



Doğal ve Modifiye Edilmiş Sepiyolit ile Sulu Çözeltilerden Arsenik ve Manganın Adsorpsiyonu ile Ayrımı

*¹Ayten Ateş, ²Gökhan Yaşar

¹ Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Böl., 58140 Sivas/Türkiye, aytates@gmail.com, 

¹ Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Böl., 58140 Sivas/Türkiye, gkhysr40@gmail.com, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 07.04.2018

Kabul Tarihi: 16.11.2018

Öz

Doğal sepiyolit kil minerali Türkiye'nin Maden Tetkik ve Arama (MTA) kurumundan sağlanmış ve 2.5 M NaOH ile modifiye edilmiştir. Doğal (SP) ve modifiye edilmiş sepiyolit (Na-SP) örnekleri XRD, N₂ adsorpsiyonu-desorpsiyonu, FTIR, SEM-EDS ve NH₃-TPD ile karakterize edilmiştir. NaOH ile sepiyolit modifikasyonu, sepiyolit önemli miktarda desilikasyonuna ve dekatyonizasyonuna neden olmuştur. Sepiyolit alkaline muamelesi ile silisyum ve magnezyum çözünmesi sonucu sepiyolit ortalama gözenek çapında artış ve yüzey alanında 187. 8 m² g⁻¹'den 7.1 m² g⁻¹'a azalma belirlenmiştir. Ayrıca, zayıf ve orta asit merkezleri azalırken, güçlü asit merkezleri artmıştır. SP ile maksimum As(III) ve As(V) ayrımı pH=1.5'de sağlanmış olup, değerler yaklaşık olarak sıra ile 8.9 mg g⁻¹ ve 26.8 mg g⁻¹'dir. Na-SP örneklerinde maksimum As(III) ve As(V) ayrımı pH=5.0'de sağlanmış olup, onların miktarı ise sıra ile 46.7 mg g⁻¹ ve 35.9 mg g⁻¹'dir. Doğal sepiyolit maksimum Mn(II) uzaklaştırma miktarı ise 5.2 mg g⁻¹'dir. Sepiyolit NaOH ile modifikasyonu ile arsenik adsorpsiyon kapasitesi dört kata kadar artmış olup, bu değer demir içeren sepiyolit örnekleri ve bimetalik oksitler ile karşılaştırılabilir. Langmuir izotermi SP ile As(V) ve Na-SP ile As(III) ayrımı sonuçlarına uyumlu olmasına karşılık Freundlich izoterm modeli SP ile Mn(II) ve Na-SP ile As(V) uzaklaştırmasında uygunluk göstermiştir. Doğal ve modifiye edilmiş sepiyolit ile arsenik ve mangan adsorpsiyonu için kaydırılmış ikinci mertebeden kinetik model iyi uyum sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Sepiyolit, mangan, arsenik, adsorpsiyon, NaOH ile muamele

The Adsorptive Removal of Arsenic and Manganese from Aqueous Solution by Natural and Modified Sepiolite

*¹Ayten Ateş, ²Gökhan Yaşar

¹Cumhuriyet University, Engineering Faculty, Department of Chemical Engineering, 58140 Sivas, Turkey, aytates@gmail.com.

²Cumhuriyet University, Engineering Faculty, Department of Chemical Engineering, 58140 Sivas, Turkey, gkhysr40@gmail.com

Abstract

The natural sepiolite clay mineral was obtained from General Directorate of Mineral Research and Exploration (MTA) of Turkey and modified with 2.5 M of NaOH. The natural (SP) and modified (Na-SP) sepiolite samples were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, FTIR, SEM-EDS and NH₃-TPD. The treatment of the sepiolite with NaOH led to a significant desilication and decationization of the SP. The alkali treatment with NaOH caused solution of silicon and cations, resulting in an increase in its average pore diameter and a decrease in its surface area from 187. 8 m² g⁻¹ to 7.1 m² g⁻¹. In addition, a number of weak and medium acid centres of SP was decreased while a number of strong acid centres was increased. The maximum As(III) and As(V) removal with the SP was achieved at an initial pH of 1.5, respectively; ca. 8.9 mg g⁻¹ and 26.8 mg g⁻¹. The maximum removal of As(III) and As(V) with Na-SP was achieved at an initial pH of 5.0; ca. 46.7 mg g⁻¹ and 35.9 mg g⁻¹, respectively. The maximum Mn(II) removal with SP was 5.2 mg g⁻¹. Treatment of SP with NaOH increased its the arsenic

*Sorumlu Yazar: Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 58140 Sivas, Türkiye, aytates@gmail.com

adsorption capacity up to four times, which is comparable to iron-containing sepiolite samples and bimetallic oxides. While the Langmuir isotherm fitted well with results obtained from the As(V) with SP and As(III) with Na-SP, the Freundlich isotherm model was more appropriate for the results obtained from As(V) with Na-SP and from Mn(II) of SP. The pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of arsenic and manganese on natural and modified sepiolite fitted well.

Keywords: Sepiolite, manganese, arsenic, adsorption, treatment with NaOH

1. GİRİŞ

Doğal su kaynaklarında bulunan arsenik kirliliği problemi farklı alanlarda araştırmacılarının ilgisini çekmektedir. Dünya çapında çoğu bölgelerde yer altı sularında arsenik, As(V) ve As(III) değerlikle bulunmaktadır. Arsenik zehirlenmesi Japonya, Çin, Meksika, Arjantin, Hindistan ve Amerika Birleşik Devletleri (ABD) gibi ülkelerde rapor edilmektedir [1], [2]. Dünya Sağlık Organizasyonu (WHO) içme sularında arsenik için maksimum kirlenme düzeyini $10 \mu\text{g L}^{-1}$ değere indirgenmesini tavsiye etmektedir. Bu nedenle, endüstriyel atıklardan ya da içme sularından arsenik ayrımı için yeni malzemelerin ve düşük maliyetli alternatiflerinin geliştirilmesi ya da mevcut yöntemlerin iyileştirilmesi gerekmektedir [3].

Mangan yer kabuğunda bol miktarda bulunmaktadır. İçme sularında manganın varlığı ise, pirolisit (MnO_2) ve mangan bromid (MnBr_2) minerallerinin su kaynaklarına çözünmesinin bir sonucudur. Türkiye'nin Sivas bölgesinde, MnO_2 ve MnBr_2 kayaçlarının içme suyuna çözünmesi sonucu, iklim koşullarına bağlı olarak, içme sularında mangan derişimi maksimum kirlenme derişimine ulaşmaktadır. Ayrıca, mangan minerali galvanik, metal kaplama, metalürjik kimyasal üretim, madencilik ve pil imalatı gibi çeşitli endüstriyel kaynaklardan da gelebilmektedir. Türkiye'de içme sularında izin verilen Mn(II)'in maksimum miktarı 0.1 mg L^{-1} iken ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA)'nın izin verdiği derişim daha düşük olup, 0.05 mg L^{-1} 'dir. Sağlık yönetmeliklerinin bir sonucu olarak, içme sularında manganın derişim düzeyinin azaltılması zorunlu olmaktadır. Bu nedenle, sıralanan konvansiyonel yöntemler uygulanmaktadır: Membran filtrasyon [4], [5], kimyasal çöktürme [5] ve silika [6] ve aktif karbon [7] ile iyon değişimidir [8]. Ayrıca, uygun bir adsorbent seçildiğinde ya da tasarlandığında, ekonomik ve kolay işleme sahip olan adsorpsiyon prosesi önemli bir alternatif olabilmektedir. Zeolitler, sepiyolit, kitosan ve kil gibi bazı doğal malzemeler düşük maliyetli adsorbentlere alternatif olarak göz önüne alınmaktadır [9]. Doğal malzemeler arasında, sepiyolit, $(\text{Si}_{12})(\text{Mg}_8)\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ birim hücre formülüne sahip, mikro fiber yapıları bir magnezyum hidrosilikattir [10], [11]. Ayrıca, sepiyolit yüksek yüzey alanına ve yüksek kimyasal ve mekanik kararlılığa sahiptir [12]. Sepiyolitin karakteristik özellikleri, organik ve inorganik iyonları adsorplamakta adsorbent olarak kullanımına imkan verebilmektedir. Sepiyolitin genel yapısı mikro fiber yönde büyüyen blok ve tünellerin birbirinden ayrılmasıyla oluşmaktadır. Her bir blok, merkezde yer alan oktahedral magnezyum tabakaya bitişik iki tetrahedral silika

tabakasından oluşmaktadır. Ancak silika tabakalar sürekli olmayıp, silika tabakaların ters çevrilmesi yapısal tünellere neden olmaktadır. Sepiyolitin kozmetik, seramik, deterjan, kağıt ve boya gibi endüstriyel alanlarda da uygulamaları, malzemenin moleküler büyüklükteki kanallarının ve yüksek yüzey alanının ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$) bir sonucu olabilmektedir [13]. Sepiyolit, ağır metalleri (Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2} , Sr^{+2} ve Cr^{+6}) [14]–[22] içeren atık su arıtımı için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Fakat doğal sepiyolit ile içme sularından arsenik ve mangan ayrımı için sadece birkaç çalışma bulunmaktadır [19], [23], [24].

