

**PERLİT VE MANGAN OKSİT MODİFİYE EDİLMİŞ
PERLİT ADSORBENTLERİ KULLANILARAK SULU
ÇÖZELTİDEN Sb(III) İYONLARININ
UZAKLAŞTIRILMASI İŞLEMİNİN FİZİKOKİMYASAL
PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ**

Güngör ŞAHİNOĞLU

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Prof. Dr. Ahmet SARI
2013**

Her hakkı saklıdır

T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Y. LİSANS TEZİ

**PERLİT VE MANGAN OKSİT MODİFİYE EDİLMİŞ PERLİT
ADSORBENTLERİ KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN Sb(III)
İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI İŞLEMİNİN
FİZİKOKİMYASAL PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ**

Güngör ŞAHİNOĞLU

TOKAT
2013

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Ahmet SARI danışmanlığında, GÜNGÖR ŞAHİNOĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma 03/07/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Cemil ALKAN *İmza* :.....

Üye : Prof. Dr. Ahmet SARI (Danışman) *İmza* :.....

Üye : Doç. Dr. Uğur KÖLEMEN *İmza* :.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Yrd. Doç. Dr. Cemal KAYA

Enstitü Müdür Vekili

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Güngör ŞAHİNOĞLU

ÖZET**YÜKSEK LİSANS TEZİ****PERLİT VE MANGAN OKSİT MODİFİYE EDİLMİŞ PERLİT
ADSORBENTLERİ KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN Sb(III)
İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI İŞLEMİNİN FİZİKOKİMYASAL
PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ****Güngör ŞAHİNOĞLU****Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Ahmet SARI**

Bu çalışmada, sulu çözeltiden Sb(III)'ün uzaklaştırılmasına yönelik genişletilmiş perlit (GP) ve mangan oksit ile modifiye edilmiş GP (Mn-MGP)'in adsorpsiyon potansiyeli ele alınmıştır. Çözeltinin pH'sı, adsorbent konsantrasyonu, çalkalama süresi ve çözelti sıcaklığının Sb(III) adsorpsiyonunun verimi üzerindeki etkisi batch metodu kullanılarak incelendi. 1g GP'ye 0,18g mangan oksit yüklenmesi sonucunda GP'nin yüzey alanında 1,6 katlık bir artış görülmüştür. Sb(III) iyonu içeren saf GP ve Mn-MGP numuneleri, adsorpsiyon sürecinin öncesinde ve sonrasında FT-IR ve SEM analiz karakterize edilmiştir. GP ve Mn-MGP'nin tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi pH 4'te 54,4 ve 76,5 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. D-R izoterm modelinden elde edilen ortalama adsorpsiyon enerjisi (6,3 kJ mol⁻¹) Sb(III) iyonlarının Mn-MGP üzerindeki adsorpsiyon işleminin fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Ardışık olarak on kez tekrarlanan adsorpsiyon/desorpsiyon işleminden sonra Mn-MGP'nin Sb(III) tutma kapasitesinde %5 oranında desorpsiyon kapasitesinde ise %7 oranında bir azalmanın olduğu belirlenmiştir. Hesaplanan termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° ve ΔS°) çalışılan sıcaklık şartlarında söz konusu adsorpsiyon işleminin uygulanabilir, kendiliğinden gerçekleşebilir ve ekzotermik bir karaktere sahip olduğunu göstermiştir. Yapılan kinetik çalışmalarda Mn-MGP üzerindeki Sb(III) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modeli iyi bir biçimde takip ettiğini göstermiştir. Ayrıca arttırılmış yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, kolay hazırlanabilirliği, düşük maliyeti ve yeniden hazırlanabilir olma özelliğinden dolayı Sb(III)'ün sulu çözeltilerden uzaklaştırılması işleminde Mn-MGP'nin etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

2013, 53 sayfa**Anahtar sözcükler:** Mn-MGP, GP, Antimon (Sb(III)), Antimon, Adsorpsiyon, Denge, Termodinamik, Kinetik

ABSTRACT**M.SC. THESIS****ANTIMONY (III) ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTION USING RAW PERLITE AND Mn-MODIFIED PERLITE: EQUILIBRIUM, THERMODYNAMIC AND KINETIC STUDIES****Güngör ŞAHİNOĞLU****Gaziosmanpaşa University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry****Supervisor: Prof. Dr. Ahmet SARI**

In this study, the adsorption potential of expanded perlite (EP) and manganese oxides-modified EP (Mn-MEP) for the removal of Sb(III) from aqueous solution were investigated. The influence of solution pH, adsorbent concentration, contact time and temperature on the Sb(III) adsorption were studied using batch method. Modification of the surface of EP with 0.18 g of manganese oxide per gram EP showed an increase of 1.6-fold in its surface area. The raw EP and Mn-MEP samples with Sb(III) ions were characterized before and after adsorption process using FT-IR and SEM analysis techniques. The monolayer adsorption capacity of EP and Mn-MEP for Sb(III) was found to be 54.4 and 76.5 mg g⁻¹ at pH 4, respectively. The mean adsorption energy (6.3 kJ mol⁻¹) calculated from the D-R model indicated that the adsorption of Sb(III) onto Mn-MEP was physically carried out. After ten times of adsorption/desorption cycles, the reusability of Mn-MEP decreased as slightly as 5% for adsorption and 7% for desorption. The calculated thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° and ΔS°) showed that the adsorption was feasible, spontaneous and exothermic. The kinetic parameters revealed that the adsorption of Sb(III) onto Mn-MEP followed well the pseudo-second order kinetic model. In addition, from a practical viewpoint, Mn-MEP is promising adsorbent for the removal of Sb(III) from aqueous solutions since it has large surface area, high adsorption capacity, and easy availability, low-cost and good reusability performance.

2013, 53 pages**Keywords:** Mn-modified expanded perlite, Antimony, Adsorption, Equilibrium, Thermodynamics, Kinetics

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca, bilgi ve tecrübelerini aktaran, birçok konuda yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet SARI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Deney çalışmalarımda yardım ve ilgilerini esirgemeyen Prof. Dr. Mustafa TÜZEN'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince her zaman yanımda olan, düşüncelerini ve deneyimlerini paylaşan ve yol gösterici olan uzman Alper BİÇER'e çok teşekkür ederim.

Bana her zaman destek olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi birimi tarafından 2012/131 nolu proje ile desteklenmiştir.

Güngör ŞAHİNOĞLU

2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGE DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Su kirliliği ve önemi	3
2.2. Endüstriyel Atık su	3
2.3. Ağır Metaller	4
2.4. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atık Sular	6
2.5. Adsorpsiyon	6
2.6. Adsorpsiyon Türleri.....	7
2.6.1. Fiziksel Adsorpsiyon	7
2.6.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)	8
2.6.3. İyonik Adsorpsiyon	9
2.6.4. Biyolojik Adsorpsiyon	10
2.6.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler	10
2.6.6. Adsorplayıcı Katılar.....	12
2.6.7. Adsorpsiyon İzotermleri	13
2.6.8. Antimon ve Antimon Kirliliği.....	16
2.6.9. Perlit Hakkında bilgiler	17
3. LİTERATÜR ÖZETLERİ	21
4.MATERYAL METOD	25
4.1. Absorbentler ve kimyasal reaktanlar	25
4.2. Manganla modofiyeye edilmiş saf perlitin hazırlanması (Mn-MGP)	25
4.3. Absorbentlerin karakterizasyon teknikleri	25
4.4. Batch adsorpsiyon prosedürü	26
4.5. Tekrar kullanılabilirlik prosesi	27
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
5.1. Mn-MGP'in SEM analizi ile karakterizasyonu.....	28
5.2. GP, Mn-MGP ve Sb(III) ile yüklü Mn-MGP'nin FT-IR analizi ile karakterizasyonu.....	29
5.3. pH'in etkisi.....	31
5.4. Adsorbent Konsantrasyonunun Etkisi	33
5.5. Çalkalama süresi ve Sıcaklığın etkisi	34

