

İçme sularından mangan ve arsenik ayrımı için doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin kullanımı

Ayten Ateş*¹ ve İnci Özkan¹

*¹Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü 58140 Sivas, Türkiye

Abstract

The natural zeolite (NZ) was obtained from Sivas-Yavru of Turkey and modified by ion-exchange (NH_4NO_3), alkali treatment (NaOH) and addition of aluminum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). The natural and modified samples were characterized by XRF, XRD, N_2 sorption, particle size distribution and SEM. All modifications, ion exchange, alkali treatment, aluminum introduction, increased two times the manganese adsorption capacity of natural zeolites. The Freundlich isotherm model was best fitted to the isotherm data obtained from Mn(II) due to a heterogeneous surface existence. The Langmuir isotherm was best fitted to the isotherm data obtained from As(V) sorption due to a homogenous surface existence. The differences between the isotherms of Mn(II) and As (V) may be a result of different sorption sites responsible for the sorption of Mn(II) and As (V).

Key words: Natural zeolite; Manganese; Arsenic; Dealumination; Desilication

Özet

Doğal zeolit (NZ) Türkiye'nin Sivas-Yavru bölgesinden sağlanmış ve iyon değişimi (NH_4NO_3), alkali (NaOH) ile muamele ve alüminyumun ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ilavesi ile modifiye edilmiştir. Doğal ve modifiye edilmiş örnekler XRF, XRD, N_2 sorpsiyonu, partikül boyut dağılımı ve SEM ile karakterize edilmiştir. Tüm modifikasyonlar, iyon değişimi, alkali muamele ve alüminyum yüklemesi zeolitlerin mangan adsorpsiyon kapasitesini iki kat artırdı. Freundlich izoterm model heterojen yüzeyin varlığından dolayı Mn(II)'den sağlanmış izoterm verileriyle iyi uyum sağladı. Langmuir izoterm homojen yüzeylerden dolayı As (V)'den sağlanmış verilerle yüksek uyum sağladı. Mn(II) ve As (V) izotermi arasındaki farklılık Mn(II) ve As (V) 'in sorpsiyonu için gerekli sorpsiyon merkezlerinin farklı olmasının bir sonucu olabilir.

Anahtar kelimeler: Doğal zeolit; Mangan; Arsenik; Dealüminasyon; Desilikasyon

1. Giriş

Zeolitler alkali ve toprak alkali kasyonlarla (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ya da Mg^{2+}) değişebilen kristal formuna sahip, hidratlanmış alüminosilikatlar olarak tanımlanabilir [1-3]. Metal giderimi ve

*Corresponding author: Adres: Muhendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Cumhuriyet Üniversitesi 58140, Sivas TURKEY. E-mail adres: ates@cumhuriyet.edu.tr, Phone: +903462191010/2248 Fax: +903462191165

kirlilik kontrolü gibi alanlarda düşük maliyetli ve iyon değiştirici özelliğe sahip bu zeolitler büyük ilgi çekmektedir. Bu malzemelerin adsorpsiyon özelliklerini iyileştirmek, mekanik ve kimyasal direncini artırmak için çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemler uygulanmaktadır. Bunlardan amonyum ve asit ile muamele, buharla ve yüksek sıcaklıkta muamele gibi işlemler Sivas-Yavu ve Manisa-Demirci zeolitlerine bizim önceki çalışmamızda uygulanmıştır [4].

Zeolitlerin katyon değişim kapasitesi Si/Al oranının da bir fonksiyonudur. Bu kapasite değişim için birim kütle ya da hacim başına katyonların sayısı olarak ifade edilir. Ayrıca zeolitte bulunan katyonların pozisyonundan dolayı etkin gözenek çapı katyonun tipine göre değişebilir. Potasyum (K^+) katyonu bulunduğunda, gözeneğin etkin çapı yaklaşık 3 Å olur ve zeolit 3A olarak adlandırılır. Katyon sodyum (Na^+) ise açıklık 4 Å olur ve zeolit 4A olarak adlandırılır. Zeolitteki yükler kalsiyum (Ca^{2+}) ile dengelenmiş ise, çap 5 Å olur ve zeolit 5A olarak adlandırılır. Bu malzemelerin her biri endüstriyel uygulamalarda suyun yumuşatılmasında iyon değiştirici ve adsorbent olarak kullanılmaktadır.

