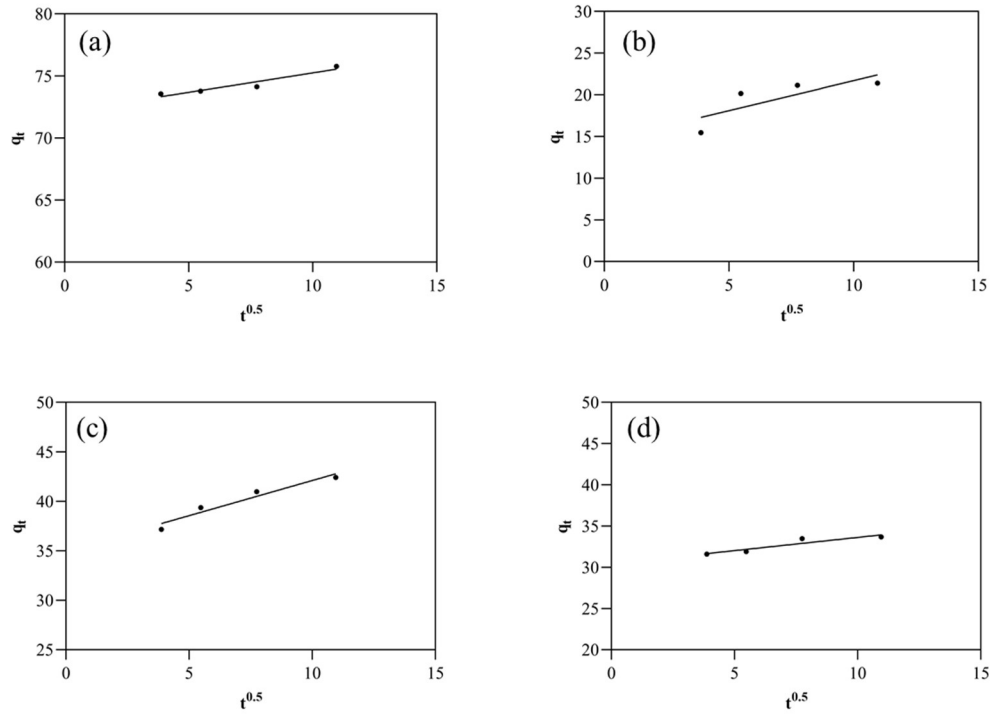
Kurşun adsorpsiyonunun zamana göre davranışının kinetik açıdan incelemesi için adsorpsiyon kapasitesi – zaman verilerine yalancı (pseudo) birinci derece kinetik (Eşitlik 2.10), yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik (Eşitlik 2.12) ve parçacık-içi difüzyon modeli (Eşitlik 2.13) eşitlikleri uygulanarak modelleme yapılmıştır. Adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ve uzaklaştırma yüzdelerinde 2 saatten sonra kaydadeğer bir değişim olmaması nedeni ile adsorpsiyon kinetiği ilk 2 saat için incelenmiştir. Yalancı (pseudo) birinci derece kinetik için zamana karşılık $\ln(q_e - q_t)$, yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik için zamana karşılık t/q_t ve parçacık içi difüzyon modeli için ise $t^{0,5}$ ’e karşılık q_t eğrileri çizdirilerek veriler doğrusal denklemlere uyarlanmış ve elde edilen doğru denklemleri yardımıyla katsayılar hesaplanmıştır. Kinetik modeller için çizdirilen eğriler yalancı (pseudo) birinci derece yalancı (pseudo) ikinci derece ve parçacık içi difüzyon modeli için sırasıyla Şekil 4.12a-d, Şekil 4.13a-d ve Şekil 4.14a-d’de, hesaplanan katsayılar ve elde edilen R^2 değerleri ise Çizelge 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.12 Adsorbanların yalancı (pseudo) birinci derece kinetik eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit



Şekil 4.13 Adsorbanların yalancı (pseudo)-ikinci derece kinetik eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit



Şekil 4.14 Adsorbanların parçacık içi difüzyon modeli eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit

Çizelge 4.8 Adsorbanların kinetik modeller için hesaplanan katsayıları

Parametreler				
Kinetik Model	Adsorban	k_1 (1/dk)	q_e (mg/g)	R^2
Yalancı (pseudo) birinci derece	Bentonit	0,0068	2,5	0,996
	Perlit	0,0670	13,0	0,965
	Sepiyolit	0,0284	7,7	0,991
	Zeolit	0,0561	6,3	0,928
Parametreler				
Kinetik Model	Adsorban	k_2 (g/mg · dk)	q_e (mg/g)	R^2
Yalancı (pseudo) ikinci derece	Bentonit	0,0137	76,2	0,999
	Perlit	$4,05 \cdot 10^{-6}$	1,1	0,474
	Sepiyolit	0,0079	43,4	0,999
	Zeolit	0,0198	34,1	0,999

Çizelge 4.8 (devam)

Kinetik Model	Adsorban	Parametreler		
		k_3 ($mg/(g \cdot dk^{\frac{1}{2}})$)	b	R^2
<i>Parçacık içi difüzyon</i>	Bentonit	0,3141	72,1	0,912
	Perlit	0,7225	14,5	0,637
	Sepiyolit	0,7106	35,0	0,938
	Zeolit	0,3203	30,4	0,859

Çizelge 4.8’de verilen R^2 incelendiğinde bentonit, sepiyolit ve zeolitin zamana göre adsorpsiyon davranışının yalancı (pseudo) ikinci derece kinetiğe, perlitin ise yalancı (pseudo) birinci derece kinetiğe uyduğu görülmektedir. Bu verilerden hareketle perlitin kurşun adsorpsiyonunun zamanla doğrudan bir kat sayı ile (k_1) ilişkili olduğu buna karşın bentonit, sepiyolit ve zeolit için ise doğrudan bir ilişki olmadığı ve bu minerallerin adsorpsiyon süreçlerinin ikinci derece bir denklemle ifade edilebileceği söylenebilir. Elde edilen kinetik modelleme sonuçları literatür ile uyumlu olup Pawar ve arkadaşları (2016) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda bentonitin, Sharifipour ve arkadaşları (2015) tarafından gerçekleştirilen çalışmada sepiyolit, Joseph ve arkadaşları (2020) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise zeolitin Pb^{+2} adsorpsiyonunun kinetik modellemesinin yalancı (pseudo) ikinci derece kinetiğe uygun olduğu tespit edilmiştir. Ek olarak Vijayaraghavan ve Raja (2014) tarafından gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmada Pb^{+2} iyonlarının perlit adsorpsiyonu için yalancı (pseudo) birinci kinetik eşitliği uygun modellemeyi vermiştir.

Çizelge 4.8’de verilen q_e değerleri (denge durumunda adsorpsiyon kapasitesi) birbiriyle kıyaslandığında 76,2mg/g ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesini bentonit, 43,4mg/g ile sepiyolit, 34,1mg/g ile zeolit ve en düşük adsorpsiyon kapasitesini 13,0mg/g ile perlitin gösterdiği görülmüştür. Elde edilen bu q_e değerleri literatür ile kıyaslanmıştır. Bentonit için Pawar ve arkadaşları (2016) tarafından tespit edilen q_e değeri 9,9mg/g olarak tespit edilmiş olup, bu değer Çizelge 4.8’de hesaplanan q_e değerinden 66,3mg/g daha düşüktür. Perlit için Vijayaraghavan ve Raja (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada q_e değeri 20,29mg/g olarak tespit edilmiş olup, bu değer Çizelge 4.8’de hesaplanan q_e değerinden 7,3mg/g daha yüksektir. Sepiyolit için Sharifipour ve arkadaşları (2015) tarafından

gerçekleştirilen çalışmada q_e değeri 31,3mg/g olarak bulunmuştur ve bu değer tez çalışması kapsamında kullanılan sepiyolit 12,1mg/g altındadır. Zeolit için Joseph ve arkadaşları (2020) tarafından gerçekleştirilen çalışmada q_e değeri 40,0mg/g olarak hesaplanmıştır ve bu değer tez çalışması kapsamında kullanılan zeolit q_e değerinden 5,9mg/g daha fazladır. Bu veriler göz önünde bulundurulduğunda incelenen çalışmalara kıyasla bentonit ve sepiyolit kurşun adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek, zeolit ve perlitin kurşun adsorpsiyon kapasitelerinin ise incelenen çalışmalardan daha düşük olduğu görülmektedir.

4.3.3 Başlangıç Pb^{+2} iyon derişiminin Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi ve adsorpsiyon izotermi

Başlangıç Pb^{+2} iyon derişiminin adsorpsiyon kapasitesine ve uzaklaştırma yüzdesine etkisinin incelenmesi için Pb^{+2} derişimi 100mg/L, 200mg/L, 400mg/L ve 800mg/L olan farklı stok çözeltiler kullanılarak Çizelge 3.2’de (Deney numarası: 12-14) verilen deney koşullarında (pH=7, t=2sa, m/V=5g/L, T=25°C, 75dev/dk) kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorbanlar için derişimle değişen uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.9’da, derişim – uzaklaştırma yüzdesi eğrileri Şekil 4.15a-d’de verilmiştir.

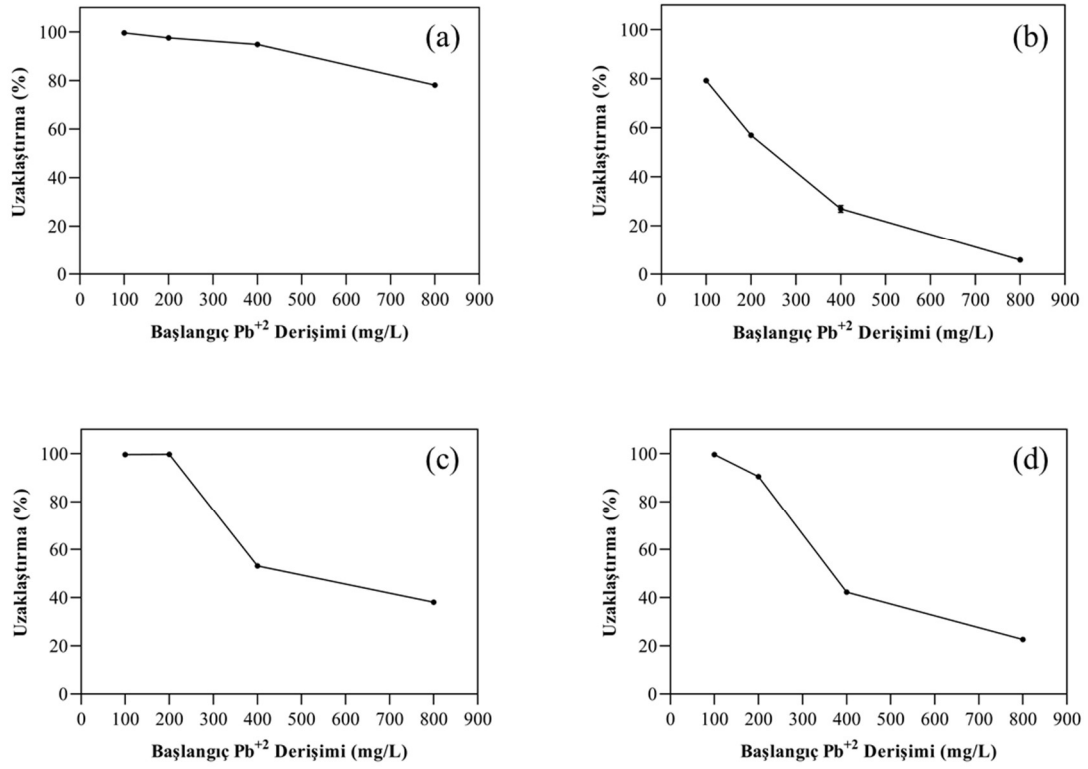
Çizelge 4.9 Adsorbanların uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç Pb^{+2} derişimi ile değişimi

Adsorban	Deney Kodu	Başlangıç Pb^{+2} Derişimi (mg/L)	Çözeltide kalan Pb^{+2} Derişimi (mg/L)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Bentonit	BT-C100	100 ± 3	1 ± 1	99,6 ± 6,0	19,8 ± 1,2
	BT-pH7	200 ± 6	1 ± 1	99,7 ± 6,0	39,9 ± 2,4
	BT-pH7*	200 ± 6	1 ± 1	99,6 ± 6,0	39,9 ± 2,4
	BT-T120	400 ± 12	21 ± 1	94,8 ± 5,7	75,8 ± 4,5
	BT-T120*	400 ± 12	22 ± 1	94,4 ± 5,7	75,4 ± 4,5
	BT-C800	800 ± 24	166	79,3 ± 4,8	126,8 ± 7,6

Çizelge 4.9 (devam)

Adsorban	Deney Kodu	Başlangıç Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Çözültide kalan Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Perlit	PL-C100	100 ± 3	21 ± 1	79,1 ± 4,7	15,7 ± 0,9
	PL-pH7	200 ± 6	86 ± 4	57,0 ± 3,4	22,8 ± 1,4
	PL-pH7*	200 ± 6	83 ± 4	58,7 ± 3,5	23,5 ± 1,4
	PL-T120	400 ± 12	292 ± 15	26,8 ± 1,6	21,4 ± 1,3
	PL-T120*	400 ± 12	298 ± 15	25,4 ± 1,5	20,3 ± 1,2
	PL-C800	800 ± 24	754 ± 38	5,8 ± 0,3	9,2 ± 0,6
Sepiyolit	SP-C100	100 ± 3	1 ± 1	99,6 ± 6,0	19,8 ± 1,2
	SP-pH7	200 ± 6	1 ± 1	99,7 ± 6,0	39,9 ± 2,4
	SP-pH7*	200 ± 6	10 ± 1	94,9 ± 5,7	38,0 ± 2,3
	SP-T120	400 ± 12	187 ± 9	53,1 ± 3,2	42,4 ± 2,5
	SP-T120*	400 ± 12	195 ± 10	51,3 ± 3,1	41,0 ± 2,5
	SP-C800	800 ± 24	496 ± 25	38,0 ± 2,3	60,8 ± 3,6
Zeolit	ZL-C100	100 ± 3	1 ± 1	99,6 ± 6,0	19,8 ± 1,2
	ZL-pH7	200 ± 6	19 ± 1	90,5 ± 5,4	36,2 ± 2,2
	ZL-pH7*	200 ± 6	27 ± 1	86,3 ± 5,2	34,5 ± 2,1
	ZL-T120	400 ± 12	231 ± 12	42,1 ± 2,5	33,7 ± 2,0
	ZL-T120*	400 ± 12	233 ± 12	41,7 ± 2,5	33,3 ± 2,0
	ZL-C800	800 ± 24	620 ± 31	22,5 ± 1,4	36,1 ± 2,2

* Tekrarlanabilirliğin incelenmesi için yapılan ek deneyleri ifade etmektedir.