5.6. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	35
5.7. Tekrar Kullanılabilirlik	42
5.8. Adsorpsiyon Kinetiği.....	43
5.9. Adsorpsiyon Termodinamiği	45
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	48
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ.....	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Langmuir İzotermi.....	14
Şekil 2.2. Freundlich İzotermi	15
Şekil 5.1. (a) GP , (b) Mn-MGP , (c) Sb (III) iyonları ile yüklü Mn-MGP SEM fotoğraflarının görüntüsü.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 5.2. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbentın FT-IR analiz bulguları.....	31
Şekil 5.3. Mangan oksit modifiyeli perlit üzerinde Sb(III) adsorpsiyonuna pH etkisi (antimon konsantrasyonu: 10 mgL ⁻¹ ; sıcaklık: 20°C).....	32
Şekil 5.4. Mangan oksit modifiyeli perlit üzerinde Sb(III) adsorpsiyonuna asorbent konsantrasyonunun etkisi (antimon konsantrasyonu: 10 mgL ⁻¹ ; çalkalama süresi: 60 dakika; sıcaklık: 20°C)	33
Şekil 5.5. Mangan oksit modifiyeli perlit üzerinde Sb(III) adsorpsiyonuna çalkalama süresi ve sıcaklığın etkisi (antimon konsantrasyonu: 10 mgL ⁻¹ ; pH: 4; Adsorbent konsantrasyonu: 4 gL ⁻¹).....	35
Şekil 5.6. Adsorpsiyon denge bulgularının Langmuir izoterm eşitliğiyle modellenmesi (adsorbent konsantrasyonu: 4 gL ⁻¹ ; çalkalama süresi: 60 dakika; pH: 4; sıcaklık: 20°C)	37
Şekil 5.7. Adsorpsiyon denge bulgularının Freundlich izoterm eşitliğiyle modellenmesi (adsorbent konsantrasyonu: 4 gL ⁻¹ ; çalkalama süresi: 60 dakika; pH: 4; sıcaklık: 20°C).....	39
Şekil 5.8. Adsorpsiyon denge bulgularının D-R izoterm eşitliğiyle modellenmesi (adsorbent konsantrasyonu: 4 gL ⁻¹ ; çalkalama süresi: 60 dakika; pH: 4; sıcaklık: 20°C)	41
Şekil 5.9. Desorpsiyon verimliliği ve tekrar kullanılabilirlik (antimon konsantrasyonu: 10 mgL ⁻¹ ; çalkalama süresi: 60 dakika; sıcaklık: 20°C).....	42
Şekil 5.10. Adsorpsiyon denge bulgularının yalancı 1. dereceden kinetik eşitlikle modellenmesi.....	43
Şekil 5.11. Adsorpsiyon denge bulgularının yalancı 2. dereceden kinetik eşitliği ile modellenmesi (metal konsantrasyonu: 10 mgL ⁻¹ ; pH: 4; adsorbent konsantrasyonu: 4 gL ⁻¹)	45
Şekil 5.12. InK _D değerlerinin 1/T ile değişimi (pH: 4; adsorbent konsantrasyonu: 4gL ⁻¹ ; çalkalama süresi: 60 dakika)	46

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1. İnsan Tarafından Alınan Metaller.....	5
Çizelge 2.2. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Önemli Farklar.....	9
Çizelge 2.3. Dünya Perlit Rezervi.....	19
Çizelge 5.1. GP ve Mn-MGP numuneleri üzerine Sb(III) adsorpsiyonu için hesaplanmış langmuir model parametreleri	36
Çizelge 5.2. Mangan oksit modifiye edilmiş perlitin Sb(III) adsorpsiyon kapasitesinin değişik adsorbentlerle mukayesesi	38
Çizelge 5.3. GP ve Mn-MGP numuneleri üzerine Sb(III) adsorpsiyonu için hesaplanmış Freundlich model parametreleri.....	39
Çizelge 5.4. Mn-MGP numunesi üzerine Sb(III) adsorpsiyonu için hesaplanmış D-R model parametreleri	40
Çizelge 5.5. Yalancı 1. ve 2. dereceden kinetik modellenmelerine ilişkin bulgular	44
Çizelge 5.6. Farklı sıcaklıklarda Mn-MGP üzerine Sb(III)'ün adsorpsiyonu için hesaplanmış termodinamik parametreler	47

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simge	Açıklama
C_i	Başlangıç metal konsantrasyonu (mg/L)
p	Denge basıncı
p°	Adsorplanan madde sıvısının sabit tutulan adsorpsiyon sıcaklığındaki buhar basıncı
C_e	Tutunmadan çözültide kalan metal konsantrasyonu (mg/L)
q_e	Sorbent üzerinde tutunan metal iyonu konsantrasyonu (mg/g)
q_m	Sorbentin tek tabaka tutunma kapasitesi (mg/g)
K_L	Langmuir sorpsiyon sabitidir (L/mg). Bu sabit sorpsiyon serbest enerjisi ile ilişkili bir sabit
K_f	Adsorpsiyon kapasitesi ile ilişkili bir sabit
C_f	Son metal konsantrasyonu (mg/L)
k_1	Yalancı 1. dereceden hız sabiti ($g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$)
k_2	Yalancı 2. dereceden hız sabiti ($g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$)
T	Sıcaklık (K)
R	Evrensel gaz sabiti
ΔG°	Adsorpsiyon serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Entalpi (kJ/mol)
ΔS°	Entropi (J/molK)
K_D	(q_e/C_e) dağılım katsayısı
K_c	Denge sabiti (kg^{-1})
c	Adsorpsiyon sırasında denge derişimi
c°	Aynı çözültinin doyunluk derişimi
$1/n$	Adsorbentin heterojenlik derecesi ile değişen tutunma yoğunluğuyla ilişkili deneysel bir parametredir
R^2	Koralyasyon katsayısı
t	Zaman
q_t	Belli bir t anında ve dengeye ulaşıldığı andaki tutunan metal miktarı
E	Ortalama adsorpsiyon derbest enerjisi (kJ/mol)
ϵ	Polanyi potansiyeli [$\epsilon=RT\ln(1+1/C_e)$]
β	Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi ile ilişkili aktiflik katsayısı (mol^2/J^2)

Kısaltma

Açıklama

Mn-MGP	Manganoksit modifiyeli genişletilmiş perlit
GP	Genişletilmiş perlit
Sb	Antimon
FT-IR	Fourier transform infrared
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
AAS	Atomik adsorpsiyon cihazı
HGAAS	Hidrür üretim atomik adsorpsiyon spektrometresi
BET	Brunauer, Emmett ve Teller (Yüzey ölçüm cihazı)
MMT	Montmorillonite

USEPA	ABD çevre koruma ajansı
AB	Avrupa birliği
D-R	Dubinin-Radushkevich izoterm denklemi
NaCl	Sodyum klorür
HCl	Hidroklorik asit
PVC	Polivinil klorür
KBr	Potasyum bromür
NaOH	Sodyum hidroksit

1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojik ve bilimsel alanlarda yapılan çalışmalar hızla sürerken, çevrede meydana gelen kirlilikten dolayı canlı yaşamı için gerekli olan ekolojik denge de bozulma tehlikesiyle karşı karşıya gelmektedir. Diğer yandan da bu dengenin bozulmaması için çalışmalar yapılması gerekmektedir [1].

Nüfus artışı ve sanayileşmeye paralel olarak dünyada ve buna bağlı olarak ülkemizde de gelişen çevre kirliliği gündemdeki yerini korumaktadır. Çevremizin kirlenmesine neden olan ve bu kirlenmenin çözümünü bekleyen sorunların başında atık su kirliliği gelmektedir. Ülkemizin kalkınması, sanayileşmesi ve gelişmesi için kurulması teşvik edilen fabrikalar bazen yasal açıkları kullanarak, bazen de maddi kayıplardan dolayı atık sularını bilinçsiz bir şekilde çevreye vermekte ve canlı varlığını olumsuz yönde etkilemektedir [2].

Üretim yapmak ve ürün çeşitliliğini arttırmak, endüstrinin temel hedeflerindedir. Fabrikaların arıtma tesisi kurup, işletmesi endüstrinin asıl amacı ile çelişki teşkil etmekte ve sanayiye maddi ek yük getirmektedir. Bu ekonomik ek yükün sanayiye etkisini en düşük seviyede tutabilmek için alınacak önlemlerin iyi bir şekilde belirlenmesi gerekir. Her endüstrinin ürettiği mal gibi atık su özellikleri de farklıdır [3]. Atık suların bir endüstri kuruluşunda, olması gereken standartlara kadar arıtılabilmesi için teknolojilerini bu konu üzerinde geliştiren özel firmalar 1980'li yıldan itibaren bir gelişim göstermiştir. Bilgi ve bilinçlenmenin yanında gerekli suya ulaşmayla birlikte artan maliyet endüstrilerin atık sularını ileri seviyede arıtarak tekrar kullanmaya yöneltmiştir [1].

Çevreyi tehdit edecek en önemli hususlardan biri de fabrika atık sularında bulunan ağır metallerin kirliliğidir. Organik kirlilikler kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanırken ağır metaller bu yollarla parçalanamazlar. Ancak farklı bileşiklere dönüşürler. Dönüşüm hangi şekilde olursa olsun metal iyonu kaybolmaz. Dönüşümde şu sonuçlarda çıkabilir; olduğundan daha fazla toksin ya da suda çözünen bileşikler meydana gelebilmesi [1].

Canlı sağlığını ağır metaller ciddi bir biçimde etkilemektedir. Belli bir miktara kadar etkileri görülmez ancak asıl sorun birikmeye neden olan ağır metaller belirli seviyeden sonra ciddi rahatsızlıklara hatta ölümlere sebep olabilir [1].

Antimon, kurşun asitli pillerin ve küçük silahların mermi alaşımının sertliğini artırmak, alev geciktirici olarak kullanmak, cam eşyaların saydamlaştırılması gibi çeşitli sanayi

ürünlerinde sıkça kullanılmaktadır. Toksik özelliği ve kanseri tetikleyici etkisi nedeniyle antimon ve bileşenleri USEPA ve AB tarafından başlıca kirleticiler olarak görülmektedir [4]. USEPA ve AB içme sularındaki makul görülebilir. En yüksek antimon konsantrasyonu sırasıyla 6 ve 10 µg/L olarak tespit etmiştir [5]. Çevresel numunelerde antimon çoğunlukla beş (+V) ve üç (+III) oksidasyon durumunda bulunmaktadır. Antimonun toksik etkisi, kimyasal haline ve oksidasyon durumuna bağlıdır. Sb(OH)₆⁻ (+V) oksijenlenmiş sistemlerdeki baskın ve sabit bir türdür. Ancak Sb(III) bileşikleri Sb(V) türüne nazaran 10 kat daha fazla yoğun toksik niteliğe sahiptir[6].