Zeolitlerin kristal büyüklüğünün 200 nm'den küçük değerlere kadar azaltılması yüksek dış yüzey alanına ve indirgenmiş difüzyon yol uzunluğuna neden olmaktadır. Bu özellikler zeolitlere çeşitli moleküllere karşı etkin adsorpsiyon davranışı sağlamaktadır [5, 6]. Bu nedenle, nanozeolitlerin sentezi geniş bir şekilde çalışılmaktadır. Ortak yaklaşım, sulu fazda gerçekleştirilen zeolit sentezinin modifiye edilmesidir. Jel bileşimi, ortam sıcaklığı, kristalizasyon zamanı ve yaşlanma zamanı gibi parametrelerin ayarlanmasıyla nanozeolit sentezlenebilir [5].

Bu çalışmada doğal zeolitlerin NaOH ile muamelesi ile zeolit 4A ve klinoptilolit yönünden zengin doğal zeolitler ve bir alüminyum kaynağı, $Al_2(SO_4)_3$ ve NaOAl, kullanılarak nanozeolit A sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenmiş zeolitlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri farklı karakterizasyon teknikleriyle (XRD, XRF, N_2 sorpsiyonu, partikül boyut dağılımı ve SEM) incelenmiştir.

1. Malzeme ve Yöntem

1.1. Kullanılan Malzemeler

As(V) ve Mn(II) metallerinin adsorpsiyonu Sivas-Yavu yöresinden elde edilmiş mordenit-klinoptilolitçe zengin doğal zeolit yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Zeolitler kullanılmadan önce yıkanmış ve 120 °C'de kurutulmuştur. Zeolitlerin bir bölümü 0.5 M NH_4NO_3 çözeltisinde 80 °C'de iyon değiştirilerek NH_4 -zeolitler (NH_4 -NZ) sentezlenmiştir. Doğal zeolitlerin bir bölümü 2.5 M NaOH ile muamele edilerek Zeolit 4A (Na-NZ) sentezlenmiştir. Sodyum değiştirilmiş zeolitler Kamalivd'nin [7] rapor ettiği yöntemle göre sentezlenmiştir.

1.2. Adsorbentlerin Karakterizasyonu

Doğal ve modifiye edilmiş örneklerin bileşimi XRF, yüzey alanı ve gözenek dağılımı yüksek çözünürlüklü yüzey alanı ölçüm cihazında belirlenmiştir. Örneklerin kristal yapısı ve modifikasyonla kristal yapısındaki değişimler XRD, morfolojik ve yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Hazırlanmış örneklerin partikül boyutu, partikül boyut dağılımı cihazı ile analizlenmiştir.

1.3. Adsorpsiyon çalışmaları

Manganın adsorpsiyon deneyleri kesikli bir sistemde her bir ağır metalin 5-200 mg L⁻¹ değişimlerinde, çözelti pH'da 100 mL mangansulu çözelti ve 0.1 g adsorbent ile 200 rpm karıştırma hızında ısıtılmalı manyetik karıştırıcı kullanarak gerçekleştirilmiştir. Sulu çözeltilerin hazırlanmasında; 20 °C oda sıcaklığında pH= 7.7, toplam çözünmüş katı (TDS) değeri 0.749 g/L ve iletkenliği 1.84 µs/cm olan saf su kullanılmıştır. Deneylerden önce metallerin katı yüzeyinde dengeye ulaşma zamanı belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra çözelti ve adsorbent Universal 16A marka santrifüj kullanılarak, 5 dk santrifüjlenerek ayrılmıştır ve ayrılan sıvı kısım deney tüplerine alınmıştır. Karşılaştırma için adsorbentsiz kör örnek her deneyde hazırlanmış ve adsorpsiyon öncesi ve sonrasında atomik adsorpsiyon cihazında analizlenmiştir.

Mangan adsorpsiyonuna benzer olarak, As(V)'in 25- 100 mg/L değişen derişimlerinde çözeltileri hazırlanmış ve değişen pH (1- 9)'da ve 200 rpm karıştırma hızında ısıtılmalı manyetik karıştırıcı kullanarak, 10 mL As(V)'in sulu çözeltisi ve 0.01 g adsorbent ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon testlerinden sonra, adsorbent çözeltiden 4000 rpm'de 5 dk santrifüjlenerek ayrılmış ve çözeltiler ve adsorbentsiz kör örnekler Atomik adsorpsiyon cihazında analizlenmiştir. Optimum pH değerleri belirlendikten sonra, farklı sürelerde optimum pH'da çözeltiler ile adsorbentler karıştırılmış ve her bir adsorbent için denge süresi belirlenmiştir. Optimum pH ve denge süresinde farklı sıcaklıklarda (20- 40 °C) adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon kinetik ve termodinamik sabitleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinden önce ve sonra metal içeren sulu çözeltilerdeki arsenik ve mangan derişimleri atomik adsorpsiyon cihazında analizlenmiştir.