Şekil 4.15 Adsorbanların başlangıç Pb²⁺ iyon derişimine karşılık uzaklaştırma yüzdesi eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit (Deneyisel koşullar pH=7, t=2sa, m/V=5g/L, T=25°C, 75dev/dk)

Çizelge 4.9 ve Şekil 4.15 incelendiğinde artan Pb²⁺ iyon derişimi ile uzaklaştırma yüzdesinin giderek azaldığı görülmüş olup 100mg/L'lik Pb²⁺ derişiminde adsorbanların uzaklaştırma yüzdeleri bentonit, sepiyolit ve zeolit için %99,6, perlit için ise %79,1 olarak bulunmuştur. İyon derişiminin 200mg/L'e çıkartılması sonucu bentonit ve sepiyolitinin sahip olduğu uzaklaştırma yüzdesinde azalma görülmemişken diğer minerallerin uzaklaştıma yüzdelерinde azalma gözlemlenmiş olup, perlitin uzaklaştırma yüzdesi %22,1 azalarak %57,0'a, zeolitinin uzaklaştırma yüzdesi ise %9,1 azalarak %90,5'e gerilemiştir. Derişim 400mg/L'e yükseltildiğinde tüm adsorbanların uzaklaştırma yüzdelерinde azalma görülmüş ve bentonitin uzaklaştırma yüzdesi %4,9 azalarak %94,8'e, perlitin uzaklaştırma yüzdesi %30,2 azalarak %26,8'e, sepiyolitinin uzaklaştırma yüzdesi %46,6 azalarak %53,1'e ve zeolitinin uzaklaştırma yüzdesi ise %48,4 azalarak %42,1'e gerilemiştir. Başlangıç Pb²⁺ iyon derişiminin 800mg/L'ye yükseltimesi sonucunda da 400mg/L'e benzer bir davranış görülmüş ve uzaklaştırma yüzdelерinde tüm adsorbanlar için düşüş gözlemlenmiş olup, bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için azalma

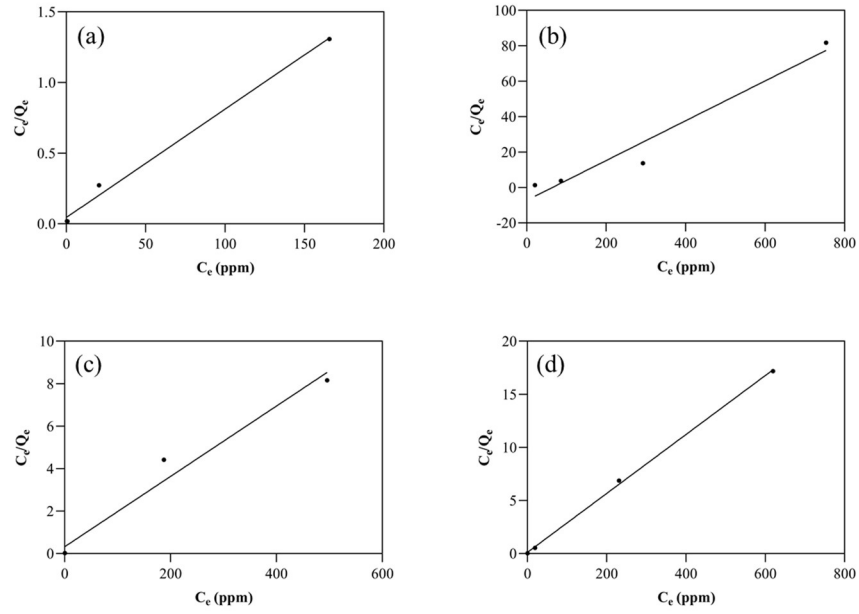
miktarı sırasıyla %15,5, %21,0, %15,1, %19,6 şeklindedir. Başlangıç Pb^{+2} iyon derişimi 800mg/L olduğunda adsorbanlar için elde edilen uzaklaştırma yüzdeleri ise bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla %79,3, %5,8, %38,0, %22,5 şeklinde bulunmuştur. Bu verilerden de görüleceği üzere Pb^{+2} derişimi ile uzaklaştırma yüzdesi arasında bir ters ilişki vardır ve Pb^{+2} derişimi arttıkça uzaklaştırma yüzdesi düşmektedir. Bu durum adsorban yüzeylerinin doyuma ulaşması ve daha fazla Pb^{+2} adsorbe edememesinden kaynaklanmaktadır. Verilerden yola çıkarak uzaklaştırma yüzdelere göre adsorbanlar sıralandığında en yüksek uzaklaştırmaya sahip olan adsorbanın bentonit sonrasında sepiyolit, zeolit ve en düşük uzaklaştırma yüzdesine sahip olan adsorbanın ise perlit olduğu söylenebilir.

Uzaklaştırma yüzdesinden farklı olarak Çizelge 4.9 incelendiğinde adsorpsiyon kapasitesinin artan iyon derişimiyle birlikte azalmadığı aksine arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni yüksek Pb^{+2} derişimlerinde adsorban malzemelerin yüzeylerindeki aktif bölgeler ile etkileşime girecek daha çok Pb^{+2} iyonunun sulu çözeltide bulunmasıdır. Daha düşük iyon derişimlerinde aktif bölgelerin yalnızca bir kısmı Pb^{+2} iyonları ile etkileşime girerek bağ yaparken yüksek iyon derişimlerinde bütün aktif bölgeler Pb^{+2} iyonları ile etkileşir. Bu durum adsorpsiyon kapasitesinde artışa neden olsa da yüksek Pb^{+2} derişimlerinde materyal yüzeyindeki aktif bölgeler bir süre sonra doyuma ulaşacaktır ve adsorpsiyon sonrası sulu çözeltide geriye kalan Pb^{+2} iyon miktarı da artan derişimlerle birlikte yükselecek ve sonuç olarak uzaklaştırma yüzdesinde düşüş gözlemlenecektir (Çizelge 4.9). Literatürde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında da benzer bir sonuç elde edilmiştir (Gupta 2015, Tesfaw vd. 2016). Kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde, adsorpsiyona etki eden diğer parametrelerin etkisinin incelendiği deneylerde başlangıç Pb^{+2} iyon derişimi için 400 mg/L'in kullanılmasına karar verilmiştir.

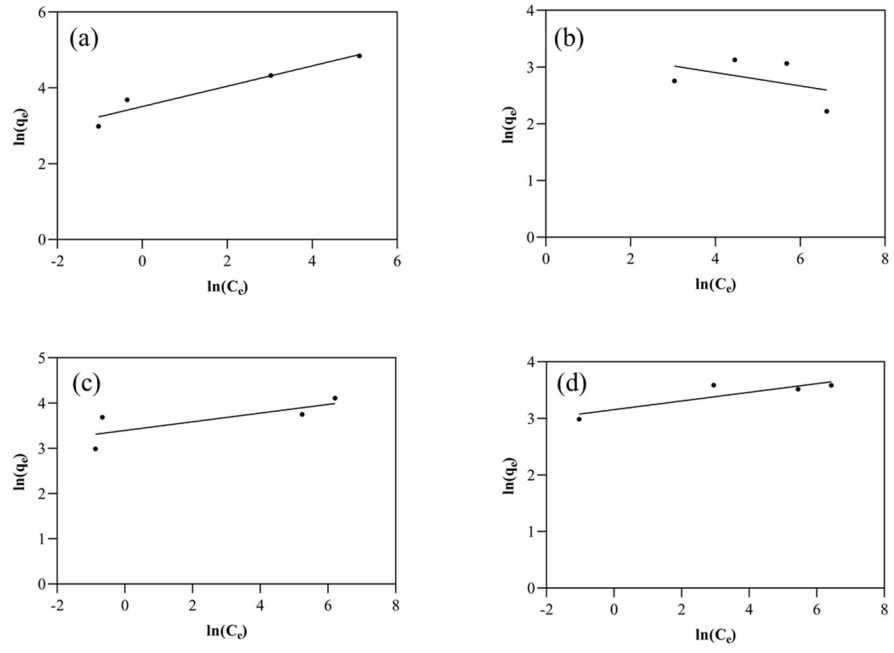
Kurşun adsorpsiyonunun izoterminin belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon kapasitesi – iyon derişimi verilerine Langmuir (Eşitlik 2.4), Freundlich (Eşitlik 2.6) ve Dubinin-Radushkevich (Eşitlik 2.8) eşitlikleri uygunarak modellenme yapılmıştır. Langmuir izotermi için C_e/q_e 'ye karşılık C_e , Freundlich izotermi için $\ln q_e$ 'ye karşılık $\ln C_e$, Dubinin-Radushkevich izotermi için $\ln q_e$ 'ye karşılık ε^2 eğrileri çizdirilerek bu eğriler doğrusal bir

denkleme uyarlanmış ve elde edilen doğru denklemleri yardımıyla katsayılar ve parametreler hesaplanmıştır.

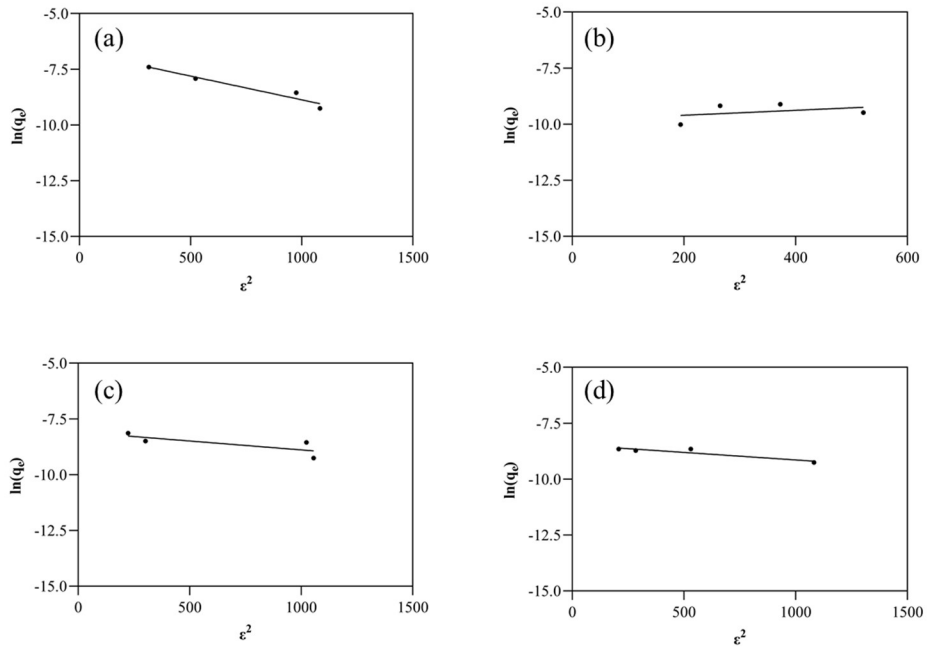
Adsorpsiyon izotermi için çizdirilen eğriler Langmuir izotermi, Freundlich izotermi ve Dubinin-Radushkevich izotermi için sırasıyla sırasıyla Şekil 4.16a-d, Şekil 4.17a-d ve Şekil 4.18a-d'de, hesaplanan katsayı ve parametreler ise Çizelge 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.16 Adsorbanların Langmuir izotermi eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit



Şekil 4.17. Adsorbanların Freundlich izotermi eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit



Şekil 4.18 Adsorbanların Dubinin-Radushkevich izotermi eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit

Çizelge 4.10 Adsorbanların izoterm modelleri için hesaplanan katsayı ve parametreler

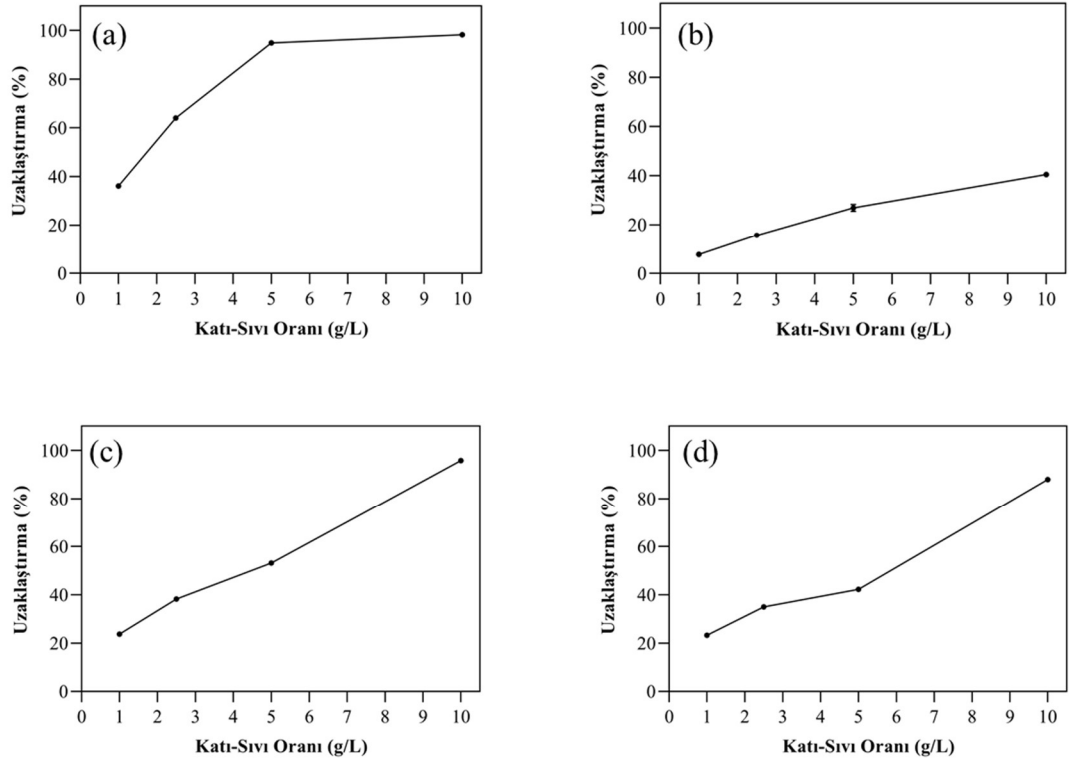
İzoterm	Adsorban	Parametreler			R^2
		k_L (L/mg)	q_m (mg/g)		
Langmuir izotermi	Bentonit	0,1730	130,4		0,994
	Perlit	0,0155	8,9		0,954
	Sepiyolit	0,0519	60,4		0,971
	Zeolit	0,2503	36,0		0,999
İzoterm	Adsorban	Parametreler			R^2
		k_F $mg^{(1-\frac{1}{n})} * \frac{L^{\frac{1}{n}}}{g}$	n		
Freundlich izotermi	Bentonit	33,38	3,731		0,930
	Perlit	29,20	-8,498		0,196
	Sepiyolit	29,78	10,43		0,593
	Zeolit	23,45	13,05		0,769
İzoterm	Adsorban	Parametreler			R^2
		q_m mmol/g	K' mol ² /kJ ²	E kJ/mol	
Dubinin-Radushkevich	Bentonit	1,181	2,13·10-3	15,32	0,940
	Perlit	0,054	-1,11·10-3	-	0,145
	Sepiyolit	0,307	0,80·10-3	25,03	0,586
	Zeolit	0,210	0,67·10-3	27,24	0,842

Çizelge 4.10'da verilen R^2 değerleri incelendiğinde bütün adsorbanların Langmuir izotermine uygun davranış gösterdiği görülmüştür. Bu durumda bahsi geçen minerallerin Pb^{+2} iyonlarını adsorpsiyonunun tek katmanlı gerçekleştiği ve fiziksel bir çekime bağlı tutunum değil kimyasal bağ kurulmasıyla gerçekleşen bir adsorpsiyon olduğu söylenebilir. Literatürde bentonit (Randelovic vd. 2012), perlit (Sarı vd. 2007), sepiyolit (Eren ve Gümüş 2011) ve zeolit (Yang vd. 2011) adsorbanları kullanılarak sulu çözeltilerden Pb^{+2} adsorpsiyonu için gerçekleştirilen farklı çalışmalarda da Pb^{+2} ve adsorban materyal arasında kimyasal bir bağ kurulduğu ve adsorpsiyon sürecinin en iyi Langmuir izotermi kullanılarak modellenbildiği görülmüştür. Langmuir izoterm eşitliği kullanılarak hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) değerleri bentonit için 130,4mg/g, perlit için 8,9mg/g, 60,4mg/g ve zeolit için 36,0mg/g olarak hesaplanmıştır. Kullanılan adsorbanlar birbiri arasında q_m değerlerine göre kıyaslandığında ise en yüksek

adsorpsiyon kapasitesine sahip materyalin bentonit (130,4mg/g), sonrasında sepiyolit (60,4mg/g) sonrasında zeolit (36,0mg/g) ve en düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip materyalin ise perlit (8,9mg/g) olduğu görülmüştür.