Antimonun toksik etkileri nedeniyle gözlemlendikten sonra sulu çözeltilerden ayrıştırılması zaruri bir hal almıştır. Bundan dolayı, sulu çözeltilerden antimonun uzaklaştırılması için indirgenme ve çökeltme, çözücü ekstraksiyonu, iyon değişimi, ters osmoz, membran filtrasyonu, sabit-yatak kolonunda sorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemlerinin de bulunduğu çok sayıda yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemlerin maliyet ve verim bakımından bazı eksikleri bulunmaktadır. Bu sebeple antimonu su sistemlerinden ayrıştırmak için acilen yeni yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Diğer taraftan, orta ve düşük konsantrasyonda toksik ağır metal içeren su atık su açısından adsorpsiyon yönteminin işlem kolaylık, hızı ve elverişliliği gibi birçok avantajları bulunmaktadır.

Bu bağlamda, bu tez çalışmasında genişletilmiş perlit (GP) ve manganoksit modifiyeli genişletilmiş perlit (Mn-MGP) adsorbentler üzerinde Sb(III) iyonlarının adsorpsiyon verimliliğine pH, adsorbent konsantrasyonu, çalkalama süresi ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm denklemleri ile modellenmiştir. Ardışık adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri sonrasında GP ve Mn-MGP adsorbentlerinin antimon 3 tutma kapasiteleri literatürdeki diğer adsorbentler ile mukayese edildi. Ayrıca termodinamik kinetik parametreler hesaplanarak adsorpsiyon mekanizması aydınlatıldı ve kinetik form noktaları değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Su kirliliği ve önemi

Su kaynağının; fiziksel, kimyasal, radyoaktif, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerinin negatif yönde değişmesi su kirliliğinin oluşmasına sebep olur. Suya doğrudan ya da dolaylı yoldan bulaşan kirleticiler suyun birçok alanda kullanılmasına engel olacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade eder [1].

Sular üç farklı kirlilik gösterebilir; fiziksel, kimyasal veya biyolojik. Fiziksel kirlilik suyun fiziksel özelliklerin (renk, tat, saflık, koku vs.) değişmesiyle olurken, kimyasal kirlilik ağır metal veya inorganik atıkların suya karışmasıyla oluşur, biyolojik kirlilik ise organik atıkların etkisiyle çoğalan alg, küf ve bakterilerin suya karışmasıyla oluşur [1].

Tüm canlıların en çok gereksinim duyduğu suyun bu şekilde kirlenmesi sonucu tüm dünya ülkeleri, bu kirlenmeyi önlemek ya da en düşük seviyeye indirmek amacıyla sanayi kuruluşlarına yapmaları gereken bazı yükümlülükler getiren kanun ve yönetmelikleri yürürlüğe koymuşlardır [1].

Diğer ülkelerde olduğu gibi son yıllarda ülkemizde de çevre kirlenmesi sorunu iyiden iyiye kendini göstermeye başlamıştır. Canlı yaşamı için olmazsa olmaz suyun dünyada olduğu gibi Türkiye’de de gereken ihtiyaç giderek artmaktadır. Sınırlı olan su kaynakları üzerinde oluşan olumsuz stratejik baskılarda gün geçtikçe artmaktadır. Teknolojinin getirdiği gelişmelerin yanında çeşitli çevre sorunları da boy göstermektedir. İçme ve çeşitli alanlarda kullanılan suyun temini için başvuru alan baraj ve göllerimiz, nüfusun artışıyla ortaya çıkan yapılaşmanın etkisi altındadır. Su kaynaklarımız yani göllerimiz, nehirlerimiz, denizlerimiz ve yer altı sularımız bilinçsiz bir şekilde kullanılan gübreleme ve zirai ilaçlardan olumsuz yönde etkilenmektedir. Dünyada günümüzde hastalığa yakalanmanın %80’i ve ölümlerin üçte biri kirli sulardan kaynaklanmaktadır [7].

2.2. Endüstriyel Atık su

Evsel atık su dışındaki endüstrilerin, küçük ticari işletmelerin, imalathanelerin ve küçük sanayi sitelerinin kullandığı sular endüstriyel atık sularıdır [1].

Endüstriyel kaynaklı atık sular çevre açısından evsel atık sulara oranla daha büyük sorun teşkil etmektedir. Endüstri atık sular güç ayrışabilir veya ayrışamaz türden

maddelerin yanında toksik bileşenleri de içerebilir ayrıca zaman zaman fazla miktarda kirlilik konsantrasyonu da içerebilirler [1].

Endüstri kaynaklı atık sular teknolojinin gelişmesiyle doğru orantılı olarak atık su dağılımı içerisinde önemli bir yere sahiptir. Atık su kirliliğine sebep olan etkenler; endüstri %33, tarım %22, evsel %20, maden %8, ulaştırma %8 ve diğerleri %9'luk bir orana sahiptirler [1].

Her endüstrinin çalışma prensipleri, doğal su sistemlerine zarar verebilecek artıklar üretir. Her fabrikanın üretimi gibi kirlilik özellikleri de farklıdır ve her biri doğaya ayrı ayrı zararlar vermektedir. Endüstriyel atık sular, sudaki canlı yaşamını içerisinde bulundukları toksik maddeler nedeniyle olumsuz yönde etkilemekte ve canlıların nesillerinin tükenmesine yol açmaktadır. Bu toksik maddeler arasında en önemli yeri ağır metaller teşkil eder [7].

2.3. Ağır Metaller

Günümüzde ağır metal birikimi önemli sorunlardan biridir, bu birikim doğal veya yapay yollardan oluşur. Ağır metaller birikimi iki şekilde olur; sularda çözünüp birikim yanında sularda çözünmeyip suların dibinde de toplanabilir. Organik kirlenmeler kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanırken metalik kirlenmeler bu yollarla parçalanamaz. Metal bileşiği en iyi şekilde başka bir bileşiğe dönüşür. Dönüşme şekli nasıl olursa olsun metal iyonunda bir kaybolma gözlenmez. Dönüşmeler esnasında bazen bir metal çok toksik ve suda çözünebilir bir bileşiğe dönüşebilir. Ayrıca bunlara ek olarak, metalik kirlenmeler konveksiyon, rüzgar ve sular vasıtasıyla bir yerden bir yere taşınabilirler [8].

Se, Fe, Mn, Ce ve Co doğal yollarla topraktan deniz suyuna karıştığını; Mg, K ve Ca gibi elementler deniz suyunun doğal yapısında bulunup hava ortamına deniz vasıtası ile geçtiğini denizlerde yapılan araştırmalar göstermiştir. Atmosfere insan eliyle karışan elementler ise; Zn, Cu, Cd, Hg, Sb, Ag, As, Pb, Cr ve Se gibi olup, bu elementler kronik ve akut zehirliliği yüksek olan elementlerdir [1].

Toksik metallerin zamanla gıda yapısında birikmesi önemli husulardan birisidir. Bu birikim sonucu metal konsantrasyonu havadaki ve sudaki metal konsantrasyonundan oldukça yüksek seviyeye çıkabilir. Böyle toksik metal birikimine uğramış gıdayı alan insan veya hayvan zehirlenebilir. Buna istinaden insan vücudu bazı toksik metalleri

biriktirme özelliğine sahiptir. Çizelge 2.1’de toksik metallerin insan vücuduna giriş şekilleri ve vücuttaki yarılanma ömürleri verilmiştir. Örneğin antimonun insan vücudundaki yarılanma ömrü 38 gündür [9].

Çizelge 2.1. İnsan Tarafından Alınan Metaller

Metaller	Günlük alınan miktar (mg)		Zehirleyici miktar (mg)	Vücuttaki toplam miktar (mg)	Vücuttaki yarılanma ömrü (gün)
	Besin ve su	Hava			
Antimon	0,1	0,0017	100	7,9	38
Bakır	1,325	0,0014	250-500	72	80
Baryum	0,735	0,03	200	22	65
Berilyum	0,012	0,00004	—	0,03	180
Bizmut	0,02	0,00076	—	0,23	5
Civa	0,025	—	—	—	70
Çinko	14,5	0,0168	—	2300	933
Demir	15	0,084	—	4200	800
Gümüş	0,6	—	60	1	5
Kadmiyum	0,16	0,0074	3	50	200
Kalay	7,3	0,0006	2000	17	35
Kobalt	0,39	0,00012	500	1,5	9,5
Kurşun	0,3	0,046	—	12	1460
Krom	0,245	0,0011	200	1,8	616
Mangan	4,4	0,0288	—	12	17
Molibden	0,335	0,006	—	9,3	5
Nikel	0,6	0,00236	—	10	667
Titan	1,375	0,0014	—	9	320
Uranyum	0,05	—	—	0,7	100
Vanadin	0,116	0,00916	—	22	42
Zirkonyum	0,49	—	—	420	450

Dikkat kaybı, işitme zayıflığı, metabolizma bozukluğu ve idrardaki protein miktarını arttırması gibi sorunların belirmesi insanlar üzerinde ağır metallerin verdiği zararlardır. Bu rahatsızlıklar bu maddeleri işleyen kişilerde ve en önemlisi önlem almadan çalışan kişilerde görülmektedir. Bundan dolayı insanlar meslek hastalığına yakalanabilmektedir[1].

Ağır metal döngüsü azaltılabilir veya kontrol altına alınabilir ancak kesin bir şekilde durdurmak imkânsızdır. Kontrol altına alınarak insan ve canlı sağlığına karşı oluşan olumsuz etkiler en aza indirilebilir [7].