1. Sonuçlar ve Tartışmalar

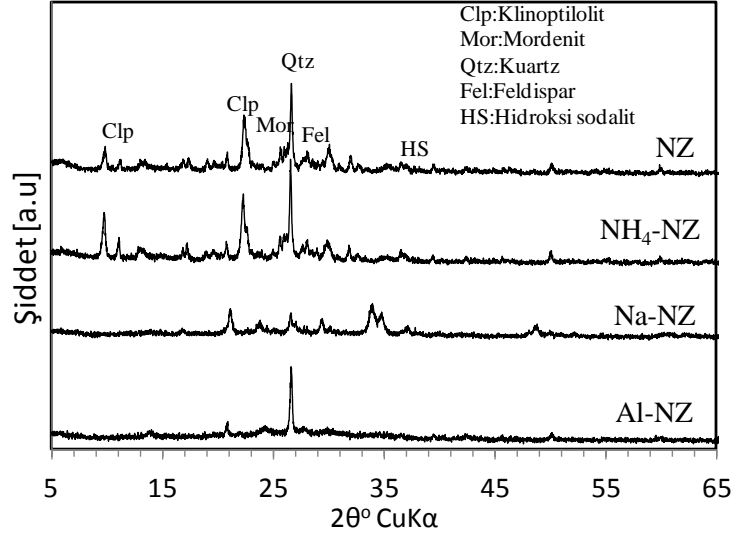
3.1. Örneklerin XRD Çalışması

Çalışılan zeolit üzerinde yapılan önceki çalışmalara [4, 8, 9] göre, doğal zeolit (NZ) klinoptilolit ((Na, K, Ca)₂₋₃Al₃(Al, Si)₂Si₁₃O₃₆·12(H₂O)) ve mordenit ((Ca, Na₂, K₂)Al₂Si₁₀O₂₄·7H₂O) başta olmak üzere kuartz (SiO₂) ve feldispar (KAlSi₃O₈ – NaAlSi₃O₈ – CaAl₂Si₂O₈) içermektedir.

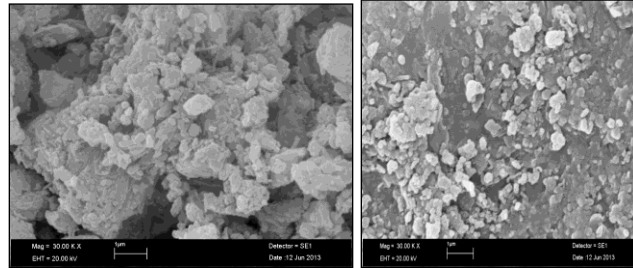
Bu çalışmada, doğal zeolitler ile NH₄NO₃, NaOH ve alüminyum yüklemesiyle modifiye edilmiş zeolitlerin karşılaştırılması yapılmış ve sonuçlar Şekil 1.'de gösterilmiştir. Doğal zeolit NH₄NO₃ ile muameleden sonra pik şiddetleri çok değişmemiştir. Bu durumun aksine, NaOH ile muameleden sonra ve alüminyum yüklemesiyle mordenit ve feldispar fazları yok olmuş ve klinoptilolit fazının pik şiddeti ve kuartzın pik şiddetli önemli derecelerde azalmıştır. Bu durum zeolit kafes yapısı çöküşünün varlığını göstermektedir. NaOH ile muameleden sonra, 2θ=35° de hidroksisodalit piki gözlenmiş ve bu oluşum Kang ve arkadaşları [10] tarafından da rapor edilmiştir. Zeolite alüminyum yüklemesinden sonra, alüminyumun zeolit yüzeyini kaplaması nedeniyle çoğu pik kaybolmuştur.