4.3.4 Katı-sıvı oranının Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi

Çözeltideki adsorban miktarının uzaklaştırma yüzdesi üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla 50mL'lik 400mg/L Pb^{+2} çözeltisine 0,05g (1g/L), 0,125g (2,5g/L), 0,25g (5g/L) ve 0,5g (10g/L) adsorban eklenerek farklı katı/sıvı oranlarında Çizelge 3.2'de verilen deney koşullarında (Deney numarası: 15-17, pH=7, t=2sa, C_{Pb} =400mg/L, T=25°C, 75dev/dk) kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen uzaklaştırma yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.11'de, uzaklaştırma yüzdesi- katı sıvı oranı eğrileri Şekil 4.19a-d'de verilmiştir.



Şekil 4.19 Adsorbanların katı/sıvı oranı-uzaklaştırma yüzdesi eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit (Deneysel koşullar: pH=7, t=2sa, C_{Pb} =400mg/L, T=25°C, 75dev/dk)

Çizelge 4.11 Adsorbanların uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin katı-sıvı oranı ile değişimi

Adsorban	Deney Kodu	Katı-Sıvı Oranı (g/L)	Başlangıç Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Çözeltide kalan Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Bentonit	BT-1G	1	400 ± 12	255 ± 13	36,3 ± 2,2	145,5 ± 8,7
	BT-2G	2,5	400 ± 12	144 ± 7	64,1 ± 3,8	102,9 ± 6,2
	BT-T120	5	400 ± 12	21 ± 1	94,8 ± 5,7	75,8 ± 4,5
	BT-T120*	5	400 ± 12	22 ± 1	94,4 ± 5,7	75,4 ± 4,5
	BT-10G	10	400 ± 12	7 ± 1	98,3 ± 5,9	39,4 ± 2,4
Perlit	PL-1G	1	400 ± 12	369 ± 19	8,0 ± 0,5	32,0 ± 1,9
	PL-2G	2,5	400 ± 12	338 ± 17	15,8 ± 0,9	25,4 ± 1,5
	PL-T120	5	400 ± 12	292 ± 15	26,8 ± 1,6	21,4 ± 1,3
	PL-T120*	5	400 ± 12	298 ± 15	25,4 ± 1,5	20,3 ± 1,2
	PL-10G	10	400 ± 12	238 ± 12	40,6 ± 2,4	16,3 ± 1,0
Sepiyolit	SP-1G	1	400 ± 12	305 ± 15	23,9 ± 1,4	96,0 ± 5,8
	SP-2G	2,5	400 ± 12	247 ± 12	38,4 ± 2,3	61,6 ± 3,7
	SP-T120	5	400 ± 12	187 ± 9	53,1 ± 3,2	42,4 ± 2,5
	SP-T120*	5	400 ± 12	195 ± 10	51,3 ± 3,1	41,0 ± 2,5
	SP-10G	10	400 ± 12	17 ± 1	95,8 ± 5,7	38,4 ± 2,3
Zeolit	ZL-1G	1	400 ± 12	307 ± 15	23,4 ± 1,4	94,0 ± 5,6
	ZL-2G	2,5	400 ± 12	260 ± 13	35,2 ± 2,1	56,5 ± 3,4
	ZL-T120	5	400 ± 12	231 ± 12	42,1 ± 2,5	33,7 ± 2,0
	ZL-T120*	5	400 ± 12	233 ± 12	41,7 ± 2,5	33,3 ± 2,0
	ZL-10G	10	400 ± 12	72 ± 4	82,0 ± 4,9	32,9 ± 2,0

* Tekrarlanabilirliğin incelenmesi için yapılan ek deneyleri ifade etmektedir.

Şekil 4.19 ve Çizelge 4.11 incelendiğinde artan adsorban miktarı (katı/sıvı) oranıyla beraber Pb^{+2} uzaklaştırma yüzdesinin de arttığı görülmektedir. 1g/L’lik katı/sıvı oranında bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit adsorbanları için elde edilen uzaklaştırma yüzdesi değerleri sırasıyla %36,3, %8,0, %23,9 ve %23,4 şeklindedir. Adsorban miktarı artırılıp katı/sıvı oranı 10g/L’ye çıkartıldığında ise uzaklaştırma yüzdelерinin arttığı ve bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla %98,3, %40,6, %95,8 ve %82,0 seviyesine geldiği görülmüştür. Sulu çözelti içerisinde daha çok adsorbanın bulunması ve katı/sıvı oranının artması, Pb^{+2} iyonlarının bağlanabileceği daha çok aktif bölge anlamına geleceğinden uzaklaştırma yüzdesinde artış gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.11 incelendiğinde adsorpsiyon kapasitesi için ise tersi bir durumun söz konusu olduğu ve artan katı/sıvı oranıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. 1g/L’lik katı/sıvı oranında bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 145,5mg/g, 32,0mg/g, 96,0mg/g ve 94,0mg/g şeklinde iken 10g/L’lik katı/sıvı oranında bu değerler sırasıyla 39,4mg/g, 16,3mg/g, 38,4mg/g ve 32,9mg/g seviyesine gerilemiştir. Bu düşüşün nedeni sulu çözeltideki adsorban miktarının artmasına bağlı olarak gram adsorban başına düşen Pb^{+2} iyonu sayısının azalması olup, buna bağlı olarak artan katı/sıvı oranlarında adsorpsiyon kapasitesinde düşme yaşanırken Pb^{+2} ile bağ yapabilecek daha çok aktif bölge bulunması nedeniyle uzaklaştırma yüzdesinde artış görülür. Katı/sıvı oranı ve adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ters orantı literatürde gerçekleştirilen farklı çalışmalarda da gözlenmiştir (Khoo ve Esmaeili 2018, Lu ve Guo 2019, Militaru vd. 2020).

Çizelge 4.11’den görüleceği üzere adsorban materyaller için en yüksek uzaklaştırma yüzdesi 10g/L’de elde edilmiş olup bu deneylerde uzaklaştırma verimi ne kadar yüksek bulunsa da eklenen adsorban miktarının artırılması adsorpsiyon kapasitesinde düşüşe neden olmuştur. Adsorpsiyon kapasitesindeki düşüşe ek olarak eklenen adsorban miktarı artırıldıkça bu miktar ile doğru orantılı olarak adsorbanların sulara salacağı iyon miktarı da artmaktadır. Bu nedenle malzemeler için hem yüksek uzaklaştırma verimi hem yüksek adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği ve adsorban miktarının da olabildiğince düşük tutulduğu bir deney koşulları tercih edilmektedir. Diğer adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilecek deneylerde çalkalama hızının ve sıcaklığı adsorpsiyon kapasitesine etkisini gözlemleyebilmek amacı ile 5g/L katı-sıvı oranının kullanılmasına karar verilmiştir.

4.3.5 Çalkalama hızının Pb⁺² adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon işlemi sırasında çalkalama hızının adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma yüzdesine etkisinin anlaşılması amacıyla 0 dev/dk, 75 dev/dk ve 150 dev/dk çalkalama hızlarında dairesel çalkalama yapılarak (MIPRO MCI120 Çalkalamalı İnkübatör) Çizelge 3.2’de verilen deney koşullarında (Deney numarası: 18 ve 19, pH=7, t=2sa, CPb=400mg/L, m/V=5g/L, T=25°C) kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen uzaklaştırma yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.12’de, uzaklaştırma yüzdesi- çalkalama hızı eğrileri ise Şekil 4.20a-d’de verilmiştir.

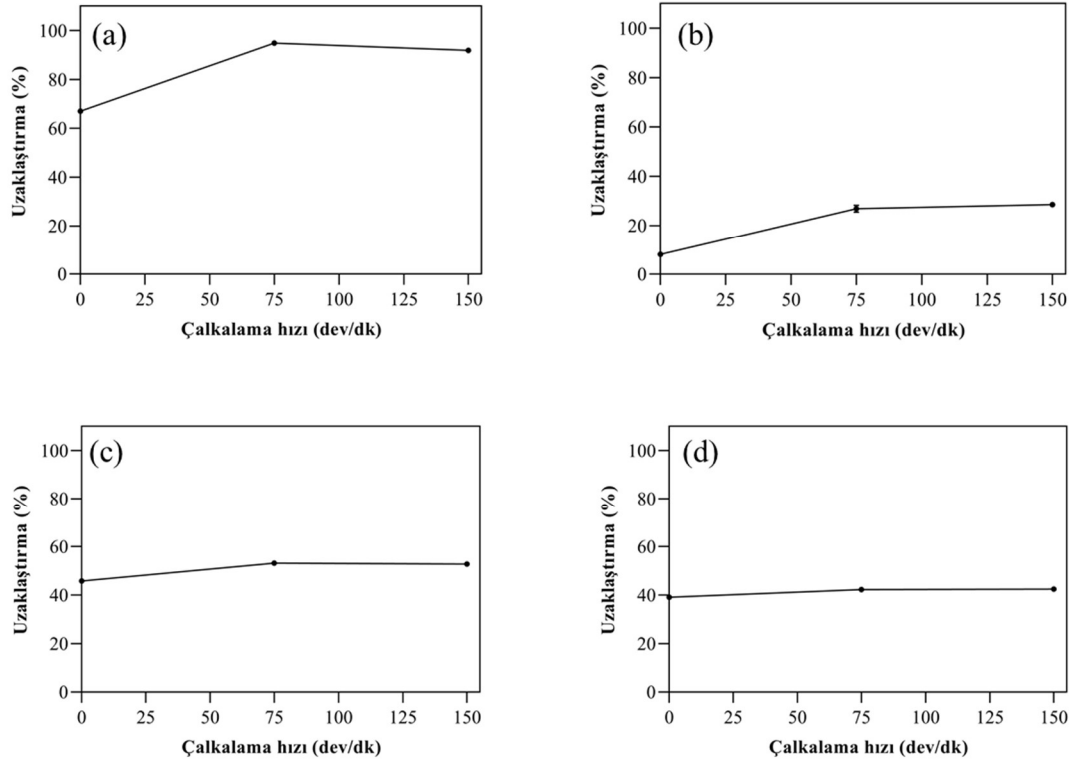
Çizelge 4.12 Adsorbanların uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin çalkalama hızı ile değişimi

Adsorban	Deney Kodu	Çalkalama Hızı (dev/dk)	Başlangıç Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Çözültide kalan Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Bentonit	BT-0R	0	400 ± 12	132 ± 7	66,8 ± 4,0	53,6 ± 3,2
	BT-T120	75	400 ± 12	21 ± 1	94,8 ± 5,7	75,8 ± 4,5
	BT-T120*	75	400 ± 12	22 ± 1	94,4 ± 5,7	75,4 ± 4,5
	BT-150R	150	400 ± 12	33 ± 2	91,9 ± 5,5	73,5 ± 4,4
Perlit	PL-0R	0	400 ± 12	368 ± 18	8,1 ± 0,5	6,5 ± 0,4
	PL-T120	75	400 ± 12	292 ± 15	26,8 ± 1,6	21,4 ± 1,3
	PL-T120*	75	400 ± 12	298 ± 15	25,4 ± 1,5	20,3 ± 1,2
	PL-150R	150	400 ± 12	286 ± 14	28,5 ± 1,7	22,9 ± 1,4
Sepiyolit	SP-0R	0	400 ± 12	217 ± 11	45,7 ± 2,7	36,7 ± 2,2
	SP-T120	75	400 ± 12	187 ± 9	53,1 ± 3,2	42,4 ± 2,5
	SP-T120*	75	400 ± 12	195 ± 10	51,3 ± 3,1	41,0 ± 2,5
	SP-150R	150	400 ± 12	189 ± 10	52,7 ± 3,2	42,2 ± 2,5

Çizelge 4.12 (devam)

Adsorban	Deney Kodu	Çalkalama Hızı (dev/dk)	Başlangıç Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Çözültide kalan Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Zeolit	ZL-0R	0	400 ± 12	244 ± 12	39,0 ± 2,3	31,3 ± 1,9
	ZL-T120	75	400 ± 12	231 ± 12	42,1 ± 2,5	33,7 ± 2,0
	ZL-T120*	75	400 ± 12	233 ± 12	41,7 ± 2,5	33,3 ± 2,0
	ZL-150R	150	400 ± 12	230 ± 12	42,4 ± 2,5	34,0 ± 2,0

* Tekrarlanabilirliğin incelenmesi için yapılan ek deneyleri ifade etmektedir.



Şekil 4.20 Adsorbanların çalkalama hızı-uzaklaştırma yüzdesi eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit (Deneysel koşullar pH=7, t=2sa, C_{Pb}=400mg/L, m/V=5g, T=25°C)

Şekil 4.20 ve Çizelge 4.12 incelendiğinde 75dev/dk ve 150dev/dk'lik çalkalama hızlarında uzaklaştırma yüzdesi için herhangi bir değişiklik gözlemlenmezken çalkalama hızının 0dev/dk'ya indirilmesi durumunda uzaklaştırma yüzdesinde ve adsorpsiyon

kapasitesinde düşüş yaşandığı görülmektedir. Çalkalamanın olmadığı durumda adsorpsiyon kapasiteleri bentonit için 53,6mg/g (%66,8), perlit için 6,5mg/g (%8,1), sepiyolit için 36,7mg/g (%45,7) ve zeolit için ise 31,3mg/g (%39,0) olarak hesaplanmıştır. Çalkalama hızının 0dev/dk'dan 75dev/dk'ya çıkartılması sonrasında ise minerallerin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve bentonit için 75,8mg/g (%94,8), perlit için 21,4mg/g (%26,8), sepiyolit için 42,4mg/g (%53,1) ve zeolit için ise 33,7mg/g (%42,1) seviyesine yükseldiği görülmüştür. Çalkalama hızının daha da artırılması ve 150dev/dk'ya çıkartılması sonrasında minerallerin adsorpsiyon kapasitelerinde belirgin bir değişiklik görülmemiştir. 75dev/dk'lık ve 150dev/dk'lık çalkalama hızları arasındaki fark bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla 2,3mg/g (%2,9), 1,5mg/g (%1,7), 0,2mg/g (%0,4) ve 0,3mg/g (%0,3) olarak hesaplanmıştır. Benzer bir davranış literatürde Pb^{+2} adsorpsiyonu için gerçekleştirilen çalışmalarda da gözlemlenmiştir. Murithi ve arkadaşları (2012) tarafından gerçekleştirilen çalışmada Pb^{+2} uzaklaştırma yüzdesi çalkalama olmadığında (0dev/dk'da) yaklaşık %10 olarak gözlemlenirken çalkalama hızının artırılması ve 150dev/dk'ya getirilmesi sonrasında yaklaşık %55 seviyesine yükselmiş ve çalkalama hızının 175dev/dk'ya ve 200dev/dk'ya çıkartılması sonrasında ise bu seviyede sabit kalarak herhangi bir artış gözlemlenmemiştir. Shaheen ve arkadaşları (2016) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise Pb^{+2} adsorpsiyonu için elde edilen uzaklaştırma yüzdesi 0 dev/dk'da yaklaşık %30 seviyesinde iken çalkalamanın daha da artırılması ve 100dev/dk'ya getirilmesi sonrasında %80 seviyesine yükselmiş olup 150 ve 200dev/dk'da de %80 seviyesinde sabit kaldığı görülmüştür. Çalkalama yapılmamış ve çalkalama yapılmış deneylerdeki adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki farkın temel sebebi minerallerin çalkalamanın varlığında sulu çözelti içerisinde aglomere olmamaları ve daha homojen bir dağılım göstermeleri nedeni ile adsorpsiyon yüzey alanının artmasıdır. Adsorpsiyon kapasitelerinde çalkalama hızı ile kaydedeğer bir değişim olmaması da adsorpsiyonun kütle transferi ile sınırlı (mass-transfer limited) olmadığını göstermektedir. Yapılan değerlendirme ışığında optimum çalkalama hızının 75dev/dk olarak belirlenmesi uygun bulunmuştur.