2.4. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atık Sular

Oksijen değeri normalden düşük, suda yaşayan canlılar ve bu sudan faydalanan canlılar için zehirli, genellikle asidik, kendi kendine temizleme özelliği veya arıtmada önemli yere sahip olan mikroorganizmaları öldürücü özelliğe sahip inorganik karakterli ağır metal kirliliğini içeren sulardır [1].

Ağır metal kirliliği içeren başlıca endüstriler; maden endüstrisi, metal endüstrisi ve sanayi tesisi atık suları içerir.

Maden endüstrisi; maden ocaklarının faaliyete geçirilebilmesi için, madenden çıkarılarak atılması gereken maden drenajları yüksek derişimlerde demir, magnezyum, kalsiyum ve düşük derişimlerde alüminyum, mangan ve diğer ağır metalleri içerir. Bazı metallerin topraktan çıkarılması, temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılır. Bu metaller; bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın ve uranyum gibi madenlerdir. Bu metaller için kullanılan atık sularda yüksek derişimlerde kullanıldıkları metallerin iyonlarını içerir [1].

Metal endüstrisi; metal üretim endüstrilerinde kullanılan proseslerde oldukça fazla miktarda su kullanılır ve oluşan atık su içerisinde kullanıldıkları metal iyonu konsantrasyonu olması gerekenden fazladır [1].

Diğer sanayi tesisleri; maden ve metal endüstrisine göre oldukça fazla metal kirliliği ve zehirliliği içeren atık sular sanayi tesisleri atık sularıdır. Bu gruba giren tesisler; metal kaplama sanayi, elektrik, elektronik, otomotiv fabrikaları, mutfak ve ev eşyası üreten sanayi tesisleri, kapsül, boru, tüfek, makine ve boya endüstrileri atık sularıdır [7].

2.5. Adsorpsiyon

Kullanılma alanına bağlı olarak adsorpsiyon farklı şekillerde ifade edilebilir. Ancak adsorpsiyon genel olarak; bir maddenin diğer bir maddenin yüzeyinde tutunması olayıdır. Farklı bir deyişle adsorpsiyon; akışkan fazda çözülmüş bileşenlerin adsorbent adı verilen maddelerin kapiler yüzeylerinde tutunması olayıdır [1].

Adsorpsiyon olayı; maddelerin birbirleriyle olan ara yüzeyindeki moleküller arasında doğan kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından doğar ve ara yüzeylerde bir birikim oluşur. Sonuçta derişim artarsa "pozitif adsorpsiyon" derişimin azalması halinde ise "negatif adsorpsiyon" oluşur. Yani çözülmüş maddenin adsorpsiyonu görüldüğü gibi iki şekilde gerçekleşir [1].

Adsorpsiyon, elektrostatik kuvvetten veya yüzey gerilimindeki değişiklikten meydana gelebilir. Çözelti içerisindeki maddenin, içindeki ve yüzeydeki dağılımı farklıdır.

Gibbs'e göre, yüzey geriliminin azalmasına sebep olan maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içinekinden fazla; yüzey geriliminin artmasına sebep olan maddelerin ise daha azdır. Birinci halde oluşan adsorpsiyon pozitif, ikinci halde oluşan ise negatiftir[10].

Kimyasal bileşenleri farklı iki faz arasında elektrostatik kuvvetlerden dolayı ileri gelen adsorpsiyonda iki fazın birbirleriyle temas halinde bulunmasından dolayı fazlar arasında bir elektriksel potansiyel fark meydana gelmektedir. Böyle bir durum sonucu, ara yüzeyin bir tarafının negatif yüklenmesine diğer tarafın pozitif yüklenmesine sebep olarak yük ayrılmasına neden olmaktadır. Fazlardan biri sıvı diğeri katı ise fazla yapıda çift tabaka oluşmasına sebep olabilir. Çözelti içerisindeki iyonlarla katı yüzey arasında oluşan çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna istinaden, bir çok katı ile su temas halinde olursa bir elektrik yük kazanır [1].

Adsorpsiyon işlemleri yaygın olarak; biyokimya, kimya, petrol endüstrisinde saflaştırma (eser miktardaki safsızlıkların giderilmesi) ve yığın ayırma işlemlerinde kullanılır. Sanayide adsorpsiyonun kullanım alanları; bazı endüstriyel gazlardan ve sudan safsızlık ve kokunun giderilmesi, hava veya diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, petrol ürünlerinden ve şeker çözeltilerinden renk giderilmesi, hidrokarbon gazların fraksiyonu adsorpsiyonun sanayide kullanım alanlarından sadece bir kağıdır. Gaz-katı veya sıvı-katı iki faz reaktörleri adsorpsiyon işlemlerinde dolgu kolonlar olarak kullanılabilir [11].

Çekim kuvvetlerine bağlı olarak adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasında farklı adsorpsiyon türleri tanımlanmaktadır [1].

2.6. Adsorpsiyon Türleri

2.6.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Gaz moleküllerinin moleküller arası Van Der Waals kuvvetlerinin etkisi ile birden fazla molekül tabakası olarak katı yüzeyinde tutunması olayına fiziksel adsorpsiyon denir. Katı ile gaz molekülleri arasında, katı yüzeyinde gaz moleküllerinin yoğunlaşabilmesi için aralarındaki çekim kuvvetinin gaz moleküllerinin kendi aralarındaki çekim

kuvvetinden büyük olması gerekir. Ayrıca katı maddeler çözelti ortamındaki maddeleride adsorbe edebilir. Adsorplanan madde katının kristal yapısına nüfuz etmez sadece yüzeyinde tutunur. Adsorplanan tabaka düzgün bir yüzey üzerinde ise bu tabaka birkaç molekül kalınlığından fazla değildir. Ancak, yüzeyin pürüzlü etkisinden dolayı yüzey adsorpsiyonuna ek olarak pürüzlü ortamdan kaynaklanan kapiler yoğunlaşma olayı gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere kıyasla önemli ölçüde artar. Süreç yoğunlaşma olayı gibi tersinir ve ekzotermiktir (2-20 kJ/mol). Ekonomik olarak geri kazanım için adsorbent katının veya adsorbant gazın geri dönüşümü için tersinirlikten faydalanılır. Tekrar ayrılma (desorpsiyon), sıcaklık artırılarak ya da basınç düşürülerek uygulanır. Tersinir özelliklerinden dolayı kullanılmış adsorbentler yenilenerek tekrar kullanılır [1].

2.6.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Kimyasal adsorpsiyon; adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile meydana gelen adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan madde ile adsorbent arasında kimyasal reaksiyon ısıları miktarında enerji ortaya çıkar. Kimyasal adsorpsiyonda oluşan ısı fiziksel adsorpsiyondan 10-20 kat daha fazladır (20-400 kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyona maruz kalan bir molekülün aktivitesi, bu ısı sayesinde artar. Bu nedenle, diğer bir bileşen ile gaz fazındaki reaksiyonunda gerekli olan aktivasyon enerjisine sahip olduğundan reaksiyon gerçekleşebilir. Kimyasal adsorpsiyonun sıcaklıkla değişmesi durumuna "aktif kemisorpsiyon" denilir. Katı adsorbent üzerine gaz fazından gelen adsorbant arasında bir kimyasal adsorpsiyon meydana geldiğinde katı adsorbent üzerine bir molekül tabakası şeklinde yapışabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmez süreçlerdir. Bu özelliğinden dolayı kimyasal adsorpsiyon katalitik etkinin önemli olduğu süreçler için kullanılmaktadır [1].

Çizelge 2.2. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Önemli Farklar

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Genellikle yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Genelde geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla, ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

2.6.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile tutunmaktadır. Burada önemli olan adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleridir. Eğer iyonlar eş yüklü ise tercihli olarak daha küçük olan yüzeye tutunur. Çoğu adsorpsiyonda bu üçü beraber veya üçü ard arda görülür. Biyolojik adsorpsiyonda (biyosorpsiyon) böyle bir adsorpsiyon olayıdır. Sulu çözümden metal iyonlarının biyomas tarafından uzaklaştırılmasına "Biyosorpsiyon" denir. Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenir: birinci basamak fiziksel adsorpsiyon (pasif adsorpsiyon) yani, mikroorganizma ile metal arasında çok kısa sürede dengenin kurulduğu veya iyon değişiminin olduğu basamaktır. İkinci basamak ise; kimyasal adsorpsiyondur, yani metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan basamaktır. Metal iyonları biyosorpsiyonu; kompleks oluşturma, adsorpsiyon ve iyon değiştirme şeklinde gerçekleşmektedir [1].

İmmobilizasyon; mikroorganizmaların gözenekli cam ve silika jel gibi katı bir destek tarafından tutulması olayına denir. İmmobilize mikroorganizmaların kullanım süresi immobilizesiz serbest hücrelere göre daha uzundur. Bunun yanında, immobilize mikroorganizmaların serbest hücrelere göre aktivitesi ve spesifikliği de daha üstündür. Bu üstünlüklerden dolayı günümüzde yapılan eser element tayini çalışmaları için immobilize mikroorganizmalar üzerine yoğunlaşmıştır [1].

Sulu çözülden bazı mikroorganizmaların metal iyonlarını adsorplama özelliğine sahip olduğu bulunmuştur. Suda yaşayan mikroorganizmalar; alg, bakteri ve maya türü gibi pek çok mikroorganizma ağır metalleri seçimli olarak biriktirdiği gözlenmiştir [12].