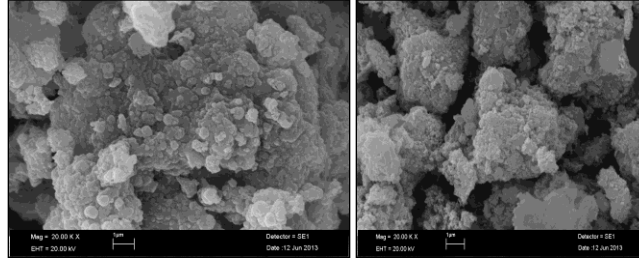
3.2. SEM Görüntüleri ve Partikül Boyutu Dağılımı

Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin SEM görüntüleri ve partikül boyutu dağılımları Şekil 2’de ve Şekil 3’de sırasıyla gösterilmiştir. Doğal zeolitlerin partikül boyutu dağılımı 1 µm-100 µm aralığında, 98.1µm’de bir maksimum içerecek şekilde değişmektedir. Zeolitlerin modifikasyonundan sonra, partikül boyutu dağılımı düşük değerlere kaymıştır: NH₄-NZ için 27.4µm, Na-NZ için 60 µm ve Al-NZ için 40 µm’dir. Bunları Şekil 2’deki SEM görüntüleri de desteklemektedir.

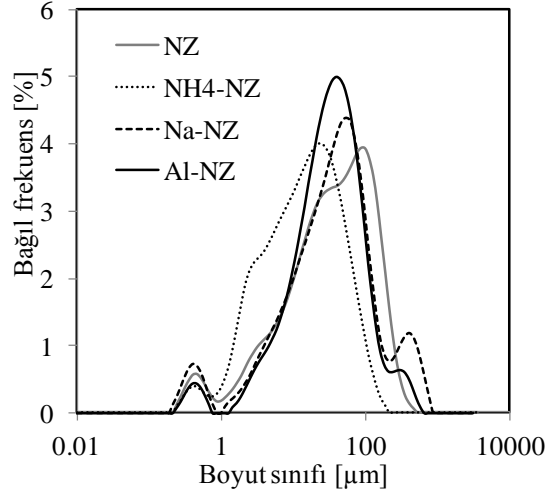


NH₄NO₃ ile muamele sadece NZ partikül boyutunu azaltırken, NaOH ile muamele hem zeolit partikül boyutunu azalmasına neden olmuş, hem de çeşitli kaynaklarda [11, 12] rapor edildiği gibi, kristal deaglomerasyonuna yol açmıştır. NaOH ile muameleden sonra, partiküller erimiş gibi görüldüğü ve çok düzensiz bir hal aldığı gözlemlenmiştir. XRD sonuçları temel alındığında, bu muamelenin güçlü bir desilikasyona neden olması ile açıklanabilir [13]. Alüminyum yüklemesinden sonra, zeolitlerin partikül boyutu düşmüştür.





Şekil 2. Doğal ve modifiye edilmiş örneklerin SEM görüntüleri



Şekil 3. Doğal ve modifiye zeolitlerin partikül boyutu dağılımı

3.3. X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) analizleri

Doğal ve modifiye zeolitlerin XRF analizleri, Tablo 1’de listelenmiştir. Zeolitlerin NH_4^+ ile iyon değişimi Sr^{+2} and Ca^{+2} nin etkili bir şekilde ayırma, Mg^{+2} , K^+ , Ba^{+2} ve Ti^{+4} kısmi olarak yapıdan uzaklaşmasına yol açmıştır. Fe^{+3} , Mg^{+2} ve K^+ gibi katyonlar klinoptilolite güçlü bir şekilde bağlıdır. Zeolit NaOH ile muamelesi zeolitleride güçlü bir dealüminasyona ve desilikasyona neden olmasına rağmen, zeolit yapısındaki hemen hemen tüm katyonların içeriğinde bir değişime gözlenmemiştir. NaOH ile muamele ile Sr^{+2} ningiderimi belirgindir. Zeolitlerde Ca^{+2} , dolomit, feldispar ve mordenit ile birlikte klinoptilolitin varlığından kaynaklanmaktadır. Na^+ , Ca^{+2} ve K^+ iyonlarının aksine, kısmi olarak NH_4^+ ile değişimde bulunabilirler. Ayrıca, bu katyonların, sodyum hidroksit çözeltisi ile giderimleri düşüktür. Zeolitlerde Mg^{+2} ve Fe^{+3} gideriminin adiren görülmektedir. Daha öncede rapor edildiği gibi [4, 14], Fe^{+3} ayrımı kuvvetli bir şekilde Ca^{+2} nin ayırma bağıdır. Bu nedenle, Fe^{+3} giderimi serbest Ca^{+2} ve konsantre HCl çözeltileri ile gerçekleştirilebilir. Ek olarak Mg^{+2} değişimi düşüktür ve termal işlem ile tamamen engellenmektedir [4]. Tablo 1’de görüldüğü gibi yapıdaki Si ve Al’un bir bölümü NaOH ile muamele ile çözünmektedir. Bununla birlikte AlO_4 tetrahedronun negatif yüklü olması nedeniyle OH^- varlığında, Si-O-Si bağı Si-O-Al bağına kıyasla kolay parçalanmaktadır [15, 16]. Desilikasyon prosesi net bir şekilde NaOH çözeltisi konsantrasyonuna bağlıdır ve daha yüksek pH değerleri Si’ün zeolitlerden ekstraksiyonunu hızlandırmaktadır. Na-NZ içerisine alüminyum yüklemesinden sonra, zeolit alüminyum içeriği ve Mg^{+2} , Ca^{+2} ve Fe^{+3} katyonları artmıştır.