Bu çalışmanın amacı adsorpsiyon ile sulu çözeltilerden Mn(II), As(III) ve As(V) türlerini ayırmak için doğal ve modifiye edilmiş sepiyolitin kapasitesinin belirlenmesidir. Doğal ve modifiye edilmiş sepiyolitin adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç pH değerinin, başlangıç metal derişiminin ve temas süresinin etkisi incelenmiştir. Doğal ve modifiye edilmiş sepiyolitin kimyasal bileşimi, morfolojisi, faz bileşimi, spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi belirlenmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzemeler

Doğal sepiyolit (SP) Türkiye'nin Maden Tetkik ve Arama (MTA) kurumundan sağlanmıştır. Sepiyolit ilk olarak bilyeli değirmen ile öğütülmüş ve elek ile parçacık boyutu $0.25\text{--}0.5 \text{ mm}$ aralığına ayarlanmış ve $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Sepiyolitin Na formu, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2.5 M NaOH 'in 250 cm^3 ile 10 g doğal sepiyolitin Heidolph MR 3001 manyetik karıştırıcı ile 200 rpm karıştırma hızında 60 dk süre ile muamelesi ile hazırlanmıştır. Yıkama ve kurutma sonrasında örnek 2 saat süre ile $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de hava atmosferinde kalsine edilmiş ve böylece Na içeren sepiyolit (Na-SP) üretilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında arsenik ve manganın 1000 mg L^{-1} başlangıç çözeltiler kullanılmıştır. As(V) çözeltisi, % 2 HNO_3 'de çözülmüş As_2O_3 (Fluka, 39436), As(III) çözeltisi 0.5 M HNO_3 'de çözülmüş H_3AsO_4 (Merck, 1.19773.0500) ve Mn (II) çözeltisi $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (Merck, A369440) tuzu ile hazırlanmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde istenen derişime çözeltiler stok metal çözeltilerinin deiyonize su kullanılarak seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

2.2. Örneklerin Karakterizasyonu

SP ve Na-SP örneklerinin kimyasal bileşimi Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (JEOL/ JSM-6610) üzerine

yerleştirilmiş Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) (OXFORD INSTRUMENTS INCA X-Act / 51-ADD0013) kullanılarak analiz edilmiştir.

SP ve Na-SP örneklerinin morfolojisi SEM (SEM) (JEOL/ JSM-6610) ile görüntülenmiştir.

Örneklerin X-Işını Kırınımı (XRD) mono kromatografik olmayan Cu K α 1-radyasyonlu (40 kV, 40 mA, $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$) Rigaku SmartLab X-ray diffraktometre ile belirlenmiştir. Tarama aralığı $2\theta = 5-65^\circ$ dir.

Örneklerin spesifik yüzey alanı ve gözenek hacimleri -196 °C'de N₂ adsorpsiyonu- desorpsiyonu (AUTOSORB 1C) yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Adsorpsiyon öncesinde, örnekler oda sıcaklığında 66.6 Pa basınca kadar vakum uygulanmış ve sonra 250 °C'e örnek hücresi ısıtılmış ve 1.3 Pa basınca ulaşıncaya kadar vakum uygulanmıştır. Yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve mikro gözenek hacmi sıra ile çok noktalı BET, t-plot ve DR (Dubinin-Radushkevich) yöntemleri ile belirlenmiştir.

Infrared adsorpsiyon ölçümleri Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrofotometresi (Bruker Optics- Alpha) ile ölçülmüştür. FTIR spektrum elmas kristalli tek sekmeli ATR kullanılarak 650-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ölçülmüştür. Örneklerin FTIR spektrumu 128 taramanın ortalamasıdır ve ölçümlerde kullanılan spektrum çözünürlüğü ise 4 cm⁻¹'dir.

Doğal ve modifiye edilmiş sepiyolitün yüzey asitliğini belirlemek için amonyak ile sıcaklık programlı desorpsiyon (NH₃-TPD) Autochem II-2920 (Micromeritics) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Örnekler 50 °C'de helyumda % 15 (v./v.) NH₃'ün akışı ile doyurulmuş ve sonra adsorplanmış amonyak saf helyumun 25 cm³ dk⁻¹ akış hızı ile 10 K dk⁻¹ ısıtma hızı ile 900 °C'e kadar ısıtma ile desorbe edilmiştir.

2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Kesikli adsorpsiyon deneyleri 200 rpm sabit karıştırma hızında 25 °C'de manyetik bir karıştırıcı (IKA-RT10) kullanılarak cam erlenlerde (0.1 L) gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışmalarda, manganın 25-250 mg L⁻¹ derişim aralığı ve arsenik örneklerinin 25-100 mg L⁻¹ derişim aralığında zamanın farklı periyotlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. pH değişimi ile Mn(II)'in çökmesi nedeniyle çözeltinin doğal pH (pH \approx 6.0)'nda, deneyler gerçekleştirilmiştir. SP ve Na-SP ile arsenik adsorpsiyonu pH'ın 1.5- 9.0 aralığında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesine pH'ın etkisi incelemesinde 1 g L⁻¹ adsorbent miktarı, 25 °C'de ve 100 mg L⁻¹ başlangıç arsenik derişimi ile 8 saat adsorpsiyon süresi ile gerçekleştirilmiştir. As(III, V) çözeltilerinin başlangıç pH'ı HCl ve NaOH çözeltileri ile Chebios 640 Lab pH metre kullanılarak ayarlanmıştır. Arsenik ve manganın adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi, farklı adsorpsiyon sürelerinde farklı arsenik ve mangan derişimlerinde 25 °C'de 1 g L⁻¹ adsorbent miktarı ile

gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrasında, çözelti karışımdan katı ve sıvıyı ayırmak için 5000 rpm'de 5 dk santrifüj (Hettich Zentrifugen, Universal 16A) edilmiştir. Adsorpsiyon öncesi başlangıçta ve adsorpsiyon sonrası sıvıda kalan arsenik ve mangan derişimleri Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) (GBC A4382) ile ölçülmüştür. Sağlanan tüm sonuçlar iki deneysel çalışmanın ortalamasıdır.

Arsenik ve manganın adsorpsiyon kapasitesi (q_e , mg g⁻¹) ve ayrılma yüzdesi (%) denklem 2.1 ve 2.2 ile belirlenmiştir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.1)$$

$$\text{Ayrılma etkinliği (\% R)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2.2)$$

Burada C₀ ve C_e sıra ile arsenik ya da manganın başlangıçta ve adsorpsiyon sonrası (mg L⁻¹), derişimlerini ve m ise adsorpsiyon deneylerinde kullanılan adsorbentün g miktarıdır. Doğal ve modifiye edilmiş sepiyolitler için denge verileri önceki çalışmalarda rapor edildiği gibi [25], Langmuir ve Freundlich modelleri ile fit edilmiştir.

Doğal ve modifiye edilmiş sepiyolit ile, arsenik türlerinin ve manganın doğa ve mekanizmasını incelemek için, kaydırılmış birinci mertebeye, kaydırılmış ikinci mertebeye ve partikül içi difüzyon modelleri deneysel verilere uygulanmıştır [26]. Bu amaç için, sıvı filmde difüzyon direncini kırmak için adsorbentler çözeltinin yüksek karıştırma hızına neden olan 1500 rpm'de IKA (Eurostar High speed) mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çözeltiden belli zaman aralıklarında örnekler alınarak AAS'de analiz edilmiştir.

Adsorpsiyon kinetik denklemleri

The Lagergren kaydırılmış birinci mertebeye kinetik model [27] aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.3)$$

Burada q_t (mg/g) belirli bir zamanda adsorbentte adsorplanmış arsenik ya da manganın miktarı ve k₁ (dk⁻¹) kaydırılmış 1. mertebeden kinetik model için hız sabittir.

Kaydırılmış ikinci mertebeden kinetik için denklem [27] aşağıdaki gibidir:

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t)^2 \quad (2.4)$$

Burada q_e ve q_t sıra ile dengede ve herhangi bir t anında adsorbentün birim kütlesi başına adsorplanmış arsenik ya da manganın miktarıdır.

Denklem (2.4)'in lineer şekli aşağıdaki gibidir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.5)$$

Partikül içi difüzyon modeli aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (2.6)$$

Burada k_p partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) ve C ise adsorpsiyon sabitidir.