2.6.4. Biyolojik Adsorpsiyon

Metal iyonları gibi kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılması için bakteri kullanımı eskiden beri kullanılan yöntemler arasındadır. Son zamanlarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyonun mekanizması tam olarak ifade edilememiştir. Biyolojik adsorpsiyonda, mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak bir inert maddenin üzerinde hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyon birlikte gerçekleşmektedir. Mikroorganizmanın İnert madde üzerinde taşınması adsorpsiyon işleminin sürekliliğini sağlamakta ve hızlandırmaktadır. İnert maddeler, adsorplama esnasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, bunun yanında toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli şartları sağlamaktadırlar [1].

Mikroorganizmayı taşıyan özel katılar adsorplanan, adsorbent, çözülmüş maddeler biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanabilirken mikroorganizmaya bağlı bölümler ise sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısıdır. Bu yöntemde olaylar mikroorganizma cinsine göre değişmekte, genelde düşük aktivasyon enerjili olmakta ve biyolojik adsorpsiyonun geri dönüşümü ve gerçekleştiği tabaka sayısı konusunda ise yeterli çalışma bulunmamaktadır [13,14].

2.6.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler

Adsorban ve adsorbant maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiği adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörlerdir. Bu faktörler ana başlıklar halinde aşığıdaki gibi gösterilebilir [15].

(i). Adsorbanın özellikleri

- Adsorbanın yüzey özellikleri ve miktarı
- Parçacık büyüklüğü
- Gözenek büyüklüğünün dağılımı ve gözenek yapısı

(ii). Adsorbantın özellikleri

- Moleküler yapısı
- Sıvı içerisindeki derişimi
- Moleküler büyüklüğü
- Sıvı içerisindeki çözünürlüğü

(iii). Ortamın özellikleri

- Sıcaklık
- Zaman
- Ortamdaki diğer çözünmüş maddeler
- pH

❖ **pH Etkisi**

Adsorpsiyonu birçok sebepten dolayı etkileyen önemli bir parametre ortam pH'sıdır. Adsorpsiyonun olduğu çözeltilerde hidrojen ve hidroksil iyonları etkili bir şekilde adsorplandıklarından diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltilerin pH'ından etkilenmektedir. Adsorpsiyonu asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma dereceleri etkilemekte ve farklı iyonların adsorplama kapasiteleri farklı pH değerlerinde farklı olmaktadır. Adsorplama işleminde katyonik metal iyonlarının adsorplanması özel pH değerlerinde etkili olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu daha çok düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir [1].

❖ **Sıcaklık Etkisi**

Sıcaklık adsorpsiyon işleminde önemli bir faktördür ve adsorpsiyonun tipini karakterize etmektedir. Azalan sıcaklıkla adsorpsiyonun büyüklüğü genellikle artmaktadır çünkü adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik karakterlidir. Fiziksel adsorpsiyon da, entalpideki değişmelerin yoğunlaşma veya kristalizasyon reaksiyonları derecesinde olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı sıcaklıktaki küçük değişmeler, adsorpsiyon işleminde anlamlı bir farklılaşma göstermeyeceği söylenebilmektedir [1].

❖ **Adsorbentin Özellikleri**

Adsorpsiyon olayı yüzeyde gerçekleştiği için büyüklüğü de özel olarak yüzey alanıyla doğru orantılıdır. Adsorbent de olması istenen özellikler; geniş yüzey alanına, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, gözenek hacmine ve parçacıklı bir yapıda olması istenen özelliklerdendir bunun yanında adsorbentin parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı bilinmektedir [1].

❖ **Adsorplanan Madde ve Çözücünün Özellikleri**

Adsorpsiyon işleminde adsorbentin adsorbanı çözücü ortamından kolaylıkla adsorplayabilmesi için adsorbanın hidrofobik özellikleri ne kadar kuvvetliyse adsorplanması o kadar fazla olmaktadır. Yani hidrofobik maddeler daha çok adsorplanmaktadır, hidrofilik yapılar ise daha az adsorplanmaktadır. İnorganik yapılar genellikle hidrofilik yapıda olduklarından dolayı az adsorplanırlar. Diğer bir etken ise polaritedir, yani polar bir çözünen polar çözücüyü tercih etmektedir. Bundan dolayı polar çözünen daha iyi adsorplanmaktadır. Adsorpsiyon hızı, çözelti ortamındaki adsorplanan madde konsantrasyonu ile orantılı olmaktadır [13,14].

2.6.6. Adsorplayıcı Katılar

Tüm katılar (metal ve kristaller dâhil) kristal yapıya sahip olsun veya olmasın az yada çok adsorplama gücüne sahiptirler. Zeolitler, killer ve çeşitli metal filizleri adsorplama kuvveti yüksek doğal katılardır. Metal oksitleri, katalizörler, aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), bazı özel seramikler ve silika jeller adsorplama kuvveti yüksek olan yapay katılardır [1].

Ayrıca adsorplama kuvveti yüksek olan katıların yapıları deniz süngerini andıran gözenekli şekillere sahiptirler. Gözenek katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak verilen addır. Bu gözeneklerin doğadaki boyutu bir mağara ile atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Gözenekler genişliklerine göre adlandırılmıştır bunlar; genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Özgül yüzey alanı gözeneklerin küçülmesiyle

duvar sayısı artacağından o da artacaktır. Başka bir ifadeyle, özgül yüzey alanının büyüklüğü gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Adsorplayıcının gözenek boyut dağılımına gözeneklerin büyüklük dağılımı da denir. Bir katının adsorplama kuvveti bu katının doğası yanında birkaç özelliğine bağlıdır. Bunlar; özgül gözenek hacmi, özgül yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir [16].

2.6.7. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı madde ve adsorplanan madde miktarı sabitse ve sıcaklıkta sabit kalmak şartıyla gaz fazdaki adsorpsiyon sadece basınca, çözültide ise sadece derişime bağlıdır. Sonuçta, adsorplanan madde miktarının elde edilen verilerle yani adsorplanan madde miktarının basınçla veya derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Gaz fazından adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için adsorplanan madde miktarları deneysel yolla belirlenerek sırasıyla

$$n/\text{mol g}^{-1} = f(p) \text{ ya da } n/\text{mol g}^{-1} = f(p/p^\circ)$$

$$n/\text{mol g}^{-1} = f(c) \text{ ya da } n/\text{mol g}^{-1} = f(c/c^\circ)$$

adsorpsiyon izotermi çizilir. Buradaki, p denge basıncını, p° adsorplanan madde sıvısının sabit tutulan adsorpsiyon sıcaklığındaki buhar basıncını, p/p° değeri 0 ile 1 arasında değişen bağıl denge basıncını, c çözültiden adsorpsiyon sırasında denge derişimini, c° ise aynı çözültinin doygunluk derişimini göstermektedir. Deneysel yolla bulunan adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini yorumlayabilmek için pek çok denklem türetilmiştir. Bu türetilen denklemler adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre biri ya da bir kaçını uygun olmaktadır [16].

✓ Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Irving Langmuir (1918) tarafından bir takım varsayımlar yapılarak geliştirilmiş bir izotermdir;

- I) Yüzeyde tek bir tabaka (monomoleküler) üzerinde adsorpsiyon gerçekleşir.
- II) Adsorpsiyon olayında dinamik bir denge vardır yani belli bir sürede adsorplanan madde miktarı ile aynı sürede katı yüzeyden ayrılan madde miktarı birbirine eşittir.
- III) Adsorpsiyonun hızı, katının örtülmemiş yüzeyiyle ve sıvının konsantrasyonu ile orantılıdır.

IV) Adsorbantın tüm yüzeyi adsorpsiyon için aynı özelliğe sahip varsayılır, esasında yüzeyde bazı alanlar etkin olup ortalama aktivite kullanılır.

V) Adsorplanan moleküller arasında girişim yoktur.

VI) Adsorplanmış moleküller dissosiyasyon değildirler, bu durumda teori genelleştirilebilir.

$$q_e = (q_m C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (2.1)$$

Eşitlik (2.1), Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğindedir, K_L ve q_m incelenen sisteme ait sabitler olup deneysel olarak tayin edilirler.

Eşitlik (2.1), aşağıdaki gibi yazılabilir:

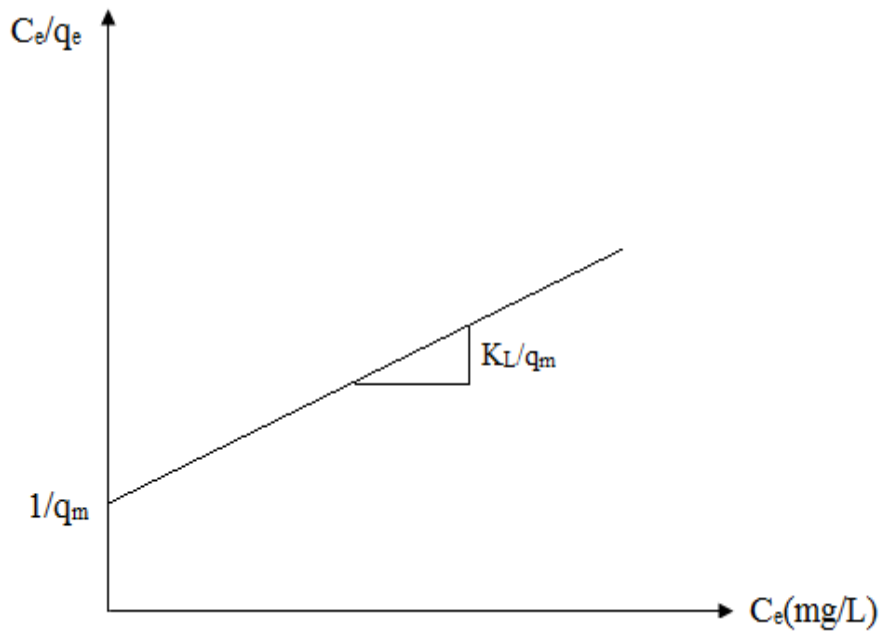
$$C_e/q_e = C_e/(x/m) = 1/q_m + (K_L/q_m) C_e \quad (2.2)$$

Burada; x/m = Birim adsorbant ağırlığı başına adsorplanan adsorbant miktarı (mg/g),

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltideki adsorbant miktarının denge derişimi (mg/L)

q_m ve K_L sabitleri, C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiğindeki doğrunun ordinatı kestiği nokta ve eğimden bulunur.