3.4. Örneklerin Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Dağılımı

Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin azot adsorpsiyonu ve desorpsiyon izotermeleri temel olarak hesaplanmış yüzey karakteristikleri Tablo 2’de gösterilmektedir. Tablo 2’de görüldüğü gibi NH_4^+ ile iyon değişiminden sonra, yüzey alanı, mikrogözenek hacmi ve toplam zeolit hacminde önemli bir artış gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, önceden rapor edilen sonuçlarla uyumludur [17]. Yüzey karakteristiklerindeki bu artış metal katyonlarının H^+ ve/veya bazı safsızlıkların yer değiştirmesi sebebiyle olabilir. NaOH ile muamele edilmiş örnekler düşük adsorpsiyon hacmi, düşük yüzey alanı ve yüksek ortalama gözenek çapı ile bir izoterm göstermektedir [14]. NaOH ile muamele edilmiş zeolitler demez gözenek oluşumu rapor edilmesine [18] rağmen, bu çalışmada mezo gözeneklerin oluşumu gözlemlenmemiştir.

Tablo 1. Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin bileşimi

Element	NZ wt. %	NH_4 -NZ wt. %	Na-NZ wt. %	Al-NZ wt. %
Al	15.4	17.0	11.6	19.5
Si	79.6	80.2	77.0	70.6
Mg	1.25	0.74	2.2	2.4
Ca	2.1	0.3	5.2	4.3
K	0.4	0.3	0.7	0.6
Fe	0.7	0.9	1.8	1.4
Sr	3.9	0.04	0.6	0.5
Ti	0.2	0.2	0.4	0.3
Ba	0.05	0.04	0.18	0.14
Ce	0.02	iz	iz	iz
Zr	0.01	0.01	0.04	0.04

Tablo 2. Doğal ve modifiye edilmiş örneklerin yüzey özellikleri

Örnek	SA^a (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_{MP}^b (cm^3/g)	D^c (Å)
NZ	62.4	1.4×10^{-1}	2.7×10^{-2}	94
NH_4 -NZ	83.2	2.23×10^{-5}	2.8×10^{-2}	107
Na-NZ	12.9	3.7×10^{-2}	5.1×10^{-3}	116
Al-NZ	37.4	2.2×10^{-1}	1.42×10^{-2}	241

^a Çok noktalı BET yöntemi kullanılarak hesaplanan yüzey alanı; ^b DR yöntemi kullanılarak hesaplanan yüzey alanı; ^c Ortalama gözenek çapı

3.5. Doğal ve Modifiye Edilmiş Zeolitler ile Mangan Adsorpsiyonu

Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin adsorpsiyon kapasitesi Tablo 3’de listelenmiştir. NaOH ile muamele edilmiş NZ, 100 mg/L’lik manganın tamamını adsorplamasına rağmen, NH_4^+ değişmiş NZ iki katını ve alüminyum yüklenmiş zeolitler ise manganın %35’ini adsorplamıştır. NZ ve Al-