4.3.6 Sıcaklığın Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi ve adsorpsiyon termodinamiği

Değişen sıcaklığın uzaklaştırma yüzdesi üzerine etkisinin incelenmesi için hazırlanan stok çözeltiler önce portatif ısıtıcı (hotplate) yardımıyla istenilen sıcaklığa ($25^{\circ}C$, $45^{\circ}C$ ve $60^{\circ}C$) ısıtılmış ve sonrasında aynı sıcaklığa ayarlanan çalkalamalı inkübatör içerisine yerleştirilmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi için gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri (Deney numarası: 20 ve 21) Çizelge 3.2’de verilen deney koşullarında ($pH=7$, $t=2sa$, $C_{Pb}=400mg/L$, $m/V=5g/L$ ve $75dev/dk$) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen uzaklaştırma yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.13’de, uzaklaştırma yüzdesi- sıcaklık eğrileri Şekil 4.21a-d’de verilmiştir.

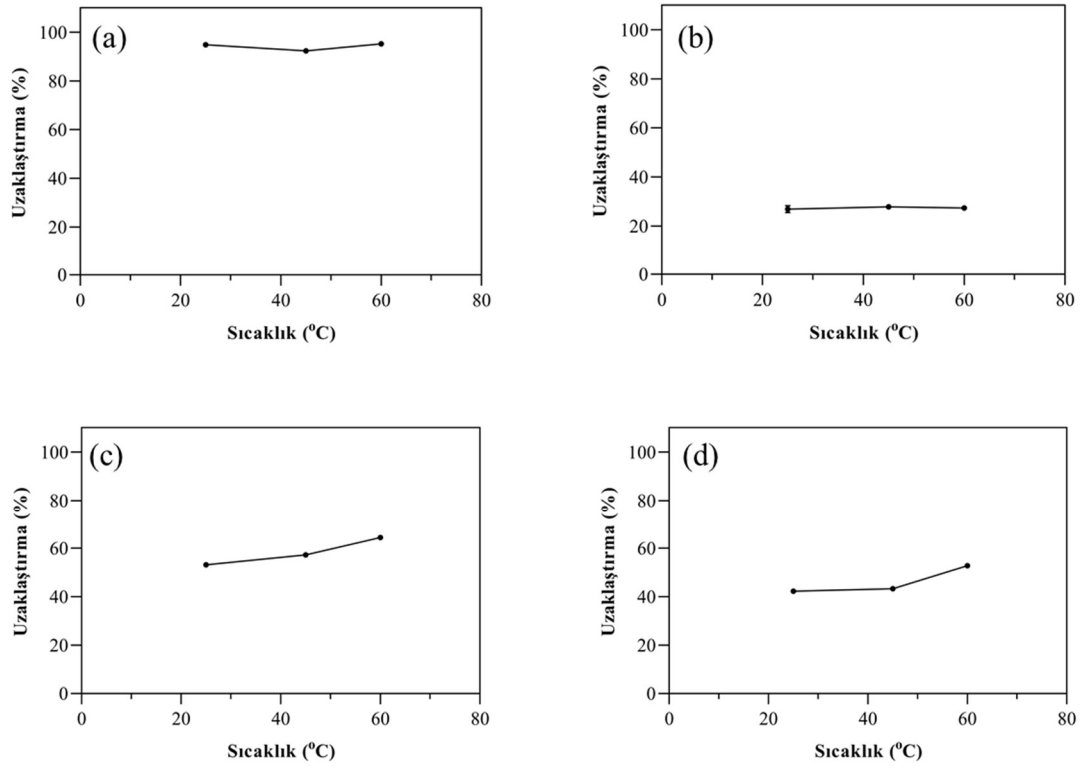
Çizelge 4.13 Adsorbanların uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Adsorban	Deney Kodu	Sıcaklık ($^{\circ}C$)	Başlangıç Pb^{+2} Derişimi (mg/L)	Çözeltide kalan Pb^{+2} Derişimi (mg/L)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Bentonit	BT-T120	25	400 ± 12	21 ± 1	$94,8 \pm 5,7$	$75,8 \pm 4,5$
	BT-T120*	25	400 ± 12	22 ± 1	$94,4 \pm 5,7$	$75,4 \pm 4,5$
	BT-T45	45	400 ± 12	31 ± 2	$92,3 \pm 5,5$	$73,6 \pm 4,4$
	BT-T60	60	400 ± 12	19 ± 1	$95,3 \pm 5,7$	$76,0 \pm 4,6$
Perlit	PL-T120	25	400 ± 12	292 ± 15	$26,8 \pm 1,6$	$21,4 \pm 1,3$
	PL-T120*	25	400 ± 12	298 ± 15	$25,4 \pm 1,5$	$20,3 \pm 1,2$
	PL-T45	45	400 ± 12	289 ± 15	$27,6 \pm 1,7$	$22,0 \pm 1,3$
	PL-T60	60	400 ± 12	291 ± 15	$27,1 \pm 1,6$	$21,6 \pm 1,3$
Sepiyolit	SP-T120	25	400 ± 12	187 ± 9	$53,1 \pm 3,2$	$42,4 \pm 2,5$
	SP-T120*	25	400 ± 12	195 ± 10	$51,3 \pm 3,1$	$41,0 \pm 2,5$
	SP-T45	45	400 ± 12	171 ± 9	$57,1 \pm 3,4$	$45,6 \pm 2,7$
	SP-T60	60	400 ± 12	142 ± 7	$64,3 \pm 3,9$	$51,3 \pm 3,1$

Çizelge 4.13 (devam)

Adsorban	Deney Kodu	Sıcaklık (°C)	Başlangıç Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Çözültide kalan Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Zeolit	ZL-T120	25	400 ± 12	231 ± 12	42,1 ± 2,5	33,7 ± 2,0
	ZL-T120*	25	400 ± 12	233 ± 12	41,7 ± 2,5	33,3 ± 2,0
	ZL-T45	45	400 ± 12	227 ± 11	43,1 ± 2,6	34,4 ± 2,1
	ZL-T60	60	400 ± 12	189 ± 10	52,6 ± 3,2	41,9 ± 2,5

* Tekrarlanabilirliğin incelenmesi için yapılan ek deneyleri ifade etmektedir.



Şekil 4.21 Adsorbanların sıcaklık-uzaklaştırma yüzdesi eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit (Deneysel koşullar pH=7, t=2sa, C_{Pb}=400mg/L, m/V=5g, T=25°C)

Şekil 4.21a ve Çizelge 4.13 incelendiğinde bentonitin adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma yüzdesinde artan sıcaklıkla beraber belirgin bir değişiklik gözlemlenmemiş olup, 25°C’de adsorpsiyon kapasitesi 75,8mg/g (%94,8) olarak bulunmasına karşın

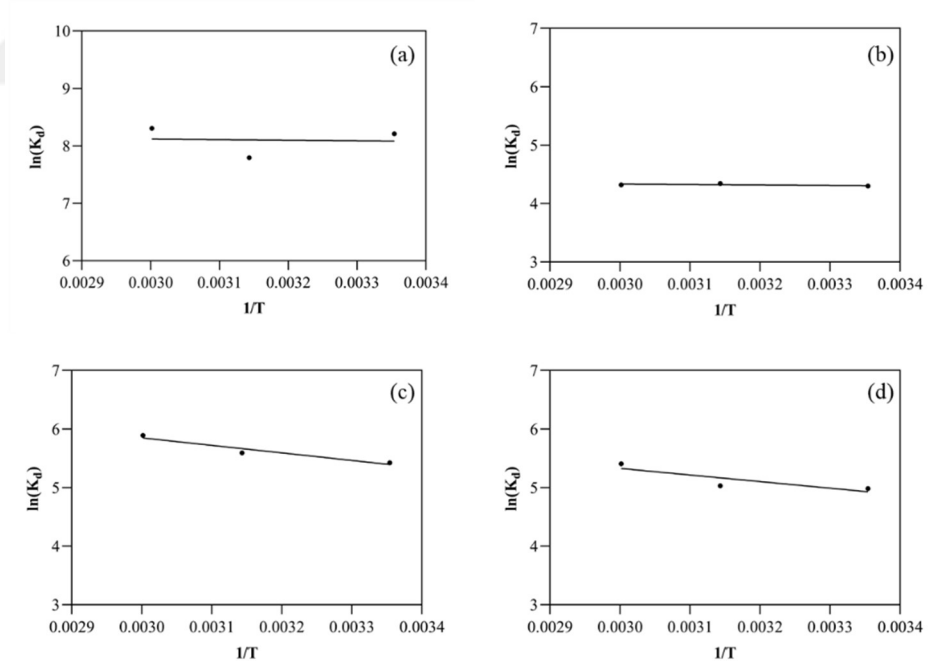
sıcaklık daha da artırılarak 60°C'ye yükseltildiğinde adsorpsiyon kapasitesinde yalnızca 0,2mg/g'lık (%0,5) bir artış görülmüştür. Şekil 4.21b ve Çizelge 4.13'ten görüleceği üzere perlitin sıcaklığa bağlı adsorpsiyon kapasitesi değişimi de bentonite benzer şekildedir ve 25°C'de elde edilen adsorpsiyon kapasitesi 21,4mg/g (%26,8) iken 60°C'de elde edilen adsorpsiyon kapasitesi 21,6mg/g (%27,1) şeklindedir ve 25°C ile 60°C arasındaki adsorpsiyon kapasitesi farkı yalnızca 0,2mg/g (%0,3) şeklindedir. Şekil 4.21c ve Çizelge 4.13'ten görüleceği üzere sepiyolit adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklıkla birlikte yükselmiş olup 25, 45 ve 60°C için sırasıyla 42,4mg/g (%53,1), 45,6mg/g (%57,1) ve 51,3mg/g (%64,3) şeklindedir. Şekil 4.21d ve Çizelge 4.13'te görüldüğü üzere zeolit adsorpsiyon kapasitesinin de sepiyolite benzer bir şekilde artan sıcaklıkla beraber yükseldiği görülmekte olup bu sıcaklıklarda zeolit adsorpsiyon kapasitesi 25, 45 ve 60°C için sırasıyla 33,7mg/g (%42,1), 34,4mg/g (%43,1) ve 41,9mg/g (%52,6) olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.13'te verilen uzaklaştırma yüzdeleri göz önünde bulundurulduğunda artan sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine herhangi bir etkisi olmadığı için bentonit ve perlit adsorbanları için optimum sıcaklık 25°C, sepiyolit ve zeolit için ise 60°C olarak tespit edilmiştir. Ancak endüstriyel uygulamalarda ısıtmanın yaratacağı ekstra maliyet göz önünde bulundurulduğunda bu malzemelerin oda sıcaklığında (25°C) kullanılması daha uygun olmakla beraber bu sıcaklıkta en yüksek adsorpsiyon kapasitesini bentonit (75,8mg/g) sonrasında sepiyolit (42,4mg/g), zeolit (33,7mg/g) ve en düşük adsorpsiyon kapasitesini de perlit (21,4mg/g) göstermiştir.

Sıcaklığın adsorpsiyon sürecine etkisinin daha net anlaşılması ve adsorpsiyon sürecinin termodinamik olarak yorumlanması için $1/T$ değerleri ve Eşitlik 2.16 kullanılarak dağılım katsayıları (K_d) hesaplanmış ve Eşitlik 2.15'teki Van't Hoff denklemi ile sıcaklığın dağılım katsayısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hesaplanan dağılım katsayıları Çizelge 4.14'te, elde edilen veriler kullanılarak çizdirilen termodinamik modelleme eğrileri Şekil 4.22a-d'de verilmiştir.

Çizelge 4.14 Adsorbanların dağılım katsayılarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Adsorban	Sıcaklık (°C)	Başlangıç Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	Çözeltide kalan Pb ⁺² Derişimi (mg/L)	K _d (mL/g)
Bentonit	25	400 ± 12	21 ± 1	3673,0 ± 220,4
	45	400 ± 12	31 ± 2	2412,2 ± 144,7
	60	400 ± 12	19 ± 1	4027,3 ± 241,6
Perlit	25	400 ± 12	292 ± 15	73,5 ± 4,4
	45	400 ± 12	289 ± 15	77,1 ± 4,6
	60	400 ± 12	291 ± 15	75,1 ± 4,5
Sepiyolit	25	400 ± 12	187 ± 9	226,8 ± 13,6
	45	400 ± 12	171 ± 9	268,1 ± 16,1
	60	400 ± 12	142 ± 7	361,9 ± 21,7
Zeolit	25	400 ± 12	231 ± 12	146,1 ± 8,8
	45	400 ± 12	227 ± 11	152,8 ± 9,2
	60	400 ± 12	189 ± 10	223,2 ± 13,4



Şekil 4.22 Dağılım katsayılarının sıcaklığa göre değişim eğrileri a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit

Çizelge 4.14'ten görüleceği üzere artan sıcaklıkla beraber bentonitin K_d değerleri değişken bir davranış göstermiş olup K_d değeri 25°C'de 3673,0mL/g iken sıcaklığın 45°C'ye çıkması sonrasında azalarak 2412,2 mL/g değerine düşmüş daha sonra sıcaklığın 60°C'ye çıkartılması sonrasında artarak 4027,3'ye yükselmiştir. Çizelge 4.14 ve Şekil 4.22b'den görüleceği üzere perlitin K_d değerleri sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermeyerek 75,2±1,8 mL/g aralığında sabit kalmıştır. Çizelge 4.14 ve Şekil 4.22c-d incelendiğinde ise sepiyolit ve zeolit K_d değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak arttığı görülmüştür. Sepiyolit için 25°C'de hesaplanan K_d değeri 226,8mL/g iken sıcaklığın artırılması sonrasında 45°C için bu değer 268,1mL/g'a, 60°C için 361,9mL/g'a yükselmiştir. Zeolit içinde benzer durum söz konusu olup 25°C'de hesaplanan K_d değeri 146,1 iken arttırılan sıcaklık sonucunda 45°C için 152,8mL/g ve 60°C için 223,2mL/g değerleri elde edilmiştir.

Şekil 4.22a-d'de verilen eğrilerin doğrusal bir denkleme uyarlanması sonrasında bu doğrunun eğiminden ΔH° ve y eksenini kestiği noktadan da ΔS° değerleri elde edilmiş ve bu değerler kullanılarak ΔG° değerlerine ulaşılmıştır. Termodinamik inceleme sonucunda elde edilen ΔS° , ΔH° ve ΔG° değerleri ise Çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge 4.15 Termodinamik modelleme sonucunda elde edilen ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri

Adsorban	ΔH° kJ/mol	ΔS° J / (mol · K)	ΔG° (kJ/mol)		
			298K	318K	333K
Bentonit	0,720	69,61	-20,35	-20,60	-22,99
Perlit	0,608	37,85	-10,65	-11,49	-11,96
Sepiyolit	10,68	80,68	-13,45	-14,79	-16,32
Zeolit	9,37	72,41	-12,35	-13,30	-14,98

Çizelge 4.15 incelendiğinde bütün adsorbanların gibbs serbest enerji değişimlerinin (ΔG°) negatif olduğu görülmektedir ve buradan hareketle bu minerallerin Pb^{+2} adsorpsiyonunun kendiliğinden (spontan) olduğu ve herhangi bir dış etkiye gerek duymadan gerçekleştiği söylenebilir. Ek olarak elde edilen ΔG° değerleri incelendiğinde ve bu değerlerin küçüklüğü (negatifliği) kıyaslandığında en düşük ΔG° değerini bentonit sonrasında ise sırayla sepiyolit, zeolit ve perlit göstermiştir. Materyaller ΔG° değerlerinin

düşüklüğüne göre sıralandığında bu sıralamanın materyallerin adsorpsiyon kapasiteleri sıralamasıyla uyumlu olduğu görülmektedir. Çizelge 4.15'te verilen entalpi değişimi (ΔH°) değerleri incelendiğinde ise tüm adsorbanlar için elde edilen ΔH° değerlerinin pozitif olduğu görülmektedir. Pozitif entalpi değeri gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu yani adsorpsiyon sırasında dışarıdan ısı aldığı anlamına gelmektedir. Tüm adsorbanlar için elde edilen pozitif entropi değişimi (ΔS°) değerleri ise Yu (2016) tarafından belirtildiği üzere sulu çözeltideki iyon (Pb^{+2}) ile adsorbanlar arasındaki çekimi (afinite) göstermekle beraber gerçekleşen adsorpsiyon süreci sırasında minerallerin yapısal değişikliklere maruz kaldığının ve sulu çözeltideki düzensizliğin arttığının göstergesidir.

Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumlu olup Pb^{+2} adsorpsiyonu için gerçekleştirilen çeşitli çalışmalarda da Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunun endotermik bir reaksiyon olduğu ($\Delta H^\circ > 0$) ve spontan gerçekleştiği ($\Delta G < 0$), reaksiyon gerçekleşirken sistemdeki düzensizliğin arttığı ($\Delta S^\circ > 0$) bildirilmiştir. (Bektaş vd. 2004, Donat vd. 2005, Wang vd. 2008, Yang vd. 2011).

4.3.7 Pb^{+2} adsorpsiyonu sonrasında adsorban materyallerin yapısal analizi

Gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda 400mg/L'lik başlangıç iyon derişimine sahip çözeltide optimum koşullar pH=7, Süre = 2sa, katı/sıvı oranı 5g/L, çalkalama hızı 75dev/dk, sıcaklık ise 25°C olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan materyallerin yapısal değişikliklere maruz kalıp kalmadığının tayin edilmesi amacıyla optimum adsorpsiyon koşullarında yapılan deney sonucunda filtre edilen katı numunelerin XRF analiz gerçekleştirilmiştir. Bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolitin Pb^{+2} adsorpsiyonu sonrasında gerçekleştirilen XRF analizi sonucunda elde edilen kimyasal içerikleri Çizelge 4.16'da verilmiştir. Çizelge 4.16'da verilen değerler ve adsorpsiyon öncesi elde edilen değerler (Çizelge 4.1) kıyaslanarak malzemelerin yapısal değişiklikleri ve kurşun iyonunun varlığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.16 Malzemelerin Pb^{+2} adsorpsiyonu sonrası gerçekleştirilen XRF analizi ile elde edilen kimyasal içerikleri (%)

Adsorban	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Pb (ppm)
Bentonit	0,05	0,52	2,68	18,59	0,60	0,51	0,82	53810
Perlit	1,75	0,02	4,40	30,32	4,24	0,64	0,70	5427
Sepiyolit	0,05	9,17	0,00	19,93	0,29	0,72	0,20	31220
Zeolit	0,05	0,14	2,40	15,48	0,99	1,38	0,55	22940

Çizelge 4.1’de bentonit mineralinin %1,06 Mg, %2,56 Ca, %7,44 Al, %30,65 Si ve 11,5ppm Pb içerdiği görülmekte olup bentonitin Mg, Ca, Al ve Si içeriğinin adsorpsiyon sonrasında azaldığı Pb miktarının ise 11,5ppm’den 53810ppm’e yükseldiği görülmüştür. Perlit minerali için adsorpsiyon öncesinde Na içeriği %2,63, Mg içeriği %1,60, Al içeriği %6,90, SiO_2 içeriği %33,04 ve Pb içeriği 28,0 ppm olarak tespit edilmiş ve adsorpsiyon sonrasında Na, Mg, Al ve Si içeriğinin tamamının azaldığı, Pb içeriğinin ise 28,0ppm’den 5427ppm’e yükseldiği gözlemlenmiştir. Çizelge 4.1’den görüleceği üzere adsorpsiyon öncesinde sepiyolit kilinin içeriğinde %16,62 Mg, %29,89 Si ve 1,3ppm Pb bulunmakta olup bu değerler Çizelge 4.16’daki adsorpsiyon sonrası veriler ile kıyaslandığında sepiyolit yapısındaki Mg ve Si’un azaldığı, Pb içeriğinin 1,3ppm’den 31220ppm’e yükseldiği görülmektedir. Bentonit, perlit ve sepiyolite benzer bir şekilde zeolit mineralinde adsorpsiyon öncesindeki ve sonrasındaki içerikleri kıyaslandığında Al içeriğinin %2,40’a, Si içeriğinin %15,48’e, CaO içeriğinin ise %1,38’e düştüğü görülmüş olup 31,5ppm olan Pb içeriğinin ise 22940ppm’e yükseldiği gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon sonrasında gerçekleştirilen ve Çizelge 4.16’da verilen sonuçlardan hareketle malzemelerin adsorpsiyon sırasında yapısal değişikliklere maruz kaldığı, malzeme yapısındaki Mg, Ca, Na, Al iyonları ile sulu çözeltideki Pb^{+2} iyonlarının yer değiştirdiği görülmüştür. Ek olarak Çizelge 4.16’da verilen Pb miktarları incelendiğinde en yüksek Pb içeriği bentonit sonrasında sepiyolit sonrasında zeolit ve en düşük Pb içeriği ise perlitte görülmüş olup, bu sıralamanın elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

4.3.8 Optimum adsorpsiyon koşullarında ^{210}Pb adsorpsiyonu ve Sıvı Sintilasyon Sayım Sistemi (LSC) ile ^{210}Pb tayini

Kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen verilerden hareketle 400mg/L'lik başlangıç iyon derişimi için optimum koşullar pH=7, Süre = 2sa, katı/sıvı oranı 5g/L, çalkalama hızı 75dev/dk, sıcaklık ise 25°C olarak belirlenmiştir. Bu adsorpsiyon koşullarında radyoaktif kurşunun sulardan giderilmesi için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Öncelikle hazırlanan radyoaktif stok çözeltisi LSC ile sayılmış, net sayım değeri, bu değerden doğal fon sayım değeri çıkartılarak belirlenmiş, Çizelge 4.17'de verilen net sayım hızları kullanılarak Eşitlik 2.18 ile hesaplanan ^{210}Pb aktivite derişimi $17,86 \pm 1,27\text{Bq/L}$ olarak bulunmuştur, Çizelge 4.18. Sıvı sintilasyon sayım sisteminin asgari ölçülebilen derişim (MDC) değeri Eşitlik 2.19 kullanılarak hesaplanmış ve alfa sayımları için $\text{MDC}_\alpha=0,03\text{Bq/L}$ ve beta sayımları için $\text{MDC}_\beta=0,26\text{Bq/L}$ olarak bulunmuştur.

Radyoaktif stok çözelti kullanılarak optimum koşullarda arka arkaya kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Radyoaktif stok çözeltisinin ve her bir adsorpsiyondan sonraki ^{210}Po , toplam beta ($^{210}\text{Pb} + ^{210}\text{Bi}$) net bozunum hızları Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17 Radyoaktif Stok çözeltisinin ve adsorpsiyon sonrası çözeltilerin bozunum hızları

Numune	Adsorpsiyon Sayısı	Net Bozunum Hızı (dpm)	
		$^{210}\text{Po} (\alpha)$	Toplam β ($^{210}\text{Pb} + ^{210}\text{Bi}$)
Başlangıç ^{210}Pb Stok Çözeltisi	-	$4,418 \pm 0,163$	$8,244 \pm 0,524$
Bentonit	1	$1,121 \pm 0,099$	$0,705 \pm 0,477$
	2	$-0,009 \pm 0,063$	$-0,839 \pm 0,467$
	3	$0,061 \pm 0,099$	$-1,216 \pm 0,677$
Perlit	1	$1,146 \pm 0,099$	$4,768 \pm 0,503$
	2	$-0,005 \pm 0,063$	$0,879 \pm 0,478$
	3	$-0,041 \pm 0,089$	$-1,445 \pm 0,674$

Çizelge 4.17 (devam)

Numune	Adsorpsiyon Sayısı	Net Bozunum Hızı (dpm)	
		^{210}Po (α)	Toplam β ($^{210}\text{Pb} + ^{210}\text{Bi}$)
Sepiyolit	1	$1,699 \pm 0,112$	$4,667 \pm 0,502$
	2	$0,943 \pm 0,094$	$1,462 \pm 0,482$
	3	$0,046 \pm 0,066$	$-0,311 \pm 0,471$
Zeolit	1	$1,780 \pm 0,114$	$4,592 \pm 0,502$
	2	$0,061 \pm 0,066$	$1,401 \pm 0,482$
	3	$0,563 \pm 0,083$	$0,558 \pm 0,476$

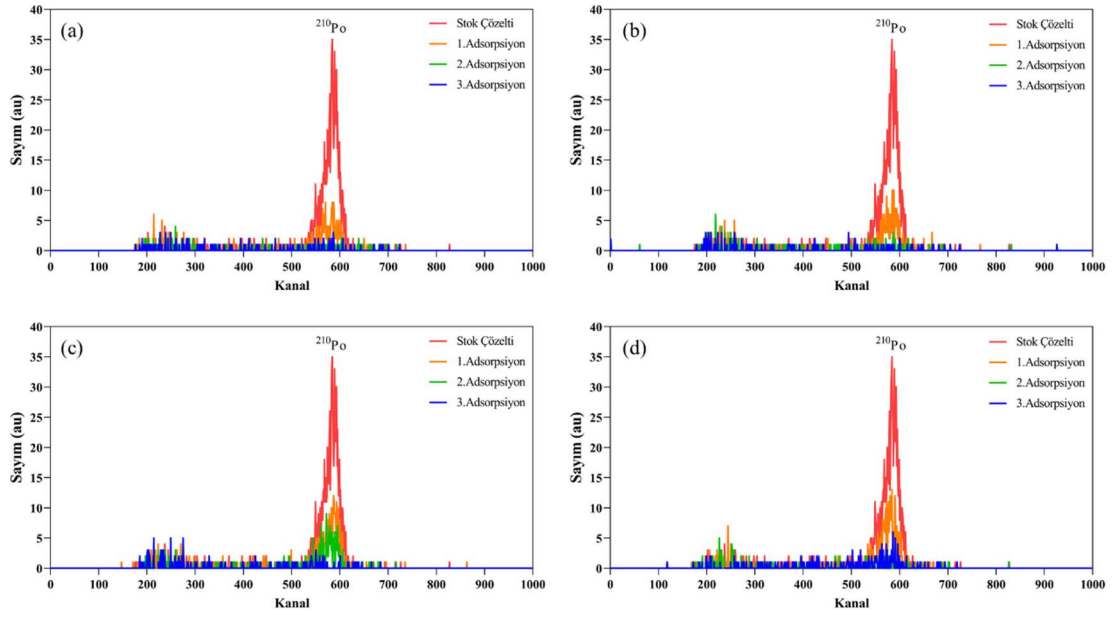
Başlangıçtaki bozunum hızının her adsorpsiyon sonrasındaki azalımı Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de verilen spektrumlarda ve Çizelge 4.17’de verilen aktivite derişimi değerlerinde açıkça görölmektedir. LSC sayımları sonucunda elde edilen verilerden hareketle adsorbanların hem ^{210}Pb radyonüklidini hem de ^{210}Pb ’un bozunumu sonrasında oluşan ^{210}Bi ve ^{210}Po radyonüklidlerini adsorbe ettiği gözlemlenmiştir.

Radyoaktif stok çözeltinin başlangıç aktivite derişimi ve ard arda gerçekleştirilen üç adsorpsiyon işlemi sonrasındaki ^{210}Po (α) ve ^{210}Pb (β) aktivite derişimleri Çizelge 4.18’de verilmiştir.

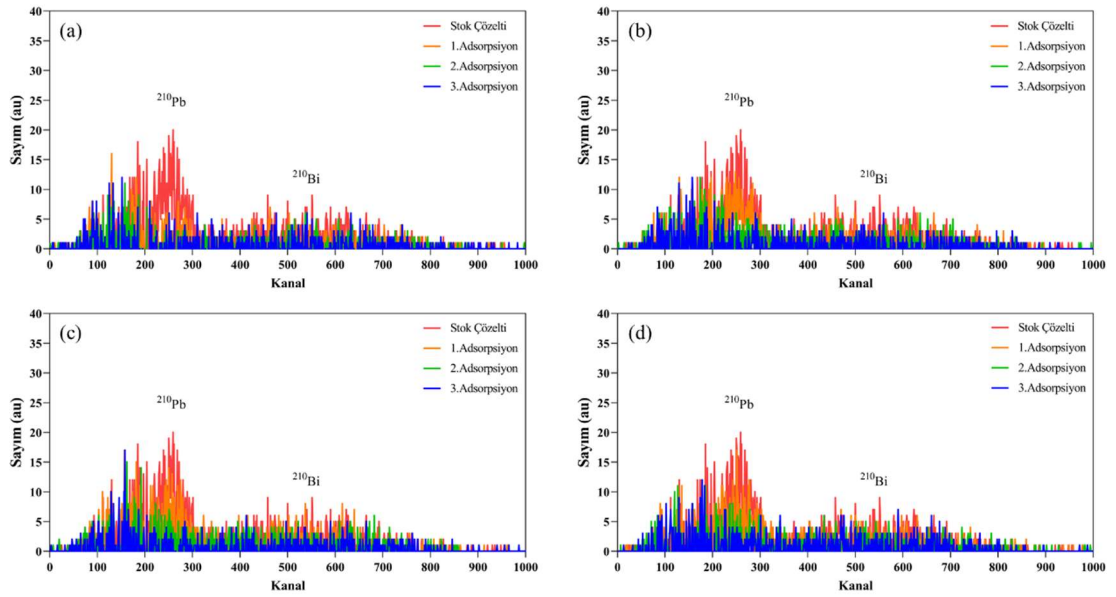
Çizelge 4.18 Radyoaktif çözeltisi ile adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrasındaki aktivite derişimleri

Numune	Adsorpsiyon Sayısı	²¹⁰ Po		²¹⁰ Pb	
		Aktivite Derişimi (Bq/L)	Uzaklaştırma (%)	Aktivite Derişimi (Bq/L)	Uzaklaştırma (%)
Başlangıç ²¹⁰ Pb Stok Çözeltisi	-	14,73 ± 0,72	-	17,86 ± 1,28	-
Bentonit	1	3,74 ± 0,35	74,61	0,88 ± 0,59	95,07
	2	<MDC _α	>99,79	<MDC _β	>98,54
	3	<MDC _α	>99,79	<MDC _β	>98,54
Perlit	1	3,82 ± 0,35	74,07	12,76 ± 1,41	29,56
	2	<MDC _α	>99,79	2,02 ± 1,10	88,69
	3	<MDC _α	>99,79	<MDC _β	>98,54
Sepiyolit	1	5,66 ± 0,42	61,58	10,71 ± 1,20	40,03
	2	3,14 ± 0,33	78,68	2,28 ± 0,75	87,23
	3	<MDC _α	>99,79	<MDC _β	>98,54
Zeolit	1	5,93 ± 0,43	59,74	11,16 ± 1,27	37,51
	2	<MDC _α	>99,79	3,17 ± 1,09	82,25
	3	1,88 ± 0,28	87,24	<MDC _β	>98,54

MDC_α=0,03Bq/L, MDC_β=0,26Bq/L olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.23 Ard arda adsorpsiyon işlemleri ile alfa spektrumlarının değişimi a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit



Şekil 4.24 Ard arda adsorpsiyon işlemleri ile beta spektrumlarının değişimi a) Bentonit, b) Perlit, c) Sepiyolit, d) Zeolit