Langmuir adsorpsiyon izotermi çoğunlukla fiziksel adsorpsiyon verilerine daha çok uyum sağlamaktadır. Şekil 2.1'de Langmuir adsorpsiyon izotermi gösterilmiştir [17].



Şekil 2.1. Langmuir İzotermi

✓ **Freundlich Adsorpsiyon İzoterminin**

Adsorpsiyon olayında adsorbant tarafından adsorplanan madde miktarı önceleri hızlı bir artış gösterirken sonraları daha yavaş artış göstermektedir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich Adsorpsiyon İzoterminin aşağıdaki formülle ile ifade edilir;

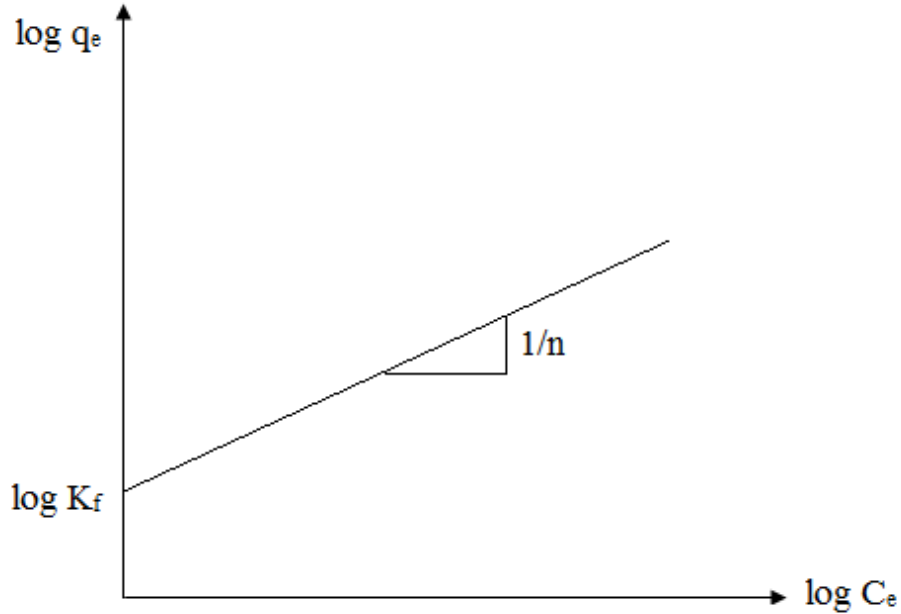
$$x/m = K_f C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

Burada; x/m = Birim adsorbant ağırlığı başına adsorplanan adsorbant miktarı (mg/g),
 C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltideki adsorbant miktarının denge derişimi (mg/L),
 K_f, n = ampirik sabitlerdir.

Freundlich izotermindeki eşitlik linerelize edilirse;

$$\log (x/m) = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (2.4)$$

eşitliği elde edilmiş olur. Şekil 2.2'de Freundlich adsorpsiyon izoterminin gösterilmiştir[18].



Şekil 2.2. Freundlich İzoterminin

2.6.8. Antimon ve Antimon Kirliliği

Antimon ilk kez mısırlılar tarafından Sb_2O_3 (Stipnit) şeklinde makyaj malzemesi olarak kullanılmıştır. Antimon 1707 senesinde metalik olarak elde edilmiş olup $6,68 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğunda gümüş renginde bir metaldir. Antimon Yunanca “yalnız başına bulunmayan metal” anlamına gelmektedir [19,20].

İlaç ve elektronik sanayinde, kurşun alaşımlarında, pil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır ancak insan vücudu için gerekli bir metal değildir. (3+, 5+) bileşikleri zehirlidir. Vücutta; sinir, solunum, sindirim, bağışıklık sistemlerinde ve vücudun diğer sistemlerinde olumsuz etkileri tanımlanabilir. Antimon ve bileşiklerine dair çalışmalar genel olarak hayvanlar üzerine yoğunlaştırılmış olup her türlü etkenler saptanmıştır. Buna rağmen antimonun insan sağlığı üzerindeki zararlarını kapsayan çalışmalar oldukça azdır. Yapılan çalışmalarda antimon ve bileşiklerinin kanserojen etkileri bulunmamıştır. Antimonun vücuttaki belirtileri; mide kasılmaları, mide ağrıları, kusma, deride kızarıklık ve açılan yaralardır. Vücuda devamlı alınmaları neticesinde ciğerlerde ve bronşitler üzerinde olumsuz etkileri gözlenmektedir. Bunların yanında en çarpıcı zararı ise kalp ritmini bozması ve sinir sistemi üzerinde düzeltilmez hasarlara sebep olmasıdır. Devamlı maruz kalındığında kilo kaybına, metabolizmanın hızlanmasına ve kan şekerinin düşmesine yol açar [19-22]

Antimon çevreye madenlerin işletilmesi, antimon ve antimon bileşiklerinin üretilmesi ve bunun yanında diğer antimon içerikli alaşım ya da bileşiklerin üretimi/ergitilmesi ve termik santrallerin baca tozu esnasında yayılır [21,22].

İnorganik antimon bileşikleri canlılar için zehirlidir bu bileşikler; SbH_3 , SbF_3 , $SbCl_3$, $SbCl_5$, Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 ve metalik antimondur (Sb). Vücuda yeme, içme, soluma ve deri temasıyla geçer. Antimon bileşiklerinin insanlar üzerindeki etkilerini kapsayan pek çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları şöyledir [21-23]

Antimonhidrür gazı (SbH_3) antimon bileşiklerinin en zehirlisidir. Solunması durumunda baş ağrısı, mide bulantısı, kusma gibi etkileri yanında ağır ve kötü kokuludur. Bir saat süreyle solunan 92 ppm gazın hayvanlar üzerinde öldürücü olduğu deneyler sonucunda tespit edilmiştir. İnsanlar üzerinde antimon ve bileşiklerinin öldürücü etkilerinin olduğu tahmin edilmekle beraber yetişkin insanlarda sadece antimon ve bileşiklerine bağlı ölüm gözlenmemiştir [21,22].

Hayvanlarda soluma ve temas halinde ölüm insanlarda ise solunum sistemi, sinir sisteminde olumsuz etkiler meydana getirmektedir. Farklı yıllarda yapılmış olan çalışmalar neticesinde 8-9 g/m³ üzeri antimonoksit solunması halinde geçici bronşlarda ve üst solunum yollarında kasılmalar, enfeksiyon ve akciğer rahatsızlıkları oluşturmaktadır. 2,5 g/m³ antimonoksit/klorür içeren ortamlarda 8 ay ve üzeri zamanlarda çalışılması halinde kan basıncında yükselme, kalp atış ritminin bozulması ve düzensizlikler oluşturmaktadır. 2 mg/m³-70 g/m³ antimonoksit veya antimon-sülfür solunması halinde geçici sürede sindirim sisteminde ani kasılmalar ve ağrılar, kusma ve kronik ülser gibi şikâyetlerle karşı karşıya kalınmıştır. 10 mg/m³ antimon-klorür, antimon-sülfür ve antimonoksitin solunumuyla vücuda girmesi halinde sinir sisteminde zayıflama, beyinde çınlama hissi gibi şikâyetler belirmektedir. Antimonun verdiği zararlar neticesinde ölümle sonuçlanması ancak bebeklerde gözlenmiştir. Alev almayı geciktirmesi amacıyla antimonoksit ve antimonhidrür PVC türü plastiklerde özellikle kullanılmıştır. Ancak böyle bir kullanım bazı mantar türlerinin malzeme içerisinde meydana gelmesini ve bu malzemeleri kullanarak üretilmiş bebek yatakları/beşikleri bebekler üzerinde ölümcül bir tehdittir. Ani bebek ölümü vakaları; doğuştan gelen bozukluklar, soğuk algınlığı gibi birçok etkene bağlıdır. Bu şekilde ani bebek ölümü vakalarının kanlarında yapılan antimon incelenmesi sonucunda antimon miktarının normalden fazla olduğu gözlenmiştir [22,24].

Metal ve bileşiklerin üretildiği bölgelerde ve termik santraller civarında yaşayan insanlar üzerinde antimonun zararlı etkileri daha fazla gözükmektedir. Yapılan sağlık kuruluşlarının deneysel çalışmaları neticesinde çalışma yapılacak ortamlarda antimonun 0,5 mg/m³ miktarı üzerine çıkılmaması gereği getirilmiştir [19,22].