Adsorpsiyon termodinamiği

Mangan ve arseniğin adsorpsiyonu için Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) belirlenmiştir [28]. Kimyasal bir olayın olup olmayacağını belirlemede ΔG° 'in değeri önemlidir ve aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir:

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (2.7)$$

Burada K_c ((adsorbentte adsorbatın miktarı)/(çözeltide adsorbatın miktarı)) dağılım katsayısıdır [29], [30].

Entalpi değişimi ve entropi değişimi aşağıdaki denklemlerle hesaplanabilir.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.8)$$

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

3.1. Örneklerin Kimyasal Bileşimi

Doğal ve muamele edilmiş sepiyolitlerin SEM-EDS analiz sonuçları Tablo 1'de gösterilmiştir. Sepiyolit minerali çoğunlukla Si^{+4} , Mg^{+2} ve Al^{+3} olmak üzere Fe^{+3} , Ca^{+2} , K^+ ve Ti^{+4} 'in eser miktarda varlığından oluşmaktadır. NaOH ile SP'in muamelesi SP'in önemli miktarda desilikasyonuna neden olmaktadır. Ayrıca, Mg^{+2} 'in önemli bir miktarı yapıdan ayrılmasına ek olarak, Na içeriğinde de önemli miktarda artış analiz edilmiştir.

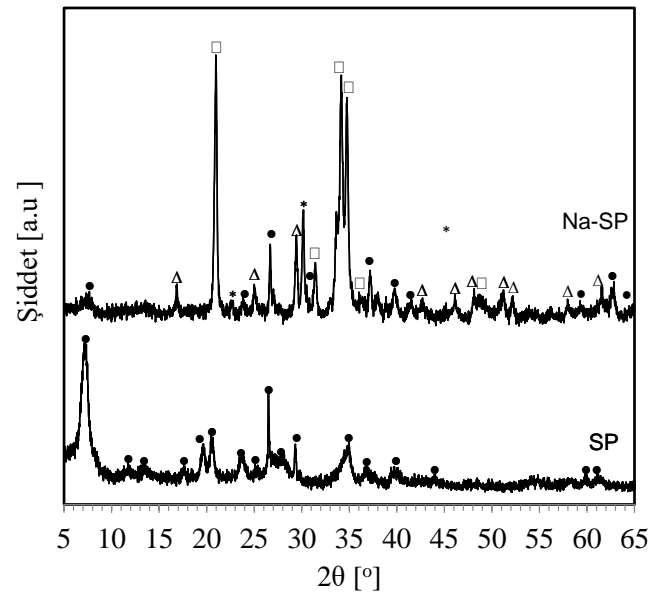
Tablo 1. Doğal ve NaOH ile muamele edilmiş sepiyolitinin EDS ile belirlenmiş kütesel kimyasal bileşimi

Örnek	Mg	Al	Si	K	Na	Ca	Ti	Fe
SP	20.1	9.4	66.9	0.4	-	1.0	0.2	1.6
Na-SP	14.8	4.2	27.1	0.6	46.8	1.8	-	4.4

3.2. Örneklerin XRD Analiz Sonuçları

Doğal ve NaOH ile muamele edilmiş sepiyolitinin XRD analiz sonucu Şekil 1'de gösterilmiştir. Brindley [31]'in sepiyolit için yayınladığı rapora göre ve MDI-Jade 6 programı ile yapılan faz analizine göre 2θ 'ın 7.3, 11.837, 13.144, 17.688, 19.712, 20.590, 23.707, 25.208, 26.426, 27.857, 29.257, 34.235, 35.022, 36.665, 39.800, 43.715, 60.986 ve 61.706°

piklerinin varlığı ham maddenin sepiyolit ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, pdf no: 13-0595) faz bileşime sahip olduğunu göstermiştir. NaOH ile muameleden sonra, malzemenin sepiyolit fazı azalırken, yapıda sodyum magnezyum silikat türlerinin ($\text{Na}_{1.8}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.1}\text{O}_4$ (47-1497), $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ (47-1499), ve $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ (33-1265)) oluşumu MDI- Jade 6 programı ile yapılan faz analizi ile belirlenmiştir. Ayrıca, 2θ 'ın 7.3, 19.712, 20.590, 20.59, 35.022 °'deki pikleri kaybolmuş olup, bu NaOH ile muamele ile sepiyolitinin desilikasyonunun varlığının bir sonucu olmaktadır.



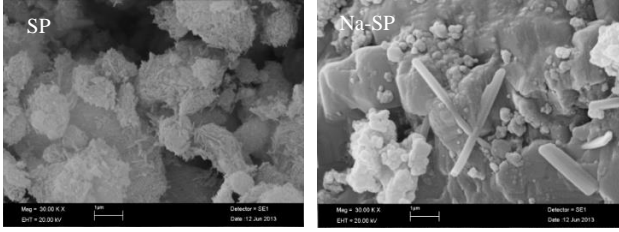
Şekil 1. Doğal ve NaOH ile muamele edilmiş sepiyolitinin XRD analiz sonuçları: Semboller: Sepiyolit (●), Sodyum magnezyum silikat ($(\text{Na}_{1.8}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.1}\text{O}_4$ (Δ), $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ (*), ve $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ (□)).

3.3. Örneklerin SEM Görüntüleri

SP ve Na-SP örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 2'de gösterilmiştir. NaOH ile muamele sonrası, parçacıklar düzensizleşerek aglomerasiyona uğramıştır. XRD verilerinde de görüldüğü gibi, desilikasyonun varlığı sepiyolit yapısının bozulmasına sebep olabilmektedir.

Benzer olarak, Li ve arkadaşları [32], farklı derişimlerde NaOH ile HZSM-5 zeolitini muamele ettiklerinde, 1.0 M NaOH derişiminde, HZSM-5 yapısının düzensizleştiğini, partiküllerin eriyerek düzensiz bir yapı gösterdiğini SEM sonuçları ile göstermişlerdir.

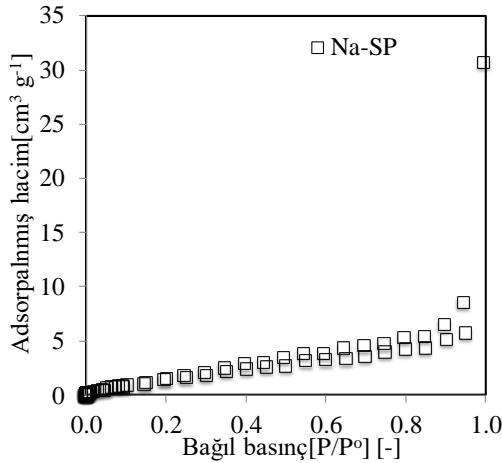
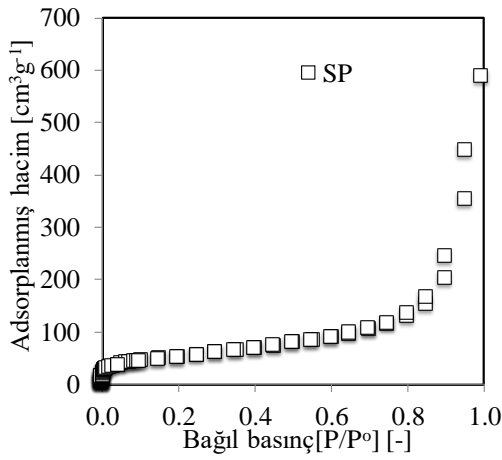
Ayrıca, HZSM-5 örneğinin bağlı kristal bileşiminde % 75 oranında azalmanın desilikasyonun bir sonucu olduğu rapor edilmiştir. Melian-Cabrera ve arkadaşları, demir ile iyon değişmiş ZSM-5 zeolitlerin NaOH ile muamelesinin etkisini incelemiş ve 30 dk 0.2 M NaOH ile liçing işleminin Fe-ZSM-5 kristal yapısında kırılmalara neden olduğunu rapor etmişlerdir [33], [34].



Şekil 2. Doğal ve NaOH ile muamele edilmiş sepiyolitün SEM görüntüleri

3.4. Örneklerin Yüze Alanı ve Gözenek Boyut Dağılımı

Doğal ve modifiye edilmiş sepiyolitlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımları Şekil 3'de gösterilmiştir. Ayrıca, izotermiye hesaplanmış yüzey alanı ve gözenek özellikleri Tablo 2'de listelenmiştir. SP'nin izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre [35] Tip I izotermine uymakta olup, bu mikro gözenekli malzemelerin özelliğidir. SP ve Na-SP'nin yüzey alanı sıra ile $187.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve $7.09 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olup, NaOH ile muamele ile desilikasyon ve dekatyonizasyon ile gözenek çapının 194 \AA 'dan 264 \AA 'e artışı ile mikro gözenekler mezo gözeneklere dönüşmesine neden olmasının bir sonucudur.