NZ' nin adsorpsiyon sonuçlarına göre, adsorpsiyon kinetikleri bu örnekler üzerinde çalışılmıştır. NZ ve Al-NZ üzerinde Mn^{2+} 'nin denge süresi sırasıyla, 240 dk ve 720 dk olarak belirlenmiştir. Al-NZ üzerinde Mn^{2+} 'nin yavaş adsorpsiyon hızı alüminyum yüklemesi ile iyon değişim kapasitesinin artmasıyla artabilmektedir. Adsorpsiyon sonuçları temel alınarak, Langmuir ve Freundlich modelleri adsorpsiyon izotermine uygulanmış ve adsorpsiyon izoterminden elde edilen sonuçlar Tablo 3'de özetlenmiştir. Tabloda yüksek regresyon katsayısı gösteren Freundlich modelinin Langmuir modeline göre mangan gideriminde daha uygun olduğu görülmektedir. Langmuir modeli homojen bir yüzeyi olan bir adsorbentler için uygun iken, Freundlich modeli heterojen yüzeyli adsorbentler için daha uygunluk gösterme eğilimine sahiptir. Yukarıda açıklandığı gibi, NZ ve Al-NZ adsorbentleri farklı faz ve katyon içeriklerine sahip olduğundan dolayı farklı adsorpsiyon mekanizmalarına sahip olabilmektedirler.

Langmuir parametrelerinden hesaplanan Q_{max} denge ve Mn^{+2} için bağlanma afinitesini ifade eden b tek tabakalı doygunluğu ifade etmektedir. Yüksek b değeri yüksek afinitesini ifade ederken, NZ'nin Mn^{+2} iyonları için afinitesi Al-NZ'inkinden daha yüksektir. NZ ve Al-NZ için Freundlich izoterminden k_F sabiti sırasıyla 2.07 ve 6.77 $L g^{-1}$ dir. Dengede, $0 < 1/n < 1$ uygun bir adsorpsiyonu yansıtmaktadır [19]. $1/n$ değeri NZ için 0.33 ve güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahip Al-NZ için 0.24 tür.

Langmuir modelinden hesaplanan NZ ve Al-NZ için maksimum mangan adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 7.6 ve 25 $mg g^{-1}$ 'dir. Al-NZ'nin yüksek adsorpsiyon kapasitesi için, artan Al içeriğiyle adsorpsiyon yüzeylerinin artışı varsayımı yapılabilmektedir. Elde edilen sonuçların literatür sonuçları ile karşılaştırılması Tablo 4'de gösterilmiştir. Tablodaki sonuçlara göre, NZ'nin adsorpsiyon kapasitesinin, adsorbent kaynağı ve NZ'nin bileşiminin bir fonksiyonu olduğu söylenebilir. NZ sonuçları Motsi ve arkadaşlarının [20] çalışmasıyla örtüşmektedir, fakat Al-DZ sonuçları Tablo 4'de raporlanan doğal zeolit sonuçlarından farklıdır.

Tablo 3. Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin Mn adsorpsiyon kapasitesi

Adsorbent	NZ	NH ₄ -NZ	Na-NZ	Al-NZ
% Adsorpsiyon	16	34	100	35

Tablo 4. Adsorbentlerin Mn(II) adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi

Adsorbent	Langmuir izoterm			Freundlich izoterm			Kaynak
	Q_{max} ($mg g^{-1}$)	b ($L mg^{-1}$)	r^2	k_F ($L g^{-1}$)	$1/n$	r^2	
NZ	7.6	0.154	0.97	2.0	0.33	0.98	Bu çalışma
Al-NZ	25.1	0.048	0.93	6.8	0.24	0.96	Bu çalışma
Na-NZ	232.6	0.151	0.84	112.2	0.13	0.85	Bu çalışma
NH ₄ -NZ	24.3	0.14	0.94	8.8	0.22	0.99	Bu çalışma
NZ	7.1	0.08	0.99	0.02	0.92	0.84	[15]
Brazilya NZ	109.9	0.0014	0.95	-	-	-	[21]
Na-Klinoptilolit	10.0	0.0182	0.98	-	-	-	[22]
Sepiyolit-NZ	-	-	-	0.37	0.08	0.94	[23]
NZ	0.07	0.06	0.99	0.04	0.45	0.96	[24]
NZ	6.6	2.13	-	2.87	0.16	-	[20]