2.6.9. Perlit Hakkında bilgiler

❖ Perlit

Perlit içeren bazı kayalara hızlı ısı verildiğinde genleştiği 20. yüzyılın başlarında yapılan araştırmaların neticesinde ortaya çıkmıştır. Perlit inci parlaklığında amorf yapılı camsı volkanik bir kayadır. Perlit yumuşama sıcaklığı aralığı olan 760-1090 °C'ye kadar ısıtıldığında sabit hacminin yaklaşık 20 katı kadar genişir [25,26]. Bu genişlemenin sebebi; ham perlit kayasının yapısındaki %2-5 oranındaki hapsolmuş

suyun bulunmasıdır. Genleşme neticesinde sıcak ve yumuşamış camı parçacıklar şeklinde çok miktarda ufak tanecikler oluşur. Genleşmiş perlit inanılmaz hafifliğe ve diğer olağanüstü özelliklere sahiptir. Bunun nedeni, ufak camı taneciklerdir [27].

Genç volkanik faaliyetlerin bulunduğu bölgelerde perlit yatakları bulunmaktadır. Dünya perlit rezervleri çizelge 2.3'de gösterilmiştir [28,29]. Perlit üretimine 1946'da ikinci dünya harbinin akabinde başlanmıştır [30,31] ve o zamandan itibaren perlit üretimi devamlı artmıştır. Perlit üretiminde önde gelen ülkeler Türkiye, Yunanistan ve ABD'dir. Türkiye, dünya perlit rezervinin yaklaşık %70'ini karşılamaktadır [28,29].

❖ **Perlitin kullanım alanları**

Genleşmiş perlitin uygulama alanı çok daha çeşitli iken ham perlitin uygulama alanı ise daha sınırlıdır. Bu özelliği asıl olarak perlitin kimyasal ve fiziksel özellikleriyle alakalıdır. Genleşmiş perlit ısıya dayanıklı hafif ve harika ısı ve ses izolatörü olan bir malzemedir. Perlitin geleneksel sıvılar üzerinde düşük termal iletkenliği yüksek ses adsorpsiyonu, ateşe dayanıklılığı ve düşük bulk yoğunluğu avantajları vardır. Üretilen perlitin yarısından çoğu inşaat sektöründe, özellikle yalıtım malzemeleri (sıvıları, döşemeleri ve betonları) agregat olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, perlit sıvılaştırılmış gaz için kullanılacak kapları izole etmede kullanılmaktadır. Bunun yanında genleşmiş perlit bitki öldürücü ilaç, köklendirme ortamı ve toprak şartlandırıcı olarak, böcek öldürücü ve kimyasal gübreler için kullanılmaktadır. Tam boyutlandırılmış perlit gıda sektöründe başta su ve diğer sıvılar için süzmeye yardımcı madde olarak kullanılmaktadır. Perlitin adsorpsiyon özelliğini göstermesinin sebebi %70'den fazla silika içermesindedir. Kimyasal bakımdan birçok ortamda inert olarak bulunduğu için mükemmel bir süzme yardımcı maddesidir. Genleşmiş perlit cilalamada, boyada, parlaticı boyada, plastiklerde, reçine ve kauçuklarda dolgu maddesi olarak ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır [32].

Çizelge 2.3. Dünya Perlit Rezervi

ÜLKE	Rezerv (x10 ⁶ ton)	Diğer (x10 ⁶ ton)	Toplam (x10 ⁶ ton)
Kuzey Amerika			
A.B.D.	200	500	700
Meksika	5	5	10
Avrupa			
Türkiye	1000	3000	4000
Yunanistan	100	100	200
Macaristan	5	5	10
İtalya	5	5	10
Sovyetler Birliği	500	1000	1500
Diğer	15	55	70
Asya, Afrika, Okyanusya			
Japonya	10	25	35
Yeni Zelanda	10	15	25
Diğer	10	30	40
Dünya Toplam	1860	4740	6600

❖ Perlitin teknik özellikleri

Perlitin uygulama alanlarının pek çoğunda birden fazla özelliğinin etkili olduğu görülürken bazı uygulama alanlarında ise yalnız bir özelliğinin etkili olduğu bilinmektedir. Genleştirilmiş perlitin farklı uygulama alanlarındaki istenen özellikleri şöyledir [33].

Gözeneklilik ve Hafiflik: Perlitte emicilik ve yüzeyde adsorpsiyon özelliğinin bulunması gözeneklilik olarak tanımlanmaktadır. Bu özellik perlit taneciklerindeki boşluk hacminin toplam tanecik hacmine oranlanmasının ortalamasıdır [34]. Prefabrik yapı malzemesi ve dolgu malzemelerinde önemlidir. Hafiflik, gözenekliliğin neticesinde ortaya çıkmaktadır [34].

Ses, Isı Yalıtıcılık ve Kimyasal İnertlik: Ses ve ısı yalıtıcılık özelliği, gözenekli yapının neticesinde ortaya çıkmaktadır [34]. Perlit, kimyasal reaksiyonlara girmeyen, suda çözünmeyen yapıya sahip ve kararlı kimyasal yapısı olan bir maddedir. Bu yapısından

dolayı farklı kimyasal maddelerle birlikte, onların özelliklerini etkilemeden kullanılabilmekte ve fiziksel özellikleriyle de katkıda bulunabilmektedir [34].

Yanmazlık: Perlit, hafiflik ve yalıtıcılıkta kendine rakip olabilecek organik kökenli yapay malzemelere nazaran yanmazlık özelliğine sahip olan anorganik bir yapıdadır. Özellikle yangından korunmak istenen yapı malzemelerinde kullanılmasının sebebi yanmazlık özelliğinin yanında yüksek sıcaklıklara uzun süre dayanabilme ve ısı yalıtıcılık özelliğinin bulunmasıdır [34].

3. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Teresa Pérez-Corona ve ark. (1997); ekmek mayası olarak bilinen *Saccharomyces cerevisiae* 'yi kullanarak Se(IV), Se(VI), Sb(III) ve Sb(V) iyonlarının musluk suyu, deniz suyu ve nehir suyundan uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Çözelti pH'sı, sıcaklık, inkubasyon süresi, biyomas kütlesi ve analit miktarı biyosorpsiyon verimi üzerindeki etkisini incelediler ve bu parametrelerin verim üzerinde etkili olduğunu belirlediler [37].

Khalid ve ark. (2000); pirinç kabuklarının çözüldüğü antimon uzaklaştırılmasında ki potansiyelini batch metodunu kullanarak incelediler. Adsorpsiyon davranışına ilişkin termodinamik fonksiyonlar ve izoterm eğrilerini incelediler. Adsorpsiyon davranışının Freundlich izoterm modeline uyduğunu ve adsorpsiyonun sıcaklıkla arttığını tespit etmişlerdir [36].

Xu ve ark. (2001); ticari olarak satılan aktive edilmiş alimina üzerinde antimon iyonlarının adsorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Bu çalışmada aktive edilmiş alüminanın o ana kadar ki çalışılan adsorbanlardan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve pH 2,8-4,3 aralığında antimon iyonlarının yüksek olasılıkla elektrostatik çekim veya spesifik adsorpsiyon mekanizmasıyla yüzeyinde tutunduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca antimon iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklıkla birlikte arttığını, nitrat, asetat, arsenit, klorit, ve silikat iyonlarının sulu çözültiye eklenmesiyle çok fazla değişmediği fakat askorbat, arsenat, fosfat, sülfat, edta, tartarat ve sitrat iyonlarının ise adsorpsiyonu önemli derecede azalttıklarını rapor etmişlerdir[39].

J.Tomko ve ark. (2006); çalışmada 3 farklı makro mantar türünü (*Agaricus campester*, *Amanita muscaria* ve *Trametes gibbosa*) kullanarak sulu çözüldüğü bakır, alüminyum ve antimon biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. *Trametes gibbosa* biyomasının incelenen metallerin tamamında %90'a kadar veriminin çıktığını bulmuşlardır. Biyosorpsiyon veriminin; biyosorbentin boyutu, konsantrasyonu, çözüldüğünün pH'sı ve iyon bileşimine bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. *Agaricus campester* en yüksek bakır tutma verimliliği gösterdi. *Amanita muscaria* diğerlerine nispeten antimon tutma yeteneği göstermiştir (%95) [35].

Leuz ve ark. (2006); çalışmada Goethite üzerinde Sb(III) ve Sb(V) adsorpsiyon davranışı incelemişlerdir. Çalışmada goethite kullanılarak Sb iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması ya da goethide üzerinde adsorplanmış Sb(III) iyonlarının yükseltgenip daha sonra salı verilmesi yoluyla uzaklaştırılması işlemleri incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemi 0,01 ve 0,1 M $KClO_4$ çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiş olup pH ve Sb konsantrasyon etkisi incelenmiştir. Sb iyonlarının yükseltgenme işlemi hem çözeltide hemde katı fazda izlenmiştir. Sonuçlar Sb(III) ve Sb(V)'in goethite yüzeyinde saklı küre (inner-sphere) yüzey kompleksleri oluşturduğunu göstermiştir. Sb(III) goethite 3-12 aralığında kuvvetlice adsorbe olurken Sb(V) ise pH 7'nin altında adsorbe olmuştur. Yüksek iyonik kuvvet durumunda Sb(V) in desorpsiyonu daha düşük pH'larda gerçekleşmiştir. Bu muhtemelen $KSb(OH)_6^0$ iyon çiftlerinin oluşmasından kaynaklanmıştır. Sb(V) için elde edilen adsorpsiyon dataları modifiye edilmiş üçlü tabaka yüzey kompleksleme modeline uyduğu saplanmıştır. 7 gün içerisinde pH (3- 5,9 -9,7)'de goethite üzerinde adsorplanmış Sb(III)'ün kısmen oksitlenebildiği gözlemlendiği çalışmada ayrıca demir hidroksitler üzerinde Sb(III) iyonlarının adsorpsiyon (geniş pH aralığında) Sb(V) iyonlarının oksidasyon ve salı verilmesi için en temel bir yol olabileceği sonucuna varılmıştır [41].