Tablo 2. Doğal ve modifiye edilmiş sepiyolit örneklerinin yüzey alanı ve gözenek özellikleri

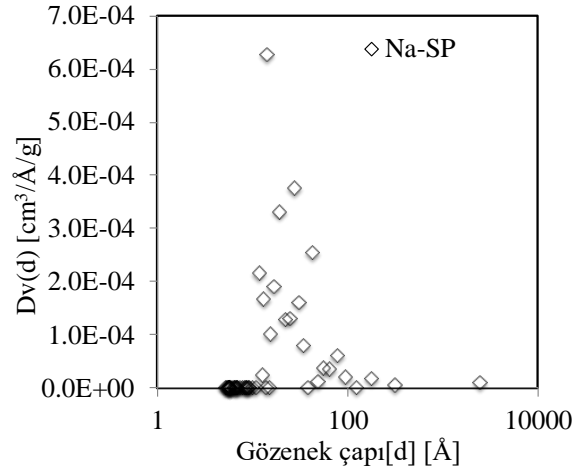
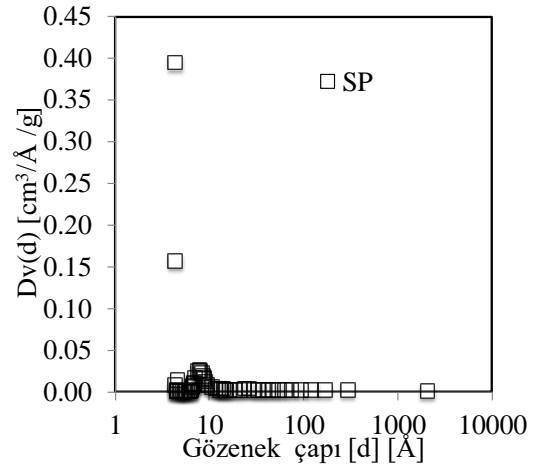
Örnek	SA ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) ^a	V_T ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ^b	V_{MP} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ^c	d (\AA) ^d
SP	187.8	0.91	5.66×10^{-2}	194
Na-NSP	7.1	0.04	5.4×10^{-4}	268

^aÇok noktalı BET ile hesaplanmış yüzey alanı; ^b $p/p_0 = 0.99$ 'da adsorplanmış hacimden hesaplanmış toplam hacim; ^cDR yönteminden hesaplanmış mikro gözenek hacmi; ^d Ortalama gözenek çapı.

3.5. Örneklerin FTIR Sonuçları

SP ve Na-SP örneklerinin FTIR spektrumu Şekil 4'de gösterilmiştir. Örneklerin FTIR spektrumu üç bölgede incelenmiştir [36], [37]. $4000\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler Mg-OH grubunun titreşimlerini (3690 cm^{-1}), su pikini (3568 cm^{-1}) ve sepiyolit suyunu (3422 cm^{-1}) göstermekte olup, bu bantlar EDS ve XRD sonuçlarında açıkça görüldüğü gibi NaOH ile önemli miktarda uzaklaşan silisyumun sonucu OH^- gruplarının yapıdan uzaklaşmasının bir sonucu olabilmektedir.

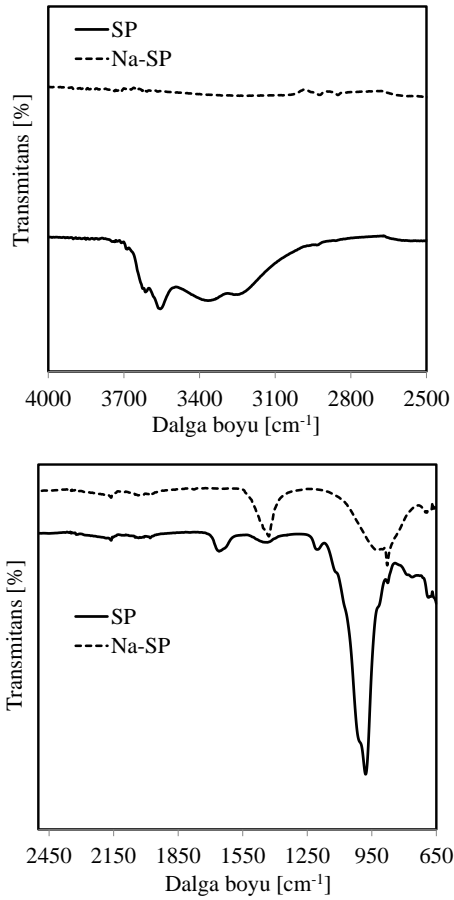
1671 cm^{-1} 'de bant örnekteki suyu göstermekte olup, NaOH ile muamele ile desilikasyonun bir sonucu olarak kaybolmaktadır.



Şekil 3. SP ve Na-SP'nin N_2 adsorpsiyonu- desorpsiyonu izotermi ve gözenek boyut dağılımı.

1200–650 cm^{-1} aralığında ki bantlar silika ile ilişkilidir. 1016 cm^{-1} 'deki pik Si-O-Si titreşimleri ile ilişkili olup NaOH ile muamele, desilikasyonun bir sonucu olarak hem dalga boyunu 1016 cm^{-1} 'den 876 cm^{-1} 'e kaydırmakta hem de pikin şiddeti önemli ölçüde azaltmıştır

1215 ve 980 cm^{-1} 'de pikler Si-O bantlarını göstermekte olup, bunlar NaOH ile muamele ile, desilikasyonun bir sonucu kaybolmaktadır. 690 cm^{-1} 'deki pik Mg-OH bağı titreşimine karşılık gelen pik olup, alkali muamele ile Mg'in derişiminin azalmasının bir sonucu olarak kaybolmuştur.



Şekil 4. Doğal ve modifiye edilmiş sepiyolitın FTIR spektrumu

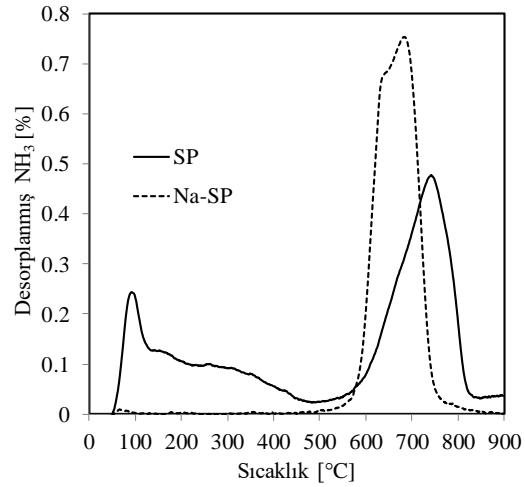
3.6. Örneklerin NH₃-TPD sonuçları

Sepiyolitın asitliği üzerine desilikasyonun etkisi NH₃-TPD ile incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 5'de gösterilmiştir. Sepiyolit yüzeyinden amonyak üç bölgede desorplanmaktadır. NH₃-TPD profilinde, iki keskin desorpsiyon pikleri 100 °C ve 735 °C'de ve 250 °C bölgesinde bir omuz gözlenmiştir. 100 °C'deki pik ve 250 °C bölgesindeki omuz sırayla zayıf asit merkezlerini ve Lewis asit merkezleri ile ilişkilidir [38], [39]. 500 °C'den yüksek sıcaklıklarda pik güçlü asit merkezleri ile ilişkilidir.

NaOH ile muamele sonrası, SP yüzeyinde asit merkezlerinin dağılımı sodyum katyonları ile protonlarının değişimiyle önemli miktarda değişmektedir. SP'in NaOH ile muamelesi

500 °C'in üzerinde güçlü Brønsted asit merkezlerinin artışına sebep olurken, 500 °C'in altında yer alan orta ya da zayıf Brønsted/Lewis asit merkezlerinde bir azalmaya sebep olmaktadır.

Desilikasyonun bir sonucu olarak orta ya da zayıf Brønsted/Lewis asit merkezlerinin kaybolmasına karşılık, güçlü asit merkezlerinin artışı sodyum magnezyum silikat türlerinin oluşumunun bir sonucu olmaktadır. Benzer sonuçlar doğal zeolitlerin NaOH ile muamelesi için rapor edilmiştir [25]. Sivas-Yavru bölgesinden sağlanmış doğal zeolitın NaOH ile muamele sonrası, 600 °C'in altındaki amonyum desorpsiyon pikleri kaybolmuş ve 600 °C'in üzerindeki amonyak desorpsiyon piki ise artmıştır.