3. 6. Doğal ve modifiye edilmiş zeolitler ile arsenik adsorpsiyonu

pH'in etkisi

Doğal ve modifiye edilmiş zeolitler yüzeyinde As(V)'in adsorpsiyonu asidik koşullarda yüksektir. Bu nedenle, As(V) üzerine pH'in etkisi çalışılmış ve sonuçlar Tablo 5'de listelenmiştir. Al-NZ'nin adsorpsiyon kapasitesi pH=1'de en yüksek olmasına karşılık, güçlü asidik koşulların adsorbent üzerine yapacağı bozucu etkileri azaltmak için, pH=5 seçilmiş ve tüm adsorpsiyon deneylerinde pH=5'de gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5 Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin As(V) adsorpsiyon yüzdesi üzerine pH'in etkisi

pH	1.0	3.0	5.0	6.0	7.0	9.0
NZ	12.5	18.8	19.0	-	15.4	6.70
Al-NZ	32.0	14.8	24.8	7.6	9.0	16.9

Temas süresinin etkisi ve adsorpsiyon izotermi

Temas süresi ile NZ ve Al-NZ üzerinde As(V)'in adsorpsiyon kapasitesi incelenmiş (grafik burada verilmemiştir) ve NZ ve Al-NZ üzerinde As(V)'in denge süresi her iki örnek için 120 dk olarak belirlenmiştir. Mn(II)'nin aksine, Al-NZ üzerinde As(V)'in denge süresi NZ'e benzerdir. Zamana bağlı olarak farklı derisimlerde As(V) verilerine Langmuir ve Freundlich modelleri fit edilmiş ve izotermelerden bulunan adsorpsiyon sabitleri Tablo 6'da gösterilmiştir. Yüksek regresyon katsayısı Langmuir modelinde bulunmuştur. Mn(II)'nin aksine, As(V) NZ ve Al-NZ'nin homojen yüzeyler üzerinde adsorplanmaktadır. XRD ve XRF sonuçları temel alığında, NZ ve Al-NZ birden fazla fazdan oluşmakta olmasına rağmen, As(V) bu fazların birinde adsorplanabilmektedir.

Langmuir modelinden hesaplanmış Q_{max} NZ ve Al-NZ için sırayla 12 and 18 mg g⁻¹'dir. Doğal zeolit artan Al içeriği As (V) adsorpsiyonunu artırmaktadır. Bu, yapıdaki Al türlerinin As(V) sorpsiyonundan sorumlu olmasının bir göstergesidir. Literatür ile sonuçların bir karşılaştırması yapıldığında, NZ ve A-NZ'nin literatürde rapor edilenlerden yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir [25-31]. Literatür ile burada rapor edilen sonuçlar arasındaki farklılık doğal zeolit kaynaklı, bileşimi ve kristal yapısındaki farklılıkların bir sonucu olabilmektedir.

Tablo 6. Adsorbentlerin As (V) adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi

Adsorbent	Freundlich izoterm			Langmuir izoterm		
	k_F (L/g)	1/n	r^2	Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	r^2
NZ	1.746	0.342	0.92	12.33	0.024	0.96
Al-NZ	0.661	0.585	1.00	18.83	0.010	0.99

1. SONUÇLAR

Sivas- Yavru bölgesinden elde edilen doğal zeolit NH_4NO_3 ile iyon değişimi, NaOH ile alkali muamele ve $Na_2(SO_4)_3$ kullanarak alüminyum yüklemesi ile modifiye edilmiştir. Doğal ve modifiye edilmiş zeolitler manganın ve arseniğin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda test edilmiştir. Uygulanan modifikasyonlar zeolit yapısı ve bileşimini değiştirmekle birlikte, zeolit

mangan ve arsenik adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır. Aynı adsorbent üzerinde, arsenik ve mangan katyonlarının farklı merkezlerde ve farklı mekanizmalara göre adsorplandığı bulunmuştur. Sonuç olarak, zeolitin adsorpsiyon kapasitesi, zeolitin bileşimine, yüzey karakteristiklerine ve adsorplanan katyonun türüne göre değişmektedir.

Acknowledgements

Bu çalışma TUBITAK(113M813)'in finansal desteği ile gerçekleştirilmiştir.