Şekil 4.24 ve Çizelge 4.19’den görüldüğü üzere bentonit ilk adsorpsiyonda başlangıçta eklenen ^{210}Pb ’nin büyük bir kısmını (%95), ikinci adsorpsiyon sonrasında ise neredeyse tamamını (>%98,5) adsorbe etmiştir. Perlit ilk adsorpsiyonda başlangıçta eklenen ^{210}Pb ’nin %29’luk kısmını, ikinci adsorpsiyonda ise %89’unu, üçüncü adsorpsiyonda ise

neredeyse tamamını (>%98,5) adsorbe etmiştir. Sepiyolit ilk adsorpsiyonda başlangıçta eklenen ^{210}Pb 'nin %40'lık kısmını, ikinci adsorpsiyonda ise %87'sini, üçüncü adsorpsiyonda ise neredeyse tamamını (>%98,5) adsorbe etmiştir. Zeolit de perlit ve sepiyolite benzer şekilde ilk adsorpsiyonda başlangıçta eklenen ^{210}Pb 'nin %37'sini, ikinci adsorpsiyonda ise %82'sini, üçüncü adsorpsiyonda ise neredeyse tamamını (>%98,5) adsorbe etmiştir. Perlit, sepiyolit ve zeolit ilk adsorpsiyonda %29-40 aralığında bir uzaklaştırma yüzdesi gösterirken bentonit ilk adsorpsiyonda %95 uzaklaştırma yüzdesi ile daha yüksek bir kapasite sergilemiştir fakat ikinci ve üçüncü adsorpsiyonlardaki sonuçlara bakıldığında diğer adsorbanların da yüksek kapasiteyle ^{210}Pb 'yi adsorbe edebildiği görülmüştür. Ek olarak Şekil 4.23 ve Çizelge 4.18'den görüldüğü üzere alfa parçacıkları salan ^{210}Po 'da ^{210}Pb izotopunun uzaklaştırılması için gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemleri sırasında malzemeler tarafından tutulmuş ve başlangıçta $14,73 \pm 0,72 \text{ Bq/L}$ olan ^{210}Po kaynaklı aktivite derişiminin giderek azaldığı ve 3. adsorpsiyon sonrasında aktivite derişiminin MDC seviyesine indiği görülmektedir. Sadece zeolit için 3. adsorpsiyon sonrası MDC değerinin üzerinde bir aktivite derişiminin ($1,88 \pm 0,28 \text{ Bq/L}$) gözlemlenmesinin sebebi, mevcut ^{210}Pb 'dan ^{210}Po 'un oluşumu ve radyasyonun rastgeleliği sebebiyle sayımda oluşan dalgalanmalar olabilir. Ek olarak kullanılan adsorbanların tamamının doğal malzeme olmasından kaynaklı dalgalanmaların da gözlemlenmesi olasıdır. 2. ve 3. adsorpsiyon deneylerinin ^{210}Pb radyonüklidinin ^{210}Bi ve ^{210}Po radyonüklidleri ile dengeye gelmesi beklenmeden yapıldığı ve adsorbanların ^{210}Bi ve ^{210}Po radyonüklitlerini adsorbe etme kapasitesinin detaylı incelenmesi istenildiği takdirde, radyonüklitlerin denge durumuna gelmesinin beklenmesi gerektiği unutulmamalıdır.

^{210}Pb adsorpsiyonu için gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri ve LSC ölçümleri sonucunda elde edilen aktivite derişimi değerleri göz önünde bulundurulduğunda bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit adsorbanlarının sulardaki ^{210}Pb ve ^{210}Po kirliliğini gidermek için kullanılabileceği görülmektedir.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında ülkemiz topraklarından elde edilmiş olan bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit minerallerinin fizikokimyasal özellikleri tespit edilmiş ve XRD, FTIR, XRF ve SEM/EDS analizleri yardımıyla bu minerallerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu materyaller adsorban olarak sulu çözeltilerden Pb^{+2} iyonunun uzaklaştırılması için kesikli adsorpsiyon deneylerinde kullanılmış ve bu tezde optimum adsorpsiyon koşullarının belirlenmesinin yanısıra adsorpsiyon süreci denge, izoterm, termodinamik ve kinetik olarak modellenmiştir. Ayrıca optimum adsorpsiyon koşullarında ^{210}Pb sulu çözeltilerden bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit mineralleri ile adsorbe edilmiştir.

XRD analizleri sonucunda bentonitin yapısında ana mineral olarak montmorillonit, safsızlık olarak ise illit, kaolin ve vermikülit bulunduğu, perlitin ana içeriğinin amorf silika ve opal-CT olduğu ve feldspar safsızlığı içerdiği, sepiyolit tamamen sepiyolit içerikli olduğu ve herhangi bir safsızlık içermediği, doğal zeolit ise ana içeriğinin klinoptilolit olduğu ve eser miktarda mordenit ile kuvars bulundurduğu görülmüştür. Gerçekleştirilen XRF ve EDS analizleri sonucunda bentonit, perlit ve zeolit ana içeriğinin silisyum ve alüminyum olduğu, sepiyolit ana içeriğinin ise silisyum ve magnezyum olduğu görülmüştür. Bu sonuçların FTIR analizi sonucu ile de uyumlu olduğu görülmüştür. Minerallerin yüzey yapıları elektron mikroskobu görüntüleriyle incelenmiş ve kalsiyum bentonitin katmanlı bir yapıda olduğu, perlitin camsı bir yapıda olduğu, sepiyolit uzunluk/çap oranı yüksek, lifsi bir yapıya sahip ve klinoptilolit taneli bir yapıda olduğu görülmüştür.

Fizikokimyasal özelliklerin tespiti için gerçekleştirilen analizler sonucunda malzemelerin yoğunluğu bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla $0,46g/cm^3$, $1,97g/cm^3$, $0,21g/cm^3$, $0,47g/cm^3$ olarak bulunmuştur. Adsorbanların kıyaslanması amacıyla ASTM C837-09'a uygun şekilde gerçekleştirilen metilen mavisi analizi sonucunda katyon değişim kapasiteleri bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla $40,63meq/100g$, $7,81meq/100g$, $15,63meq/100g$, $9,36meq/100g$ olarak tespit edilmiştir. Adsorban materyallerin katyon değişim kapasiteleri ile Pb^{+2} adsorpsiyonu arasında doğru bir orantı olduğu ve materyallerin katyon değişim kapasitesi sıralamaları ile Pb^{+2} adsorpsiyon kapasitesi sıralamalarının uyumlu olduğu görülmüştür. Minerallerin içme sularına eklendiğinde ne kadar su tutacağı ve suda ne kadar çözüneceğinin incelenmesi amacıyla

ASTM C127-88'e uygun gerçekleştirilen deneyler sonucunda adsorbanların su tutma kapasiteleri (%) bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla $58,2 \pm 2,7$, $71,1 \pm 1,0$, $12,4 \pm 3,5$ $23,8 \pm 4,9$, suda çözünme oranları ise bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla $27,05$, $8,71$, $6,77$ ve $15,07$ olarak tespit edilmiştir. Daha yüksek bir yüzey alanı adsorban-iyon arasında daha çok bağ kurulabilecek bölge anlamına geleceğinden malzemelerin yüzey alanı tek noktali BET analizi ile incelenmiş ve bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla $85,25\text{m}^2/\text{g}$, $3,42\text{m}^2/\text{g}$, $351,46\text{m}^2/\text{g}$, $17,06\text{m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Malzemelerin farklı pH'lara sahip sulu çözeltilerde yüke sahip oldukları yükün anlaşılması amacıyla sıfır yük noktaları ve zeta potansiyelleri incelenmiş, sıfır yük noktalarından büyük olan optimum adsorpsiyon koşulu $\text{pH}=7$ 'de zeta potansiyelleri bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit için sırasıyla $-11,8 \pm 10,8$ mV, $-59,6 \pm 7,62$ mV, $-17,2 \pm 5,20$ mV, $-23,4 \pm 7,32$ mV olarak elde edilmiştir.

Kesikli adsorpsiyon deneyleri ile bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit adsorban olarak kullanılarak farklı pH, zaman, başlangıç Pb^{+2} derişimi, katı/sıvı oranı, çalkalama hızı ve sıcaklıkta sulu çözeltilerden Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Yüksek Pb^{+2} derişimi olan sularda veya daha yüksek bir uzaklaştırmanın elde edilmesinin istendiği durumlarda katı/sıvı oranı artırılarak adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilebileceği gerçekleştirilen deneyler sonucunda görülmüştür. Katı/sıvı oranına ek olarak bahsi geçen adsorban materyalleri küçük parça boyutlarına öğüterek (yüzey alanını arttırarak) adsorpsiyon kapasitesinin daha da artırılması sağlanabilir. Ayrıca adsorbanların asitle muamele edilmesi veya demirle birlikte çöktürülmesi gibi yöntemlerle adsorban yüzeylerinin modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması da aktif bir araştırma konusudur.

Kararlı kurşun kullanılarak gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda 400mg/L 'lik başlangıç Pb^{+2} derişimi için optimum koşullar pH 7, temas süresi 2 saat, katı/sıvı oranı 5g/L , sıcaklık 25°C , çalkalama hızı ise 75dev/dk olarak tespit edilmiştir. Bu optimum koşullarda adsorpsiyon kapasiteleri bentonit için $75,8\text{mg/g}$ ($94,8$), perlit için $21,4\text{mg/g}$ ($26,8$), sepiyolit için $42,4\text{mg/g}$ ($53,1$) ve zeolit için ise $33,7\text{mg/g}$ ($42,1$) olarak bulunmuştur. Ek olarak adsorpsiyon süreci için kinetik ve izoterm modellemeleri gerçekleştirilmiş olup adsorbanların zamana göre davranışlarının anlaşılması için gerçekleştirilen kinetik modelleme sonucunda bentonitin bentonit, sepiyolit ve zeolitin yalancı (pseudo) ikinci derece kinetiğe, perlitin ise yalancı (pseudo)

birinci derece kinetiğe göre davrandığı görülmüştür. Bu verilerden hareketle perlitin kurşun adsorpsiyonunun zamanla doğrudan bir kat sayı ile (k_1) ilişkili olduğu buna karşın bentonit, sepiyolit ve zeolit için ise doğrudan bir ilişki olmadığı ve bu minerallerin adsorpsiyon süreçlerinin ikinci derece bir denklemle ifade edilebileceği görülmüştür. İzoterm modellemeleri sonucunda ise tüm minerallerin Langmuir izotermine göre davrandığı, adsorpsiyon süreci sırasında adsorban mineral ve Pb^{+2} iyonları arasında kimyasal bağ kurulduğu ve bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit mineralleri için maksimum adsorpsiyon kapasitesi olan q_m değerinin sırasıyla 130,4mg/g, 8,9mg/g, 60,4mg/g ve 36,0mg/g olarak bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi değeri adsorbanların yüzeylerindeki aktif bölgeler yardımıyla tutabileceği en yüksek Pb^{+2} iyonu miktarı olması nedeniyle bu malzemelerin q_m değerleri kullanılarak literatür ile kıyaslama yapılabilmekte olup, bu çalışma ve literatürde bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit adsorbanları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların Pb^{+2} maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, kinetik modelleri ve izoterm modelleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit adsorbanları kullanılarak gerçekleştirilen Pb^{+2} adsorpsiyon çalışmaları ve elde edilen sonuçlar

Adsorban	Çalışma	q_m (mg/g)	İzoterm modeli	Kinetik model
Bentonit	Bu çalışma	130,4	Langmuir	Yal. 2.derece
	Donat vd. 2005	14,5	Langmuir	-
	Randelovic vd. 2012	95,9	Langmuir	-
	Guerra vd. 2013	20,7	Langmuir	Yal. 2. derece
	Pawar vd. 2016	6,5	Langmuir	Yal. 2. derece
Perlit	Bu çalışma	8,9	Langmuir	Yal. 1. derece
	Sarı vd. 2007	13,4	Langmuir	Yal. 2. derece
	Ghassabzadeh vd. 2010	6,27	Langmuir	Yal. 2. derece
	Irani vd. 2011	8,9	Langmuir	Yal. 1. derece
	Vijayaraghavan ve Raja. 2014	26,9	Langmuir	Yal. 1. derece

Çizelge 5.1 (devam)

Adsorban	Çalışma	q_m (mg/g)	İzoterm modeli	Kinetik model
Sepiyolit	Bu çalışma	60,4	Langmuir	Yal. 2. derece
	Bektaş vd. 2004	93,4	Langmuir	Yal. 2. derece
	Lazarevic vd. 2007	72,5	-	-
	Eren ve Gümüş 2011	51,36	Langmuir	-
	Sharifipour vd. 2015	30,5	-	Yal. 2. derece
	Bu çalışma	36,0	Langmuir	Yal. 2. derece
Zeolit	Günay vd. 2007	80,9	Sips	Yal. 1. derece
	Wang vd. 2008	94,3	Sips	-
	Yang vd. 2011	41,4	Langmuir	Yal. 2. derece
	Sharifipour vd. 2015	24,4	-	Yal. 2. derece
	Rakhym vd. 2020	14,2	Langmuir	-
	Bu çalışma	130,4	Langmuir	Yal. 2. derece

Çizelge 5.1 incelendiğinde tez çalışması kapsamında kullanılan bentonitin izoterm ve kinetik modeli için elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu ve çalışma kapsamında kullanılan bentonitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($q_m = 130,4 \text{ mg/g}$) değerinin Donat ve arkadaşları (2005), Randelovic ve arkadaşları (2012), Guerra ve arkadaşları (2013) ve Pawar ve arkadaşları (2016) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan bentonitlere kıyasla çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Çizelge 5.1’de verilen perlit verileri incelendiğinde bu tez çalışması kapsamında kullanılan perlit minerali için elde edilen kinetik modelin Sarı ve arkadaşları (2007) ve Ghassabzadeh ve arkadaşları (2010) tarafından bildirilen kinetik modelden farklı olduğu ancak Irani ve arkadaşları (2011) ve Vijayaraghavan ve Raja (2014) tarafından bildirilen kinetik model ile ise uyumlu olduğu görülmüştür. Bu çalışmada perlit için elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($q_m = 8,9 \text{ mg/g}$) ile literatürde elde edilen q_m değerleri kıyaslandığında çalışma kapsamında kullanılan perlitin Ghassabzadeh ve arkadaşları (2010) tarafından kullanılan perlitten daha yüksek bir kapasite gösterdiği, Sarı ve arkadaşları (2007) ve Vijayaraghavan ve Raja (2014) tarafından kullanılan perlite kıyasla daha düşük bir kapasite gösterdiği, Irani ve arkadaşları (2011) tarafından gerçekleştirilen çalışma sonucunda elde edilen q_m değeriyle ise aynı olduğu görülmüştür. Çizelge 5.1’deki

veriler incelendiğinde bu çalışmada kullanılan sepiyolitın maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ($q_m = 60,4\text{mg/g}$), literatürde Bektaş ve arkadaşları (2004) ve Lazarevic ve arkadaşları (2007) tarafından gerçekleştirilen çalışmalardaki sepiyolitten düşük, Eren ve Gümüş (2011) tarafından ve Sharifipour ve arkadaşları (2015) tarafından gerçekleştirilen çalışmalardaki sepiyolit minerallerinden yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Çizelge 5.1’de verilen ve bu çalışma kapsamında kullanılan doğal zeolit için elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($q_m = 36,0\text{mg/g}$), literatür ile kıyaslandığında Günay ve arkadaşları (2007) ve Wang ve arkadaşları (2008) ve Yang ve arkadaşları (2011) tarafından kullanılan zeolit için bildirilen maksimum adsorpsiyon kapasitesinden düşük, Sharifipour ve arkadaşları (2015) ve Rakhym ve arkadaşları (2020) tarafından gerçekleştirilen çalışmada tespit edilen q_m değerinden ise yüksek olduğu görülmüştür. Ek olarak tez çalışması kapsamında daha önce belirtildiği üzere zeolitler arası kıyaslama yapıldığında Si/Al oranı düşük olan zeolitlerin genellikle yüksek olanlara kıyasla daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği belirtilmiştir. Bu çalışma kapsamında tespit edilen Si/Al oranı 1,65 olarak bulunmuş olup, Rakhym ve arkadaşları (2020) tarafından bildirilen Si/Al oranı 4,6dır. Rakhym ve arkadaşları (2020) tarafından kullanılan zeolit ile kıyaslandığında hem Si/Al oranı hem de q_m değeri bu çalışma kapsamında kullanılan zeolitın literatürdeki çalışmayla kıyasla adsorban olarak kullanılmaya daha uygun bir zeolit yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Ancak Günay ve arkadaşları (2007) tarafından kullanılan zeolit mineralinin Si/Al oranı incelendiğinde ise bu değerin 5,52 olduğu görülmüş olup, bu çalışma sonucunda elde edilen q_m değeri ile tez çalışmasında kullanılan zeolitın q_m değeri kıyaslandığında Günay ve arkadaşlarının (2007) kullandığı zeolitın kapasitesi yaklaşık olarak 45mg/g daha yüksektir. Buradan hareketle her ne kadar Si/Al oranının adsorban seçiminde uygunluk incelenirken genel bir fikir amacıyla kullanılabilecek olsa dahi her zaman Si/Al oranı ile q_m değeri arasında uyumlu sonuç elde edilmediği görülmüştür.

Kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen sıcaklık-uzaklaştırma yüzdesi verileri kullanılarak adsorpsiyon termodinamiği incelenmiş ve parametreler her adsorban için ayrı ayrı hesaplanmış ve bütün adsorbanların gibbs serbest enerji değişimlerinin (ΔG°) negatif, entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) değerlerinin ise pozitif olduğu görülmüştür. ΔG° değerlerinden Pb^{+2} adsorpsiyon sürecinin kendi kendine (spontan) olduğu ve herhangi bir dış etkiye gerek duymadan gerçekleştiği, ΔH°

değerlerinden adsorpsiyon sürecinin dışarıdan ısı alan (endotermik) bir süreç olduğu, ΔS° değerlerinden ise gerçekleşen adsorpsiyon süreci sırasında minerallerin yapısal değişikliklere maruz kaldığı ve sulu çözeltideki düzensizliğin arttığı görülmüştür.

Optimum adsorpsiyon koşulları, adsorpsiyon kinetiği, izoterm ve termodinamik modelleme tamamlandıktan sonra tespit edilen optimum adsorpsiyon koşullarında aktivitesi bilinen bir ^{210}Pb çözeltisi kullanılarak hazırlanan radyoaktif stok çözeltiden Pb adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve LSC ile bu çözeltinin sayımı yapılmıştır. LSC ile elde edilen sayımlardan $17,86 \pm 1,27 \text{ Bq/L}$ ^{210}Pb aktivite derişimine sahip çözeltide bentonitin ilk adsorpsiyonda başlangıçta eklenen ^{210}Pb 'nin büyük bir kısmını (%95,07), ikinci adsorpsiyon sonrasında ise neredeyse tamamını (>%98,54) adsorbe ettiği, perlit ilk adsorpsiyonda başlangıçta eklenen ^{210}Pb 'nin %29,56'lık kısmını, ikinci adsorpsiyonda ise %87,23'ünü, üçüncü adsorpsiyonda ise neredeyse tamamını (>%98,54) adsorbe ettiği, sepiyolit ilk adsorpsiyonda başlangıçta eklenen ^{210}Pb 'nin %40,03'lük kısmını, ikinci adsorpsiyonda ise %87,23'ünü, üçüncü adsorpsiyonda ise neredeyse tamamını (>%98,54) adsorbe ettiği, zeolitin de perlit ve sepiyolite benzer şekilde ilk adsorpsiyonda başlangıçta eklenen ^{210}Pb 'nin %37,51'ini, ikinci adsorpsiyonda ise %82,25'ini, üçüncü adsorpsiyonda ise neredeyse tamamını (>%98,54) adsorbe ettiği görülmüştür. Perlit, sepiyolit ve zeolit ilk adsorpsiyonda %29-40 aralığında bir uzaklaştırma yüzdesi gösterirken bentonit ilk adsorpsiyonda %95 uzaklaştırma yüzdesi ile daha yüksek bir kapasite sergilemiştir fakat ikinci ve üçüncü adsorpsiyonlardaki sonuçlara bakıldığında diğer adsorbanların da yüksek kapasiteyle ^{210}Pb 'yi adsorbe edebildiği görülmüştür. Ek olarak ^{210}Pb izotopunun uzaklaştırılması için gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemleri sırasında ^{210}Po izotopunun da adsorbanlar tarafından tutulduğu ve başlangıçta $14,73 \pm 0,72 \text{ Bq/L}$ olan ^{210}Po aktivite derişiminin arka arkaya gerçekleştirilen adsorpsiyonlar sonrasında azaldığı görülmüştür. Ayrıca başlangıçtaki bozunum hızlarının her adsorpsiyon sonrasındaki azalımı incelendiğinde de adsorbanların hem ^{210}Pb radyonüklidini hem de ^{210}Pb 'un bozunumu sonrasında oluşan ^{210}Bi ve ^{210}Po radyonüklidlerini adsorbe ettiği gözlemlenmiştir. 2. ve 3. adsorpsiyon deneylerinin ^{210}Pb radyonüklidinin ^{210}Bi ve ^{210}Po radyonüklidleri ile dengeye gelmesi beklenmeden yapıldığı ve adsorbanların ^{210}Bi ve ^{210}Po radyonüklitlerini adsorbe etme kapasitesinin detaylı incelenmesi istenildiği takdirde, radyonüklitlerin denge durumuna gelmesinin beklenmesi gerektiği unutulmamalıdır. Optimum koşullarda, 400 mg/L 'lik Pb^{+2}

derişimine sahip sulu çözeltide kararlı kurşun gerçekleştirilen ICP-OES analizi sonucunda elde edilen uzaklaştırma yüzdeleri ve LSC analizi ile elde edilen uzaklaştırma yüzdeleri kıyaslandığında sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu, kararlı kurşun ve ^{210}Pb izotopunun adsorpsiyonunun benzer davranış gösterdiği görülmüştür.

Gerçekleştirilen tez çalışması sonucunda çalışma kapsamında incelenen bentonit, perlit, sepiyolit ve zeolit minerallerinin sulu çözeltilerden Pb^{+2} iyonlarının, ^{210}Pb kaynaklı radyoaktivitenin giderilmesinde kullanılmaya uygun olduğu görülmüştür. Ülkemizden çıkarılan bu malzemelerin sulardaki toksik bileşenlerin ve radyoaktivitenin uzaklaştırılması için kullanımı, bu materyallere yeni bir uygulama sahası kazandırmakla beraber ülkemiz madenlerinin verimli kullanımının ekonomimize sağlayacağı katkı da son derece kritik öneme sahiptir.

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen veriler göz önünde bulundurulduğunda, hem suda çözünürlüğünün düşük olması (%6,77), hem yapısında alüminyum bulundurmaması (%0,01) ve buna bağlı olarak sulu çözeltilerde kullanıldığında alüminyum iyonu salınımının çok düşük (0,01mg/L) olması nedeniyle hem de sahip olduğu yüksek adsorpsiyon kapasitesi ($q_m = 60,4\text{mg/g}$) nedeniyle sepiyolitın diğer adsorbanlara kıyasla sulu çözeltilerden Pb^{+2} iyonlarının ve ^{210}Pb kaynaklı radyoaktivitenin giderilmesinde kullanılmaya sağlık açısından daha uygun olduğu görülmekle beraber yüksek adsorpsiyon kapasitesine ihtiyaç duyulan durumlarda bentonit kilinin de kullanıma uygun olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Ahribesh, A. A., Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Jokić, B., Spasojević, V., Radetić, T., Janačković, Đ., & Petrović, R. (2017). Influence of the synthesis parameters on the properties of the sepiolite-based magnetic adsorbents. *Powder Technology*, 305, 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.09.086>
- Akkaya, R. & Ulusoy, U. (2011). Adsorption of Lead on to Poly acrylamide- maleic acid -Based Hydrogel Composites . *Hacetatepe Journal of Biology and Chemistry* , 39 (3) , 257-264 . Retrieved from <https://dergipark.org.tr/tr/pub/hjbc/issue/61878/926004>
- Akkaya, R. (2012). Removal of radio nuclides of the U- and Th- series from aqueous solutions by adsorption onto Polyacryamide-expanded perlite: Effects of pH, concentration and temperature. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 688, 80–83. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2012.06.017>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 393). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Aloulou, H., Bouhamed, H., Ghorbel, A., Amar, R. Ben, & Khemakhem, S. (2017). Elaboration and characterization of ceramic microfiltration membranes from natural zeolite: Application to the treatment of cuttlefish effluents. *Desalination and Water Treatment*, 95(November), 9–17. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21348>
- Anokhina, A., Aoki, S., Ariga, A., Arrabito, L., Autiero, D., Badertscher, A., Bay, F., Bergnoli, A., Bersani Greggio, F., Besnier, M., Bick, D., Bozza, C., Brugiere, T., Brugnera, R., Brunetti, G., Buontempo, S., Carrara, E., Cazes, A., Chaussard, L., ... Zimmermann, R. (2008). Study of the effects induced by lead on the emulsion films of the OPERA experiment. *Journal of Instrumentation*, 3(7). <https://doi.org/10.1088/1748-0221/3/07/P07002>
- Artioli, Y. (2008). Adsorption. *Encyclopedia of Ecology*, Five-Volume Set, 60–65. <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00252-4>
- Asal, S., Erenturk, S. A., & Hacıyakupoglu, S. (2021). Bentonite based ceramic materials from a perspective of gamma-ray shielding: Preparation, characterization and performance evaluation. *Nuclear Engineering and Technology*, 53(5), 1634–1641. <https://doi.org/10.1016/j.net.2020.11.009>
- ASTM International. (1993). Standard Test Method for Relative Density (Specific Gravity) and Absorption of Coarse Aggregate.
- ASTM International. (2009). Standard Test Method For Methylene Blue Index Of Clay.
- ASTM International. (2016). Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments. <https://doi.org/10.1520/D4646-16>

Bakatula, E. N., Richard, D., Neculita, C. M., & Zagury, G. J. (2018). Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), 7823–7833. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7>

Banik, N., Jahan, S., Mostofa, S., Kabir, H., Sharmin, N., Rahman, M., & Ahmed, S. (2015). Synthesis and characterization of organoclay modified with cetylpyridinium chloride. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 50(1), 65–70. <https://doi.org/10.3329/bjsir.v50i1.23812>

Bektaş, N., Ağim, B. A., & Kara, S. (2004). Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 112(1–2), 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.015>

Benito, C., Jiménez, A., Sanchez, C., & Navarro-Sabaté, A. (2012). Liquid and solid scintillation : principles and applications. *Handbook of Instrumental Techniques from Materials, Chemical and Biosciences Research*, January 2012, 1–11.

Castro-Castro, J. D., Sanabria-González, N. R., & Giraldo-Gómez, G. I. (2020). Experimental data of adsorption of Cr(III) from aqueous solution using a bentonite: Optimization by response surface methodology. *Data in Brief*, 28. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.105022>

Cataldo, S., Gianguzza, A., Milea, D., Muratore, N., & Pettignano, A. (2016). Pb(II) adsorption by a novel activated carbon – alginate composite material. A kinetic and equilibrium study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 92, 769–778. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.07.099>

Celik, A. G., Kilic, A. M., & Cakal, G. O. (2013). Expanded perlite aggregate characterization for use as a lightweight construction raw material. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49(2), 689–700. <https://doi.org/10.5277/ppmp130227>

Christidis, G. E. (2011). Industrial clays. *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy*, 9(1), 341–414. <https://doi.org/10.1180/EMU-notes.9.9>

Delkash, M., Bakhshayesh, B. E., & Kazemian, H. (2015). Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. *Microporous and Mesoporous Materials* (Vol. 214, pp. 224–241). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.04.039>

Doğan, M., Turhan, Y., Alkan, M., Namli, H., Turan, P., & Demirbaş, Ö. (2008). Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption. *Desalination*, 230(1–3), 248–268. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.029>

Doğan, M., & Alkan, M. (2004). Some Physicochemical Properties of Perlite As An Adsorbent. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13, 252–257.

Donat, R. (2009). The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(7), 829–835. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2009.01.009>

- Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E., & Cetisli, H. (2005). Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.045>
- Dyer, A., Hriljac, J., Evans, N., Stokes, I., Rand, P., Kellet, S., Harjula, R., Moller, T., Maher, Z., Heatlie-Branson, R., Austin, J., Williamson-Owens, S., Higgins-Bos, M., Smith, K., O'Brien, L., Smith, N., & Bryan, N. (2018). The use of columns of the zeolite clinoptilolite in the remediation of aqueous nuclear waste streams. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 318(3), 2473–2491. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6329-8>
- Eren, E., & Gumus, H. (2011). Characterization of the structural properties and Pb(II) adsorption behavior of iron oxide coated sepiolite. *Desalination*, 273(2–3), 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.004>
- Escudero, R., Estrada, E. E., Escudero-García, R., & Espinoza-Estrada, E. (2016). Precipitation of Lead Species in a Pb-H₂O System Waste water treatment View project Precipitation of Lead Species in a Pb-H₂O System. *IOSR Journal of Environmental Science*, 10(10), 46–50. <https://doi.org/10.9790/2402-1010034650>
- EU, 2000. Avrupa Birliği İçme Suyu Direktifi 98/83.1999
- Fu, W., Deng, Y., Ram, R., Etschmann, B., Owen, N. D., Brugger, J., & Vaughan, J. (2020). Selective removal of radioactive ²¹⁰Pb(II) and nonradioactive Pb(II) isotopes from Cu(II)-rich acidic chloride solution by a new polyamine anion exchanger. *Separation and Purification Technology*, 251, 117359. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.117359>
- Ganrot, Z. (2012). Use of zeolites for improved nutrient recovery from decentralized domestic wastewater. *Handbook of Natural Zeolites*, January, 410–435. <https://doi.org/10.2174/978160805261511201010410>
- Ghassabzadeh, H., Torab-Mostaedi, M., Mohaddespour, A., Maragheh, M. G., Ahmadi, S. J., & Zaheri, P. (2010). Characterizations of Co (II) and Pb (II) removal process from aqueous solutions using expanded perlite. *Desalination*, 261(1–2), 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.028>
- Guerra, D. J. L., Batista, A. C., Corrêa da costa, P. C., Viana, R. R., & Airoidi, C. (2010). Adsorption of arsenic ions on Brazilian sepiolite: Effect of contact time, pH, concentration, and calorimetric investigation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346(1), 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.02.041>
- Guerra, D. J. L., Mello, I., Resende, R., & Silva, R. (2013). Application as absorbents of natural and functionalized Brazilian bentonite in Pb²⁺ adsorption: Equilibrium, kinetic, pH, and thermodynamic effects. *Water Resources and Industry*, 4, 32–50. doi:10.1016/j.wri.2013.11.001
- Gupta, H. (2015). Removal of Phenanthrene from Water Using Activated Carbon Developed from Orange Rind. *International Journal of Scientific Research in Environmental Sciences*, 3(7), 248–255. <https://doi.org/10.12983/ijres-2015-p0248-0255>

- Günay, A., Arslankaya, E., & Tosun, I. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1–2), 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.034>
- Güven, R. 2015. Düşük seviye sıvı sintilasyon sayım (LSC) tekniği ile içme sularında toplam alfa ve beta aktivitesinin ölçülmesi için standart bir yöntem uygulanması. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, 79s., Ankara.
- Harben, P., & Bates, R. (1990). Industrial minerals:geology and world deposits. *Metal Bulletin*; 2nd edition
- Horiba Scientific., Understanding and Interpreting Particle Size Distribution Calculations. <https://www.horiba.com/int/scientific/products/particle-characterization/particle-education/particle-size-distribution-calculations/> (Erişim Tarihi: 14.06.2022)
- Hornstra, L. M., Silva, T. R. da, Blankert, B., Heijnen, L., Beerendonk, E., Cornelissen, E. R., & Medema, G. (2019). Monitoring the integrity of reverse osmosis membranes using novel indigenous freshwater viruses and bacteriophages. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 5(9), 1535–1544. <https://doi.org/10.1039/c9ew00318e>
- Hussein, M. M., Khader, K. M., & Musleh, S. M. (2014). Characterization of raw zeolite and surfactant-modified zeolite and their use in removal of selected organic pollutants from water. *International Journal of Chemical Sciences*, 12(3), 815–844.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). (2016). CRITERIA FOR RADIONUCLIDE ACTIVITY CONCENTRATIONS FOR FOOD AND DRINKING WATER, *IAEA TECDOC SERIES*, TECDOC NO: IAEA-TECDOC-1788
- İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y., & Barut, A. (1997). Türkiye Bentonit Potansiyeline Genel Bir Bakış. 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 51–69.
- Irani, M., Amjadi, M., & Mousavian, M. A. (2011). Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite. *Chemical Engineering Journal*, 178, 317–323. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.011>
- Ji, K., Wang, Y., Du, L., Xu, C., Liu, Y., He, N., Wang, J., & Liu, Q. (2019). Research Progress on the Biological Effects of Low-Dose Radiation in China. *Dose-Response*, 17(1), 1–16. <https://doi.org/10.1177/1559325819833488>
- Joseph, I. V., Tosheva, L., & Doyle, A. M. (2020). Simultaneous removal of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) ions from aqueous solutions via adsorption on FAU-type zeolites prepared from coal fly ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103895. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103895>
- Kajjumba W. G., Emik, S., Öngen, A., Özcan, K. H., & Aydın, S. (2019). Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. *Advanced Sorption Process Applications*, 1–19. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80495>