Şekil 5. Doğal ve modifiye edilmiş sepiyolitın NH₃-TPD sonuçları

3.7. Doğal ve Modifiye Edilmiş Sepiyolit ile Arseniğin ve Manganın Adsorpsiyonu

Başlangıç pH'nın Etkisi

Arsenik adsorpsiyon çalışmalarında çok önemli faktörlerden birisi çözeltinin başlangıç pH'dır. Çözelti başlangıç pH'ı adsorbentin yüzey özelliklerini ve arseniğin moleküler yapısını etkilemektedir. Sepiyolitın adsorpsiyon kapasitesinin çözeltinin başlangıç pH'ı ile değişimi Tablo 3'de gösterilmiştir. SP ile As(III) ve As(V)'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH=1.5'de sağlanmıştır. Zhang vd.[40], pH'ın 1.5-5.0 aralığında, As (V) genellikle H₂AsO₄⁻ ve HAsO₄²⁻ olarak bulunduğunu ve adsorbentin ise pozitif olarak yüklendiğinden dolayı elektrostatik etkileşim meydana geldiğini rapor etmişlerdir. Fakat artan çözelti pH ile, yüzeydeki hidroksil grupları protonlarını kaybettikleri için, yüzey negatif yüklenmekte ve elektriksel itme nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi azalabilmektedir. As(III) ise, As(V)'e göre iyonik olmayan (H₃AsO₃) türlere sahip olduğunda, As(III) adsorpsiyonu As(V)'den daha düşüktür. NaOH ile muamele edilmiş sepiyolit örneğinde ise, alkali muamele ile OH⁻ grupları yapıdan uzaklaşmış olup, arsenik adsorpsiyon mekanizması, elektrostatik etkileşimden çok Na ile iyon değişimi ile

gerçekleşebilmektedir. Benzer çalışmalar zeolitler için rapor edilmiş olup, zeolitlere sodyumun yüklenmesi, zeolitlerin diğer katyonlar ile yer değiştirmesini kolaylaştırdığı rapor edilmiştir [41]–[43]. Na-SP ile As(III) ve As(V)'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH=5'de sağlanmış olması, NaOH ile muamele ile yapıda sodyum magnezyum silikat türlerinin oluşumu ve OH⁻ gruplarının uzaklaşması ile yüzey yükünün değişmesinin bir sonucu olabilmektedir. Ayrıca, Na-SP'in yüksek adsorpsiyon kapasitesi ise, arsenik uzaklaştırılmasının hem elektriksel etkileşim ile hem de Na ile iyon değişiminin bir sonucu olabilmektedir.

Tablo 3. Doğal ve modifiye edilmiş sepiyolit ile As(III) ve As(V)'in adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹) üzerine pH'ın etkisi (Co=100 mg L⁻¹, T= 25 °C, adsorpsiyon süresi: 8 saat, m_{adsorbent}=0.02 g ve V_{çözelti}= 20 cm³, karıştırma hızı: 200 rpm).

Örnek	SP		Na-SP	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
pH				
1.5	8.92	26.84	5.68	5.07
3.0	-	1.77	2.99	0.78
5.0	-	3.48	46.70	35.96
7.0	2.15	2.62	-	0.11
9.0	2.05	1.45	-	-

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları ve modelleme

Adsorpsiyon süresi ile SP ve Na-SP'in adsorpsiyon kapasitesi değişimi Şekil 6'da gösterilmiştir. SP ve Na-SP ile As(V)'in denge süresi sırayla 120 dk ve 480 dk iken, As(III)'in denge süresi 180 dk ve 480 dk'dır.

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon mekanizmasına ek olarak adsorbent adsorpsiyon kapasitesi hakkında da bilgi vermektedir [44]. SP ve Na-SP ile As(III,V)'in adsorpsiyonu için, Şekil 6'daki adsorpsiyon verilerinden hesaplanmış izoterm sabitleri Tablo 4'de gösterilmiştir. As(V) adsorpsiyonu için, Langmuir izoterm modelinden sağlanmış korelasyon katsayıları (R²) SP ve Na-SP için sıra ile 0.95 ve 0.87 olmasına rağmen, Freundlich modeli için bu değerler sıra ile 0.93 ve 0.94'dir. As(V) için her iki model uyum sağlamasına rağmen, Na-SP ile As(V)'in adsorpsiyonu için Freundlich modeli daha iyi uyumludur.

SP ve Na-SP ile As(III)'in adsorpsiyonu için, Langmuir izoterm model her iki adsorbent için yüksek uygunluğa sahiptir. SP ve Na-SP ile As(V)'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi sıra ile 10.52 ve 38.46 mg g⁻¹ olup, NaOH ile muamele, doğal sepiyolit kapasitesini yaklaşık 4 kata kadar artırmaktadır.

Tablo 4'de görüldüğü gibi, benzer bulgular, SP ve Na-SP ile As(III)'in adsorpsiyonu için de gözlenmiştir. Bu bulgular, adsorbent karakterizasyon sonuçları temel alındığında, üç parametrenin bir sonucu olabilmektedir: (i)Yapıda sodyum magnezyum silikatların oluşumu, (ii) artan güçlü asit

merkezlerin sayısı (iii) dekatyonizasyon ve desilikasyon ile yüzeyin modifikasyonu.

Langmuir parametrelerinden hesaplanmış Q_m dengede tek tabakalı adsorpsiyonu göstermekte ve b parametresi ise As (III&V) için bağlanma afinitesini göstermektedir. Yüksek b değeri temel alındığında, arsenik iyonları için Na-SP'in afinitesi SP'den yüksektir.

Freundlich izoterminden hesaplanmış k_F sabitinin değeri adsorbent tipine bağlı olarak değişmektedir. Örneklerin 1/n değeri 0 ve 1 aralığındadır ve güçlü adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir [45]. SP ile As(III)'in adsorpsiyonu dışında 1/n değerleri 0 ve 1 aralığındadır.

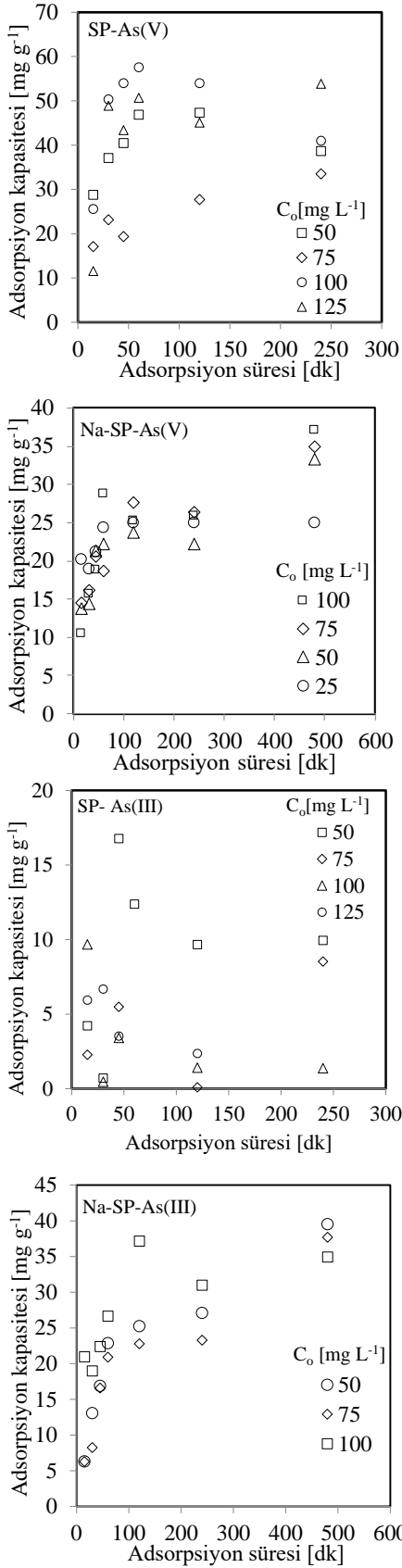
Doğal ve modifiye edilmiş sepiyolit ile arsenik adsorpsiyonu için Şekil 6'da gösterilen sonuçlar kaydırılmış birinci merteye, kaydırılmış ikinci merteye ve partikül içi difüzyon modellerine uygulanmış ve sonuçlar Tablo 5'de özetlenmiştir. Tablo 5'de gösterilen parametreler ve korelasyon katsayıları dikkate alındığında, kaydırılmış ikinci merteye model diğer iki modelden yüksek korelasyon katsayısına sahip olup, deneysel sonuçları çok daha iyi temsil etmektedir. Bu bulgu arseniğin adsorbent gözeneklerinde adsorplandığını ve adsorpsiyon hızının, adsorbent aktif merkezlerinin karesi ile orantılı olduğunu göstermektedir[46]–[48].

SP ile As(III & V)'in adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi çalışılmış ve termodinamik parametreler denklem (2.7) ve (2.8) temel alınarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6'da gösterilmiştir. Gibbs serbest entalpi değişimi arseniğin her iki değerliği için negatif olup, adsorbentler yüzeyinde arseniğin adsorpsiyonu termodinamik olarak mümkündür (Tablo 6). SP için ΔG⁰ değerleri artan sıcaklıkla yaklaşık sabittir. As(III) için ΔH⁰ pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu diğer yandan As(V)'in adsorpsiyonu için ΔH⁰ negatif değeri adsorpsiyonun ekzotermik doğasını göstermektedir. As (III& V) için ΔS⁰'in pozitif değerleri As iyonlarının artan başlangıç derişimleri ile azalıyor ve bu sıvı-katı ara yüzeyinde artan düzenliliği desteklemektedir.