Kaynaklar

- [1] Doula MK. Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. *Water Research* 2006; 40:3167-3176.
- [2] Inglezakis VJ, Loizidou MD, Grigoropoulou HP. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite. *Water Research* 2002; 36:2784-2792.
- [3] Erdem E, Karapinar N, Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004; 280:309-314.
- [4] Ates A, Hardacre C. The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments. *Journal of Colloid and Interface Science* 2012; 372:130-140.
- [5] Tosheva L, Valtchev VP. Nanozeolites: Synthesis, crystallization mechanism, and applications. *Chemistry of Materials* 2005; 17:2494-2513.
- [6] Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews* 1997; 97:2373-2419.
- [7] Kamali M, Vaezifar S, Kolahduzan H *et al.* Synthesis of nanozeolite A from natural clinoptilolite and aluminum sulfate; Optimization of the method. *Powder Technology* 2009; 189:52-6.
- [8] Ates A, Reitzmann A, Hardacre C, Yalcin H. Abatement of nitrous oxide over natural and iron modified natural zeolites. *Applied Catalysis a-General* 2011; 407:67-75.
- [9] Ates A. Characteristics of Fe-exchanged natural zeolites for the decomposition of N_2O and its selective catalytic reduction with NH_3 . *Applied Catalysis B-Environmental* 2007; 76:282-290.
- [10] Kang SJ, Egashira K, Yoshida A. Transformation of a low-grade Korean natural zeolite to high cation exchanger by hydrothermal reaction with or without fusion with sodium hydroxide. *Applied Clay Science* 1998; 13:117-135.
- [11] Melian-Cabrera I, Espinosa S, Groen JC *et al.* Utilizing full-exchange capacity of zeolites by alkaline leaching: Preparation of Fe-ZSM5 and application in N_2O decomposition. *Journal of Catalysis* 2006; 238:250-9.
- [12] Melian-Cabrera I, Espinosa S, Mentrui C *et al.* Alkaline leaching for synthesis of improved Fe-ZSM5 catalysts. *Catalysis Communications* 2006; 7:100-3.
- [13] Li YN, Liu SL, Zhang ZK *et al.* Aromatization and isomerization of 1-hexene over alkali-treated HZSM-5 zeolites: Improved reaction stability. *Applied Catalysis a-General* 2008; 338:100-113.
- [14] Ates A. Role of modification of natural zeolite in removal of manganese from aqueous solutions. *Powder Technology* 2014; 264:86-95.

- [15] Taffarel SR, Rubio J. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. *Minerals Engineering* 2010; 23:771-779.
- [16] Wei XT, Smirniotis PG. Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication. *Microporous and Mesoporous Materials* 2006; 97:97-106.
- [17] Garcia-Basabe Y, Rodriguez-Iznaga I, de Menorval LC *et al.* Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization. *Microporous and Mesoporous Materials* 2010; 135:187-196.
- [18] Akgul M, Karabakan A. Promoted dye adsorption performance over desilicated natural zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 2011; 145:157-164.
- [19] Hutson ND, Yang RT. Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* 1997; 3:189-195.
- [20] Motsi T, Rowson NA, Simmons MJH. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing* 2009; 92:42-8.
- [21] Dal Bosco SM, Jimenez RS, Carvalho WA. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005; 281:424-431.
- [22] Rajic N, Stojakovic D, Jevtic S *et al.* Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 172:1450-7.
- [23] Kocaoba S. Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite. *Desalination* 2009; 244:24-30.
- [24] Shavandi MA, Haddadian Z, Ismail MHS *et al.* Removal of Fe(III), Mn(II) and Zn(II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2012; 43:750-9.
- [25] Simsek EB, Ozdemir E, Beker U. Zeolite supported mono- and bimetallic oxides: Promising adsorbents for removal of As(V) in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 2013; 220:402-411.
- [26] Macedo-Miranda MG, Olguin MT. Arsenic sorption by modified clinoptilolite-heulandite rich tuffs. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 2007; 59:131-142.
- [27] Ramesh A, Hasegawa H, Maki T, Ueda K. Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology* 2007; 56:90-100.
- [28] Li ZH, Jean JS, Jiang WT *et al.* Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 187:318-323.
- [29] Jimenez-Cedillo MJ, Olguin MT, Fall C, Colin A. Adsorption capacity of iron- or iron-manganese-modified zeolite-rich tuffs for As(III) and As(V) water pollutants. *Applied Clay Science* 2011; 54:206-216.
- [30] Jeon CS, Baek K, Park JK *et al.* Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 163:804-8.
- [31] Dousova B, Grygar T, Martaus A *et al.* Sorption of As-V on alumino silicates treated with Fe-II nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006; 302:424-431.