- Kantiranis, N., Filippidis, A., Vouta, S., Drakoulis, A., Koutles, T., & Tzamos, E. (2007). the Cation Exchange Capacity of Industrial Minerals and Rocks of Milos Island. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 40(2), 775. <https://doi.org/10.12681/bgsg.16718>
- Karapinar, N., & Donat, R. (2009). Adsorption behaviour of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto natural bentonite. *Desalination*, 249(1), 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.12.046>
- Khoo, F. S., & Esmaili, H. (2018). Synthesis of CaO/Fe₃O₄ magnetic composite for the removal of Pb(II) and Co(II) from synthetic wastewater. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 83(2), 237–249. <https://doi.org/10.2298/jsc170704098s>
- Kmak, K. N., Despotopulos, J. D., & Shaughnessy, D. A. (2017). Separation of Pb, Bi and Po by Cation Exchange Resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*
- Konczyk, J., Kozłowski, C., & Walkowiak, W. (2013). Lead(II) removal from aqueous solutions by solvent extraction with tetracarboxylresorcin[4]arene. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49(1), 213–222. <https://doi.org/10.5277/ppmp130119>
- Kul, A. R., & Koyuncu, H. (2010). Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1–3), 332–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.009>
- Kumar, A., & Lingfa, P. (2020). Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD. *Materials Today: Proceedings*, 22, 737–742. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.037>
- Kyzioł-Komosińska, J., Janeczek, J., Krzykowski, T., Fabiańska, M. J., Matuszewska, A., Dzieniszewska, A., Teper, E., Pająk, M., & Sawicka, N. (2019). Adsorption of Eu(III) onto bentonite and phyllite: A comparative study. *Applied Clay Science*, 183. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105330>
- L'Annunziata, M. F., & Kessler, M. J. (2013). Liquid Scintillation Analysis: Principles and Practice. In *Handbook of Radioactivity Analysis (Third Ed.)*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384873-4.00007-4>
- Lalmi, A., Bouhidel, K. E., Sahraoui, B., & el Houda Anfif, C. (2018). Removal of lead from polluted waters using ion exchange resin with Ca(NO₃)₂ for elution. *Hydrometallurgy*, 178, 287–293. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2018.05.009>
- Lamhamdi, M., Galiou, O. el, Bakrim, A., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Aarab, A., & Lafont, R. (2013). Effect of lead stress on mineral content and growth of wheat (*Triticum aestivum*) and spinach (*Spinacia oleracea*) seedlings. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 20(1), 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2012.09.001>
- Largitte, L., & Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>

- Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Djokić, V., Radovanović, Z., Janačković, D., & Petrović, R. (2010). Iron-modified sepiolite for Ni^{2+} sorption from aqueous solution: An equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(12), 5681–5689. <https://doi.org/10.1021/jc100639k>
- Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Jovanović, D., Milonjić, S., Janačković, D., & Petrović, R. (2007). Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science*, 37(1–2), 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.11.008>
- Lee, J. W., Choi, H., Hwang, U. K., Kang, J. C., Kang, Y. J., Kim, K. il, & Kim, J. H. (2019). Toxic effects of lead exposure on bioaccumulation, oxidative stress, neurotoxicity, and immune responses in fish: A review. In *Environmental Toxicology and Pharmacology* (Vol. 68, pp. 101–108). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2019.03.010>
- Letho, J., & Hou, X. (2011). Chemistry and Analysis of Radionuclides. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527632770>
- Lu, X. G., & Guo, Y. T. (2019). Removal of pb (II) from aqueous solution by sulfur-functionalized walnut shell. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(13), 12776–12787. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04753-7>
- Madejová, J., Gates, W. P., & Petit, S. (2017). IR Spectra of Clay Minerals. In *Developments in Clay Science* (Vol. 8). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9>
- Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), Bentonit ve Uygulamaları, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/bentonit>, Son erişim tarihi: 24.03.2022
- Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), Türkiye Maden Yatakları, <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/maden-yataklari>, Son erişim tarihi: 24.03.2022
- Mahmoud, M. R., Rashad, G. M., Metwally, E., Saad, E. A., & Elewa, A. M. (2017). Adsorptive removal of $^{134}\text{Cs}^+$, $^{60}\text{Co}^{2+}$ and $^{152} + ^{154}\text{Eu}^{3+}$ radionuclides from aqueous solutions using sepiolite: Single and multi-component systems. *Applied Clay Science*, 141, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.021>
- Mathialagan, T., & Viraraghavan, T. (2002). Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 94, pp. 291–303).
- Militaru, B. A., Pode, R., Lupa, L., Schmidt, W., Tekle-Röttering, A., & Kazamer, N. (2020). Using sewage sludge ash as an efficient adsorbent for Pb (II) and Cu (II) in single and binary systems. *Molecules*, 25(11). <https://doi.org/10.3390/molecules25112559>
- Moradi, L., & Mirzaei, M. (2019). Immobilization of Lewis acidic ionic liquid on perlite nanoparticle surfaces as a highly efficient solid acid catalyst for the solvent-free synthesis of xanthene derivatives. *RSC Advances*, 9(35), 19940–19948. <https://doi.org/10.1039/c9ra03312b>

- Mosai, A. K., & Tutu, H. (2020). Recovery of platinum (IV) from aqueous solutions using 3-aminopropyl(diethoxy)methylsilane functionalized bentonite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 0(0), 1–12. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1847659>
- Muhammad, N., & Siddiqua, S. (2021). Calcium bentonite vs sodium bentonite: The potential of calcium bentonite for soil foundation. *Materials Today: Proceedings*. Published. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.386>.
- Murithi, G., Onindo, C. O., & Muthakia, G. K. (2012). Kinetic and equilibrium study for the sorption of Pb(II) ions from aqueous phase by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 26(2), 181–193. <https://doi.org/10.4314/bcse.v26i2.3>
- Murray, H. H. (2006). Chapter 6 Bentonite Applications. In *Developments in Clay Science* (Vol. 2, Issue C, pp. 111–130). [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(06\)02006-X](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(06)02006-X)
- Naikoo, R. A., Bhat, S. U., Mir, M. A., Tomar, R., Khanday, W. A., Dipak, P., & Tiwari, D. C. (2016). Polypyrrole and its composites with various cation exchanged forms of zeolite X and their role in sensitive detection of carbon monoxide. *RSC Advances*, 6(101), 99202–99210. <https://doi.org/10.1039/c6ra19708f>
- Njoroge, G. K., Njagi, E. N. M., Orinda, G. O., Sekadde-Kigundu, C. B., & Kayima, J. K. (2008). Environmental and occupational Exposure to lead. In *East African Medical Journal* (Vol. 85, Issue 6).
- Nucleide Lara, Library for gamma and alpha emissions, <http://www.nucleide.org/Laraweb/index.php>, Son erişim tarihi: 21.03.2022
- Olgun, A., & Atar, N. (2012). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of lead (II) and nickel (II) onto clay mixture containing boron impurity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(5), 1751–1757. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.03.020>
- Pawar, R. R., Lalmunsiam, Bajaj, H. C., & Lee, S. M. (2016). Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 34, 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.11.014>
- Qureshi, D., Behera, K. P., Mohanty, D., Mahapatra, S. K., Verma, S., Sukyai, P., Banerjee, I., Pal, S. K., Mohanty, B., Kim, D., & Pal, K. (2021). Synthesis of novel poly (vinyl alcohol)/tamarind gum/bentonite-based composite films for drug delivery applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 613. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126043>
- Rakhym, A. B., Seilkhanova, G. A., & Kurmanbayeva, T. S. (2020). Adsorption of lead (II) ions from water solutions with natural zeolite and chamotte clay. *Materials Today: Proceedings*, 31, 482–485. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.672>
- Randelović, M., Purenović, M., Zarubica, A., Purenović, J., Matović, B., & Momčilović, M. (2012). Synthesis of composite by application of mixed Fe, Mg (hydr)oxides coatings onto bentonite - A use for

the removal of Pb(II) from water. *Journal of Hazardous Materials*, 199–200, 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.025>

Resmi Gazete. (2005). İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, 25730

Resmi Gazete. (2013). Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri, 28733

Sakr, M. A., Mohamed, M. G. A., Wu, R., Shin, S. R., Kim, D., Kim, K., & Siddiqua, S. (2020). Development of bentonite-gelatin nanocomposite hybrid hydrogels for tissue engineering. *Applied Clay Science*, 199. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105860>

Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., & Soylak, M. (2007). Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 387–394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.052>

Saufi, H., El Alouani, M., Alehyen, S., El Achouri, M., Aride, J., & Taibi, M. (2020). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue from Aqueous Medium onto Perlite-Based Geopolymer. *International Journal of Chemical Engineering*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/9498349>

Sen, T. K., & Gomez, D. (2011). Adsorption of zinc (Zn²⁺) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination*, 267(2–3), 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.041>

Shaheen, M. A., Akram, R., Karim, A., Mehmood, T., Farooq, R., & Iqbal, M. (2016). Sequestering Potential of Peach Nut Shells as an Efficient Sorbent for Sequestering some Toxic Metal Ions from Aqueous Waste: A Kinetic and Thermodynamic Study. *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry*, 17(1). <https://doi.org/10.21743/pjaec/2016.06.012>

Shahwan, T., Erten, H. N., & Unugur, S. (2006). A characterization study of some aspects of the adsorption of aqueous Co²⁺ ions on a natural bentonite clay. In *Journal of Colloid and Interface Science* (Vol. 300, Issue 2, pp. 447–452). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.069>

Sharifipour, F., Hojati, S., Landi, A., & Cano, A. (2015). Kinetics and Thermodynamics of Lead Adsorption from Aqueous Solutions Onto Iranian Sepiolite and Zeolite. *International Journal of Environmental Research*, 9, 1001–1010.

Shi, Q., Sterbinsky, G. E., Prigiobbe, V., & Meng, X. (2018). Mechanistic Study of Lead Adsorption on Activated Carbon. *Langmuir*, 34(45), 13565–13573. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03096>

Simsek, F. B., & Cagatay, M. N. (2014). Geochronology of lake sediments using ²¹⁰Pb with double energetic window method by LSC: An application to Lake Van. *Applied Radiation and Isotopes*, 93, 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.01.028>

Sterba, J. H., Sperrer, H., Wallenko, F., & Welch, J. M. (2018). Adsorption characteristics of a clinoptilolite-rich zeolite compound for Sr and Cs. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 318(1), 267–270. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6096-6>

- T.C.Kalkınma Bakanlığı. (2018). On Birinci Kalkınma Planı (2019-2023) Madencilik Politikaları Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Yayın No: Kb: 3041 - ÖİK: 822
- Tabak, A., Yilmaz, N., Eren, E., Caglar, B., Afsin, B., & Sarihan, A. (2011). Structural analysis of naproxen-intercalated bentonite (Unye). *Chemical Engineering Journal*, 174(1), 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.027>
- Talip, Z., Eral, M., & Hiçsönmez, Ü. (2009). Adsorption of thorium from aqueous solutions by perlite. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100(2), 139–143. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.09.004>
- Tartaglione, G., Tabuani, D., & Camino, G. (2008). Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107(1–2), 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.020>
- Tesfaw, B., Chekol, F., Mehretie, S., & Admassie, S. (2016). Adsorption of pb(II) ions from aqueous solution using lignin from hagenia abyssinica. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 30(3), 473–484. <https://doi.org/10.4314/bcse.v30i3.16>
- Tong S, von Schirnding YE, Prapamontol T. Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions. *Bull World Health Organ*. 2000;78(9):1068-77.
- Topal, T. (1996). THE USE OF METHYLENE BLUE ADSORPTION TEST TO ASSESS THE CLAY CONTENT OF THE CAPPADOCIAN TUFF. *International Scientific Committee for Stone (ISCS)*, 791–799.
- U.S. Geological Survey, 2017, Mineral commodity summaries 2017: U.S. Geological Survey, <https://doi.org/10.3133/70180197>
- US Environmental Protection Agency. (2018). 2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables.
- Valdivia, R. M., Urdy, E., Velásquez, O. G. (2021). Evaluación De La Capacidad De Intercambio Catiónico, Cic, De Zeolita Natural O De Zeolita Intercambiada Con Sodio De Formaciones Ignimbríticas En Puno, Perú, Por Medición De La Remoción De Amonio Y De Metales Pesados. *Revista Boliviana de Química*, 38(2), 95–103. <https://doi.org/10.34098/2078-3949.38.2.5>
- Vijayaraghavan, K., & Raja, F. D. (2014). Experimental characterisation and evaluation of perlite as a sorbent for heavy metal ions in single and quaternary solutions. *Journal of Water Process Engineering*, 4(C), 179–184. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.10.001>
- Vipin, A. K., Ling, S., & Fugetsu, B. (2016). Removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from water using MWCNT reinforced Zeolite-A beads. *Microporous and Mesoporous Materials*, 224, 84–88. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.024>

- Wang, J., Chen, Z., Shao, D., Li, Y., Xu, Z., Cheng, C., Asiri, A. M., Marwani, H. M., & Hu, S. (2017). Adsorption of U(VI) on bentonite in simulation environmental conditions. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 242, pp. 678–684). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.048>
- Wang, S., Dong, Y., He, M., Chen, L., & Yu, X. (2009). Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 43(2), 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.028>
- Wang, S., Terdkiatburana, T., & Tadé, M. O. (2008). Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. *Separation and Purification Technology*, 62(1), 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.01.004>
- Weber, W.J. and Morris, J.C. (1963) Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 31-39.
- World Health Organization (WHO) Regional Office for Europe. (2000). Air Quality Guidelines for Europe – Second Edition. Chapter 6.7 Lead
- World Health Organization (WHO). (2006). Guidelines for drinking-water quality: First addendum to third edition. Volume 1: Recommendations
- World Health Organization (WHO). (2017). Guidelines for Drinking-water Quality 4th Edition incorporating the 1st addendum
- Yang, X., Yang, S., Yang, S., Hu, J., Tan, X., & Wang, X. (2011). Effect of pH, ionic strength and temperature on sorption of Pb(II) on NKF-6 zeolite studied by batch technique. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.039>
- Yu, S., Zhai, L., Zhong, S., Qiu, Y., Cheng, L., & Ren, X. (2016). Synthesis and structural characterization of magnetite/sepiolite composite and its sorptive properties for Co(II) and Cd(II). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.025>
- Yücel H, Cakal G, Güven R. (2020). Radyokimyasal İşlemler Laboratuvarı Deney Föyü, AÜNBE, Ankara
- Zabochnicka-Świątek, M., & Malińska, K. (2010). Removal of ammonia by clinoptilolite. *Global Nest Journal*, 12(3), 256–261. <https://doi.org/10.30955/gnj.000724>
- Zhirong, L., Uddin, M. A., & Zhanxue, S. (2011). FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(5), 1013–1016. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.04.013>