Mangan adsorpsiyonu

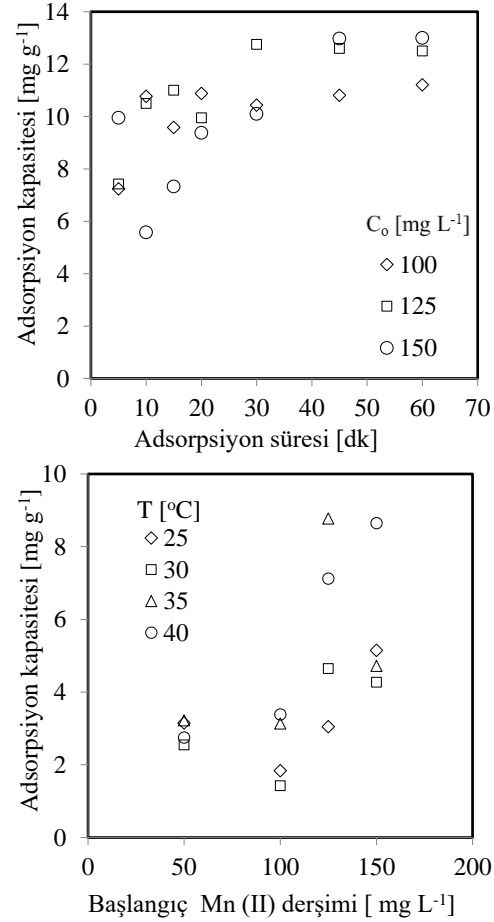
Mn(II)'nin adsorpsiyonu sadece SP yüzeyinde çalışılmış ve adsorpsiyon süresi ve sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 7'de gösterilmiştir. SP ile Mn(II)'nin dengeye ulaşma süresi 40 dk olup, SP'in kapasitesi artan sıcaklıkla artmakta olup, bu adsorpsiyonun endotermik doğasını göstermektedir. Ayrıca, Tablo 5'de ΔH⁰'in pozitif değeri bunu desteklemektedir. ΔS⁰'in pozitif değeri Mn(II) iyonlarının artan başlangıç derişimi ile artmakta olup, bu katı- sıvı ara yüzeyindeki düzensizliği göstermektedir.

Arsenik sonuçlarına benzer olarak, doğal ve modifiye edilmiş sepiyolit ile mangan adsorpsiyonu için Şekil 7'de gösterilen sonuçlar ile yapılan hesaplamalar, korelasyon katsayıları dikkate alındığında, kaydırılmış ikinci merteye



Şekil 6. As(III) ve As(V) için doğal ve modifiye edilmiş sepiyolit kapasitesi ile adsorpsiyon süresinin değişimi ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{adsorbent}}=0.02\text{ g}$ ve $V_{\text{çözelti}}=20\text{ cm}^3$, karıştırma hızı: 200 rpm).

model ile verilerin çok daha iyi uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 7. Mn(II) adsorpsiyonu için doğal sepiyolit adsorpsiyon süresinin ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak adsorpsiyon kapasitesi ($m_{\text{adsorbent}}=0.02\text{ g}$ ve $V_{\text{çözelti}}=20\text{ cm}^3$, karıştırma hızı: 200 rpm).

Literatür ile sonuçların karşılaştırılması

Sulu çözeltilerden arsenik türlerini uzaklaştırılmasında doğal sepiyolit düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu Tablo 4'de gösterilen ve literatürde rapor edilmiş sonuçlar [23], [24], [52], [54] ile gösterilmiştir. Doğal sepiyolit As(V) adsorpsiyon kapasitesi, sepiyolit kaynağına ve çözeltinin başlangıç pH'na bağlı olarak 0.005- 10.5 mg g^{-1} aralığında değişmektedir. Diğer yandan, NaOH, Fe (III) oksihidroksit [24], [52], [53], [55] ve 2-aminometilpridin (AMP)[23] ile modifikasyonlar, sepiyolit adsorpsiyon kapasitesini önemli miktarda artırabilmektedir. Literatürde rapor edilmiş sonuçlar, sepiyolit çoğunlukla Fe (III) oksihidroksit ile modifiye edildiğinde ve başlangıç pH'ın değerine bağlı olarak sepiyolit As(V) adsorpsiyon kapasitesinin 50.0 mg g^{-1} 'a kadar arttığı rapor edilmiştir [24], [52], [55]. Bu çalışmada, NaOH ile modifiye edilmiş sepiyolit ilk olarak As(III&V)'in ayırımında çalışılmış ve modifikasyon her iki arsenik değerliği için sepiyolit adsorpsiyon kapasitesini 4 kata kadar artırmıştır. Benzer

Tablo 4. As (III & V) ve Mn(II)'in adsorpsiyon izoterm sabitleri ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$, adsorpsiyon süresi: 8 saat, $m_{\text{adsorbent}}=0.02 \text{ g}$ ve $V_{\text{çözelti}}= 20 \text{ cm}^3$, karıştırma hızı: 200 rpm).

Örnek	Langmuir izoterm		R^2	Freundlich izoterm		R^2	Kaynak
	Q_m (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})		k_F (L g^{-1}) ⁿ (mg.L^{-1})	1/n		
	Mn(II)						
SP	5.2	0.02	0.97	0.04	13.87	0.98	Bu çalışma
SP	0.2	1.56	0.94	0.38	11.5	0.94	[19]
DZ	7.6	0.154	0.97	2.0	0.33	0.98	[25]
Na-DZ	232.6	0.151	0.84	112.2	0.13	0.85	[25]
DZ	7.1	0.08	0.99	0.02	0.92	0.84	[49]
Brezilya DZ	109.9	0.0014	0.95	-	-	-	[39]
Na-Klinoptilolit	10.0	0.0182	0.98	-	-	-	[50]
DZ(1.5)	66.1	0.01	0.94	2.9	0.58	0.99	[51]
	As(V)						
SP	10.52	0.003	0.95	0.036	1.06	0.93	Bu çalışma
Na-SP	38.46	0.44	0.87	26.84	0.07	0.94	Bu çalışma
Fe-SP	0.51	15	0.99	0.0079	1.58	0.72	[52]
SP-DW	4.95	-	0.86	3.33	0.24	0.80	[24]
SP-GW	4.20	-	0.98	2.48	0.40	0.92	[24]
	As(III)						
SP	14.85	0.018	0.96	0.14	1.21	0.94	Bu çalışma
Na-SP	45.4	0.13	0.89	18.17	0.18	0.63	Bu çalışma
Fe-SP	0.48	51	0.99	2.08	1.33	0.92	[52]
SP-DW	10.9	-	0.95	5.91	0.36	0.94	[24]
SP-GW	7.04	-	0.98	2.48	0.40	0.92	[24]
Fe-SP	-	-	-	0.46	0.85	0.92	[53]

Kısaltmalar: DZ: Doğal zeolit; DW: Deiyonize su; GW: Yeraltı suyu

Tablo 5. Doğal ve modifiye edilmiş sepiyolit örneklerinin kinetik sonuçları ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$, adsorpsiyon süresi: 8 saat, $m_{\text{adsorbent}}=0.1 \text{ g}$, $V_{\text{çözelti}}= 100 \text{ cm}^3$, karıştırma hızı: 1500 rpm).

$C_0(\text{mg L}^{-1})$	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	Kaydırılmış birinci mertebe			Kaydırılmış ikinci mertebe			Partikül içi difüzyon			
		k_1	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	R^2	k_2	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	R^2	k_d	C	R^2	
		SP-As(III)									
50	12.37	0.01	2.80	0.73	5.21×10^{-5}	60.71	0.95	0.56	18.0	0.78	
		Na-SP As(III)									
50	39.52	0.03	4.83	0.95	0.0018	36.49	0.96	5.88	5.8	0.98	
		SP-As(V)									
50	47.33	0.03	4.35	0.98	0.002	46.08	0.98	2.59	22.1	0.80	
		Na-SP-As(V)									
50	33.36	0.01	3.66	0.74	0.005	23.47	0.99	0.91	12.1	0.80	
		SP-Mn(II)									
50	11.2	0.002	1.80	0.98	0.05	9.22	0.99	0.58	7.4	0.44	

Tablo 6. Doğal ve NaOH ile muamele edilmiş sepiyolit ile Mn (II) ve As (III& V) için termodinamik veriler.

Örnek	T (K)	ΔG° (kJmol ⁻¹)	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
SP	Mn (II)				
	50 mg L ⁻¹	298 -14.8 303 - 308 -15.6 313 -15.3	-6.67	28.3	0.41
	100 mg L ⁻¹	298 - 303 -11.8 308 -14.2 313 -14.6	74.7	286.5	0.82
	125 mg L ⁻¹	298 -13.6 303 -15.2 308 - 313 -17.0	51.9	220.7	0.97
	150 mg L ⁻¹	298 - 303 -13.8 308 -14.4 313 -16.5	6.60	262.8	0.84
SP	As(V)				
	50 mg L ⁻¹	298 -22.8 303 -18.0 308 -17.9 313 -19.1	-70.3	497.4	0.80
	75 mg L ⁻¹	298 -16.2 303 -15.2 308 -15.2 313 -14.2	-52.7	122.6	0.93
	100 mg L ⁻¹	298 -15.8 303 - 308 -15.7 313 -14.2	-40.7	83.2	0.78
SP	As(III)				
	50 mg L ⁻¹	298 -12.9 303 - 308 -20.8 313 -19.5	112.7	472.0	0.72
	75 mg L ⁻¹	298 - 303 -11.7 308 -12.2 313 -14.6	77.3	294.0	0.99
	100 mg L ⁻¹	298 - 303 -12.2 308 -13.8 313 -15.4	82.4	312.3	0.99

olarak, Tian vd. [55], sepiyolitın manyetik demir oksit partikülleri ile modifiye ettiklerinde, maksimum As(III) adsorpsiyon kapasitesini 50.35 mg g⁻¹'a kadar artırmışlardır. Gupta vd. [56] aglomere olmuş nano yapılı sentetik Fe(III)-Zr(V) bimetalik adsorbent ile 9.3 mg g⁻¹ maksimum As(V) adsorpsiyon kapasitesini rapor etmişlerdir. Hlavay ve Polyak

[57], [58] demir alümina adsorbenti ile adsorpsiyonun işletme koşullarına bağlı olarak (pH ve adsorbent miktarı) As(III) için 7.65 mg g⁻¹ ve As(V) için 36.6 mg g⁻¹ maksimum adsorpsiyon kapasitesini rapor etmişlerdir. Ren vd. [59] Fe-Zr bimetalik adsorbenti ile maksimum As(III) adsorpsiyon kapasitesini 120 mg g⁻¹ ve As(V) adsorpsiyon

46.0 mg g⁻¹ (pH=7) olarak rapor etmişlerdir. Zhang vd. [60] ise Fe- Mn bimetallik adsorbent ile As(III) ve As(V) için adsorpsiyon kapasitesini sırayla 69.7 ve 132.7 mg g⁻¹ rapor etmiştir. Na içeren sepiyolit örnekleri ise, arsenik türlerini uzaklaştırmada demir ile modifiye edilmiş sepiyolitlere ve bimetallik adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesine yakın sonuçlar verebilmektedir.

Mn(II)'nin sulu çözeltilerden sepiyolit ile ayrımının literatür ile karşılaştırılması Tablo 4'de listelenmiştir. Tablodaki verilere göre SP'in adsorpsiyon kapasitesinin Kocaoba [19]'nın bulgularından yüksek ve doğal zeolitler ile [25], [39], [50], [51] karşılaştırılabilir olduğunu göstermektedir. Doğal sepiyolit örnekleri arasındaki farklılık sepiyolitin bileşim ve kaynağının bir sonucudur.

4. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Sulu çözeltilerden arsenik türlerinin ve manganın adsorpsiyon prosesi ile uzaklaştırılması için doğal sepiyolit ve NaOH ile muamele edilmiş sepiyolit örnekleri karakterize edilmiştir. Doğal sepiyolit 187.8 m² g⁻¹ yüzey alanına sahip olup, sepiyolit mineral faz bileşime sahiptir. NaOH ile muamele sonrası, sepiyolitin ortalama gözenek çapı silisyumun ve magnezyumun çözünmesi sonucu büyümekte, yapıda sodyum magnezyum silikat fazları oluşmakta ve silisyum türlerinde aglomerasyon oluşması nedeniyle, yüzey alanı 7 m² g⁻¹'e azalmıştır. Ayrıca, NH₃.TPD ile sepiyolitin yüzey asitliği incelenmesi, NaOH ile muamele ile zayıf ve orta güçlü Lewis/ Bronsted asit merkezlerinde azalma ve güçlü asit merkezlerinde ise artış belirlenmiş olup, bu yapıda oluşmuş sodyum magnezyum silikat türlerinin oluşumu ve OH⁻ gruplarının uzaklaşması ile ilişkili olabilmektedir. NaOH ile sepiyolitin muamelesi her iki arsenik türünün adsorpsiyon kapasitesini önemli miktarda artırmıştır. Sepiyolitin alkali muamele ile artan adsorpsiyon kapasitesi, yapıda oluşmuş olan sodyum magnezyum silikatın sonucu, Na-sepiyolitin iyon değişim kapasitesinin artmasının bir sonucu olabilmektedir. Kaydırılmış ikinci mertebeden kinetik model doğal ve alkali ile muamele edilmiş sepiyolitler ile arsenik ve mangan giderimi için yüksek korelasyon katsayısına sahiptir.

KAYNAKÇA

- [1] M. Bissen and F. H. Frimmel, "Arsenic - A review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility," *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, vol. 31, no. 1, pp. 9–18, 2003.
- [2] N. E. Korte and Q. Fernando, "A review of arsenic (III) in groundwater," *Crit. Rev. Environ. Control*, vol. 21, no. 1, pp. 1–39, 1991.
- [3] P. Mondal, C. B. Majumder, and B. Mohanty, "Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments," *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 1, pp. 464–479, 2006.
- [4] H. Bessbousse, T. Rhlalou, J. F. Verchère, and L. Lebrun, "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane

containing poly(ethyleneimine) in a poly(vinyl alcohol) matrix," *J. Memb. Sci.*, vol. 307, no. 2, pp. 249–259, 2008.

- [5] M. J. González-Muñoz, M. A. Rodríguez, S. Luque, and J. R. Álvarez, "Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration," *Desalination*, vol. 200, no. 1–3, pp. 742–744, 2006.
- [6] C. G. Passos, F. S. Ribaski, N. M. Simon, A. A. dos Santos, J. C. P. Vaghetti, E. V. Benvenutti, and É. C. Lima, "Use of statistical design of experiments to evaluate the sorption capacity of 7-amine-4-azaheptylsilica and 10-amine-4-azadecylsilica for Cu(II), Pb(II), and Fe(III) adsorption," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 302, no. 2, pp. 396–407, 2006.
- [7] O. S. Amuda, A. A. Giwa, and I. A. Bello, "Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon," *Biochem. Eng. J.*, vol. 36, no. 2, pp. 174–181, 2007.
- [8] R. Kiefer, A. I. Kalinitchev, and W. H. Höll, "Column performance of ion exchange resins with aminophosphonate functional groups for elimination of heavy metals," *React. Funct. Polym.*, vol. 67, no. 12 SPEC. ISS., pp. 1421–1432, 2007.
- [9] S. Babel, "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 97, no. 1–3, pp. 219–243, 2003.
- [10] A. Alvarez, "Sepiolite: Properties and Uses," *Dev. Sedimentol.*, vol. 37, no. C, pp. 253–287, 1984.
- [11] K. Brauner and A. Preisinger, "Struktur und Entstehung des Sepioliths," *Tschermaks Mineral. und Petrogr. Mitteilungen*, vol. 6, no. 1–2, pp. 120–140, 1956.
- [12] R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, vol. 135. 1962.
- [13] A. R. Türker, H. Bağ, and B. Erdoğan, "Determination of iron and lead by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with sepiolite," *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 357, no. 3, pp. 351–353, 1997.
- [14] E. Álvarez-Ayuso and A. García-Sánchez, "Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc," *Sci. Total Environ.*, vol. 305, no. 1–3, pp. 1–12, 2003.
- [15] N. Bektas, B. A. Agim, and S. Kara, "Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite," *J. Hazard. Mater.*, vol. 112, no. 1–2, pp. 115–122, 2004.
- [16] M. F. Brigatti, L. Medici, and L. Poppi, "Sepiolite and industrial waste-water purification: Removal of Zn²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solutions," *Appl. Clay Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 43–54, 1996.
- [17] M. F. Brigatti, C. Lugli, and L. Poppi, "Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite," in *Applied Clay Science*, 2000, vol. 16, no. 1–2, pp. 45–57.
- [18] M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah, and M. S. Celik, "Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite," *Water Res.*, vol. 37, no. 1, pp. 224–232, 2003.
- [19] S. Kocaoba, "Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite," *Desalination*, vol. 244, no. 1–3, pp. 24–30, 2009.

- [20] S. Lazarević, I. Janković-Častvan, D. Jovanović, S. Milonjić, D. Janačković, and R. Petrović, "Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites," *Appl. Clay Sci.*, vol. 37, no. 1–2, pp. 47–57, 2007.
- [21] V. Marjanović, S. Lazarević, I. Janković-Častvan, B. Potkonjak, D. Janačković, and R. Petrović, "Chromium (VI) removal from aqueous solutions using mercaptosilane functionalized sepiolites," *Chem. Eng. J.*, vol. 166, no. 1, pp. 198–206, 2011.
- [22] L. I. Vico, "Acid-base behaviour and Cu²⁺ and Zn²⁺ complexation properties of the sepiolite/water interface," *Chem. Geol.*, vol. 198, no. 3–4, pp. 213–222, 2003.
- [23] D. L. Guerra, A. C. Batista, P. C. Corrêa da costa, R. R. Viana, and C. Airoidi, "Adsorption of arsenic ions on Brazilian sepiolite: Effect of contact time, pH, concentration, and calorimetric investigation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 346, no. 1, pp. 178–187, 2010.
- [24] N. Ilic, S. Lazarevic, V. Rajakovic-Ognjanovic, L. Rajakovic, D. Janackovic, and R. Petrovic, "The sorption of inorganic arsenic on modified sepiolite: Effect of hydrated iron(III)-oxide," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 79, no. 7, pp. 815–828, 2014.
- [25] A. Ates, "Role of modification of natural zeolite in removal of manganese from aqueous solutions," *Powder Technol.*, vol. 264, pp. 86–95, 2014.
- [26] X. jiang Hu, J. song Wang, Y. guo Liu, X. Li, G. ming Zeng, Z. lei Bao, X. xia Zeng, A. wei Chen, and F. Long, "Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics," *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 1, pp. 306–314, 2011.
- [27] Y. S. Ho and G. McKay, "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat," *Water Res.*, vol. 34, no. 3, pp. 735–742, 2000.
- [28] M. Ghasemi, M. Zeinaly Khosroshahy, A. Bavand Abbasadi, N. Ghasemi, H. Javadian, and M. Fattahi, "Microwave-assisted functionalization of Rosa Canina-L fruits activated carbon with tetraethylenepentamine and its adsorption behavior toward Ni(II) in aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies," *Powder Technol.*, vol. 274, pp. 362–371, 2015.
- [29] E. Malkoc and Y. Nuhoglu, "Potential of tea factory waste for chromium(VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 54, no. 3, pp. 291–298, 2007.
- [30] S. Chen, Q. Yue, B. Gao, Q. Li, and X. Xu, "Removal of Cr(VI) from aqueous solution using modified corn stalks: Characteristic, equilibrium, kinetic and thermodynamic study," *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 2, pp. 909–917, 2011.
- [31] G. W. Brindley, "Identification of Clay Minerals by X-ray Diffraction Analysis," *Clays Clay Miner.*, vol. 1, no. 1, pp. 119–129, 1952.
- [32] Y. Li, S. Liu, Z. Zhang, S. Xie, X. Zhu, and L. Xu, "Aromatization and isomerization of 1-hexene over alkali-treated HZSM-5 zeolites: Improved reaction stability," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 338, no. 1–2, pp. 100–113, 2008.
- [33] I. Melián-Cabrera, S. Espinosa, C. Mentrui, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, "Alkaline leaching for synthesis of improved Fe-ZSM5 catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 7, no. 2, pp. 100–103, 2006.
- [34] I. Melián-Cabrera, S. Espinosa, J. C. Groen, B. V. D. Linden, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, "Utilizing full-exchange capacity of zeolites by alkaline leaching: Preparation of Fe-ZSM5 and application in N₂O decomposition," *J. Catal.*, vol. 238, no. 2, pp. 250–259, 2006.
- [35] J. Jänchen, R. V. Morris, D. L. Bish, M. Janssen, and U. Hellwig, "The H₂O and CO₂ adsorption properties of phyllosilicate-poor palagonitic dust and smectites under martian environmental conditions," *Icarus*, vol. 200, no. 2, pp. 463–467, 2009.
- [36] F. R. Cunnings, "An infrared study of hydroxyl groups on sepiolite," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 72, no. 3, pp. 1072–1074, 1968.
- [37] C. Serna, J. L. Ahlrichs, and J. M. Serratos, "Folding in sepiolite crystals," *Clays Clay Miner.*, vol. 23, no. 6, pp. 452–457, 1975.
- [38] Y. T. Kim, K. D. Jung, and E. D. Park, "Gas-phase dehydration of glycerol over silica-alumina catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 107, no. 1–2, pp. 177–187, 2011.
- [39] G. L. Woolery, G. H. Kuehl, H. C. Timken, A. W. Chester, and J. C. Vartuli, "On the nature of framework Brønsted and Lewis acid sites in ZSM-5," *Zeolites*, vol. 19, no. 4, pp. 288–296, 1997.
- [40] G. Zhang, J. Qu, H. Liu, R. Liu, and R. Wu, "Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal," *Water Res.*, vol. 41, no. 9, pp. 1921–1928, 2007.
- [41] A. Günay, E. Arslankaya, and I. Tosun, "Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics," *J. Hazard. Mater.*, vol. 146, no. 1–2, pp. 362–371, 2007.
- [42] A. Cincotti, N. Lai, R. Orrù, and G. Cao, "Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: Experimental and modeling," *Chem. Eng. J.*, vol. 84, no. 3, pp. 275–282, 2001.
- [43] A. H. Englert and J. Rubio, "Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 75, no. 1–2, pp. 21–29, 2005.
- [44] L. L??, L. Chen, W. Shao, and F. Luo, "Equilibrium and kinetic modeling of Pb(II) biosorption by a chemically modified orange peel containing Cyanex 272," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 10, pp. 4147–4153, 2010.
- [45] Y. Tao, H. Kanoh, and K. Kaneko, "Developments and structures of mesopores in alkaline-treated ZSM-5 zeolites," *Adsorption*, vol. 12, no. 5–6, pp. 309–316, 2006.
- [46] T. A. Khan, S. A. Chaudhry, and I. Ali, "Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution," *J. Mol. Liq.*, vol. 202, pp. 165–175, 2015.
- [47] V. O. Leone, M. C. Pereira, S. F. Aquino, L. C. A. Oliveira, S. Correa, T. C. Ramalho, L. V. A. Gurgel, and A. C. Silva, "Adsorption of diclofenac on a magnetic adsorbent based on maghemite: experimental and theoretical studies," *New J. Chem.*, vol. 42, no. 1, pp. 437–449, 2018.

- [48] Y. S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochem.*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, 1999.
- [49] Y. Tae, K. Jung, and E. Duck, "Microporous and Mesoporous Materials Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 131, no. 1–3, pp. 28–36, 2010.
- [50] D. Esquivel, A. J. Cruz-Cabeza, C. Jiménez-Sanchidrián, and F. J. Romero-Salguero, "Local environment and acidity in alkaline and alkaline-earth exchanged?? zeolite: Structural analysis and catalytic properties," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 142, no. 2–3, pp. 672–679, 2011.
- [51] A. Ates and G. Akg??l, "Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water," *Powder Technol.*, vol. 287, pp. 285–291, 2016.
- [52] N. Bektas, S. Aydin, and M. S. Oncel, "The Adsorption of Arsenic Ions Using Beidellite, Zeolite, and Sepiolite Clays: A Study of Kinetic, Equilibrium and Thermodynamics," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 6, pp. 1005–1016, 2011.
- [53] M. D. Öztel, F. Akbal, and L. Altaş, "Arsenite removal by adsorption onto iron oxide-coated pumice and sepiolite," *Environ. Earth Sci.*, vol. 73, no. 8, pp. 4461–4471, 2015.
- [54] S. A. Alex, C. Lomenech, C. Hurel, and N. Marmier, "Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite," *Int. J. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 3/4/5/6/7, p. 204, 2012.
- [55] N. Tian, X. Tian, L. Ma, C. Yang, Y. Wang, Z. Wang, and L. Zhang, "Well-dispersed magnetic iron oxide nanocrystals on sepiolite nanofibers for arsenic removal," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 32, pp. 25236–25243, 2015.
- [56] K. Gupta, T. Basu, and U. C. Ghosh, "Sorption characteristics of arsenic(V) for removal from water using agglomerated nanostructure iron(III)-zirconium(IV) bimetal mixed oxide," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, no. 8, pp. 2222–2228, 2009.
- [57] J. Hlavay and K. Polyák, "Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 284, no. 1, pp. 71–77, 2005.
- [58] J. Hlavay and K. Polyak, "Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 284, no. 1, pp. 71–77, 2005.
- [59] Z. Ren, G. Zhang, and J. Paul Chen, "Adsorptive removal of arsenic from water by an iron-zirconium binary oxide adsorbent," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 358, no. 1, pp. 230–237, 2011.
- [60] G. Zhang, J. Qu, H. Liu, R. Liu, and R. Wu, "Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal," *Water Res.*, vol. 41, no. 9, pp. 1921–1928, 2007.