Guo ve ark. (2009); pıhtılaşıma-yumaklaşma-çökeltme yoluyla içme sularında Sb(III) ve Sb(V)'in uzaklaştırılması işlemlerini incelemişlerdir. Bu çalışmada başlangıç kirlilik düzeyi pıhtılaştırıcının tipi, miktarı, ortamın pH'sı ve müdahil iyonların etkilerine bağlı olarak uzaklaştırma belirliliği araştırılmıştır. Demir klorür ile Sb(V) iyonları pH 4,5-5,5 aralığında maksimum verimle uzaklaştırılırken bu verimin artan pH ile azaldığı görülmüştür. Ancak pH 4-10 aralığında Sb(III) iyonlarının uzaklaştırma verim olduğu iyi bulunmuştur. Diğer taraftan alüminyum sülfat kullanılarak yapılan işlemlerde ise uzaklaştırma verimliliğinin demir klorürle yapılan işleme nispeten daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ortamdaki humik asit ve fosfat varlığı Sb(V) iyonlarının uzaklaştırılmasını engellediği Sb(III) iyonlarında uzaklaştırılmasında ise etkili olmadıkları tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca pıhtılaştırıcı olarak seçilen materyalin tipi, antimon türü ve pH'nın pıhtılaştırıcı miktarı ve başlangıç kirlilik konsantrasyonuna nispeten daha fazla etkili olduğu belirlenmiştir. Çalışmada sonuç olarak Sb(III) ve Sb(V) iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılması için demir klorür ile pıhtılaşıma-yumaklaşma-çökeltme yönteminin en uygun metot olduğu bulunmuştur [42].

Biswas K.B ve ark. (2009); bu çalışmada öncelikle jel kıvamına getirilen portakal kabuğu atıklarına Zr(IV) ve Fe(III) iyonları yüklenmiştir. Daha sonra metal yüklü bu atık adsorban maddenin Sb(III) ve Sb(V) iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması ve geri kazanımı incelenmiştir. Portakal kabuğu atığına 1,4 mmol/g Zr(IV) yüklenebilirken 1,87 mmol/g Fe(III) yüklenmiştir. Zr(III) yüklü portakal kabuğu jelinin Sb(III) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,94 mmol/g iken Sb(V) iyonları için 1,19 mmol/g olarak bulunmuştur. Fe(III) yüklü adsorban jel için benzer sonuçlar bulunmuş olup Sb(III) için adsorpsiyon kapasitesi 1,12 mmol/g Sb(V) 1,19 mmol/g olarak tayin edilmiştir. Karbonat, klorür, nitrat ve sülfat iyonlarının sulu çözeltideki varlığının bu iyonların adsorpsiyonu etkilemediği sonucuna varılmıştır. Çalışmada uygun bir elisyon (yürütme amaçlı) çözücü kullanılarak geri kazanım deneyleri yapılmıştır. Antimonun sülfid bileşikleri halinde çöktürülerek ortamdan geri kazanılması etkili bir metod olarak görülmüştür. Çalışma sonuçları değerlendirilirken hazırlanan metal; düşük maliyetli, kolay elde edilebilir ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip yüklü jelin sulu çözeltiden antimon iyonlarının etkili bir şekilde uzaklaştırılabilecek olması ve geri kazanılabileceği sonucuna varılmıştır [43].

Sarı ve ark. (2010); doğal diatomit kullanarak sulu çözeltiden antimon uzaklaştırılması işleminin denge, termodinamik ve kinetiğini incelemişlerdir. Batch metodunun kullanıldığı bu çalışmada pH ve iyonik kuvvetinin etkisini incelemişlerdir. Diatomitin pH 6'da maksimum adsorpsiyon kapasitesini 35,2 mg/g olarak bulmuşlardır. Sb iyonlarının diatomit yüzeyine fiziksel olarak tutunduğunu göstermişlerdir. Ayrıca hesapladıkları kinetik parametreler antimonun diatomit yüzeyinde tutunmasını çalışılan şartlarda kendiliğinden olabileceğini, ekzotermik olarak mümkün olabileceğini ve kinetik mekanizmanın yalancı 2. dereceden kinetik modeli izlediğini rapor etmişlerdir[38].

Xi ve ark. (2011) batch metodunu kullanarak bentonit üzerinden Sb(III) ve Sb(V)'in adsorpsiyon davranışını incelemişlerdir. Çalışmada çalkalama süresi, sıcaklık, başlangıç antimon konsantrasyonu gibi faktörlerin adsorpsiyon üzerindeki etkiler araştırılmıştır. Kinetik çalışmalar her iki metal için adsorpsiyon işleminin 24 saat içerisinde dengeye ulaştığını göstermiştir. Adsorpsiyon bulguları 3 farklı sıcaklıkta langmuir ve freundlich denklemleriyle modellenmiştir. Termodinamik parametreler

Sb(III) adsorpsiyonunun endotermik Sb(V) adsorpsiyonunun ise ekzotermik karakterli olduğunu göstermiştir [44].

Xu ve ark. (2011), Fe-Mn ikili oksiti, FeOOH ve MnO₂ kullanılarak sulu çözülden Sb(III) uzaklaştırılması işleminin mekanizmasını incelemişlerdir. Fe-Mn ikili oksitin maksimum antimon tutma kapasitesinin (1,76mmol/g) FeOOH (0,83mmol/g) ve MnO₂ (0,81mmol/g)'e kıyasla daha yüksek olduğu rapor edilmiştir [46].

Zhang ve ark. (2011), bir tür siyano bakteri (*Synechocystis sp.*) kullanarak batch metoduyla sulu ortamdan Sb(III) iyonlarının biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışılan biyosorbentin Sb(III) tutma kapasitesini 4,68 mg/g olarak rapor etmişlerdir. İzotermal sorpsiyon bulgularını langmuir ve freundlich modelleriyle tanımlamışlardır. Sb(III) iyonlarının söz konusu bakteri hücrelerine bağlanması işleminin birkaç mekanizmayla gerçekleşebileceği ifade edilmiştir. Kinetik bulgular biyosorpsiyon işleminin yalancı 2.derecen modele uygun olduğunu göstermiştir [47].

Wu ve ark. (2012); siyanobakteri (mavi ve yeşil renkli olup oksijen ve hava varlığında fotosentez yapabilen bakteri) türü olan (*Microcystis*) taze deniz suyu bakterisini kullanarak Sb(III) uzaklaştırması çalışmasını yapmışlardır. pH 4'te kuru numunenin maksimum biyosorpsiyon kapasitesini 4,88 mg/g olarak bulmuşlardır. NaCl iyonik etkisinin biyosorpsiyon kapasitesi üzerinde olumsuz bir etki yaptığını, biyosorpsiyon işlemini yalancı 2. dereceden (Pseudo-second-order) hız kinetiğini izlediğini, 4mol/L HCl asit kullanılarak maksimum desorpsiyon verimine ulaşıldığını bu biyomasın minimum 5 kez kullanılabileceğini karboksil, hidroksil ve amino gruplarının yüzey kompleksleşme yoluyla biyosorpsiyon işleminde yer aldığını rapor etmişlerdir[40].

Anjum ve Datta (2012), sentetik bir çözüde modifiye edilmiş ve ham montmorillonite (MMT) kullanılarak antimon uzaklaştırılması işleminin kinetik davranışını incelemişlerdir. Batch metodunun kullanıldığı bu çalışmada çözelti pH'sı, başlangıç metal konsantrasyonu ve çalkalama süresinin adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkileri ayrı ayrı incelenmiştir. Deneysel sonuçlar 25 °C derecede ve pH 6'da 100 µg/ml'lik Sb(III) çözeltisinden adsorpsiyon işleminin %99'luk bir verimle gerçekleştiğini göstermiştir. Kinetik bulgular ise her iki adsorbent üzerindeki adsorpsiyon işleminin kimyasal sorpsiyonla gerçekleştiğini göstermiştir [45].

4.MATERYAL METOD

4.1. Absorbentler ve kimyasal reaktanlar

Saf perlit izper Ltd. (İstanbul-Türkiye) firmasından temin edildi. Saf perlitin kimyasal bileşimi üretici firma tarafından sağlandı. Saf perlit ağırlıkça %71-75 SiO₂, %12,5-18,0 Al₂O₃, %2,9-4,0 Na₂O, %4,0-5,0 K₂O, %0,5-0,2 CaO, %0,1-1,5 Fe₂O₃ ve %0,03-0,5 MgO bileşenlerinden oluşmaktadır. GP'nin yüzeyi mangan oksit (MnO₂) ile modifiye edildi. Elde edilen numune Mn-MGP olarak adlandırıldı. Çalışmada kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup ileri bir saflaştırma işlemi uygulanmaksızın kullanıldı.

4.2. Manganla modifiye edilmiş saf perlitin hazırlanması (Mn-MGP)

Saf perlit yüzey modifikasyonu mangan klorür ve sodyum hidroksit ile muamele edilerek gerçekleştirildi [48]. Saf perlit örneği (20 g), 6 mol L⁻¹ sodyum hidroksit içerisindeki 2 saat boyunca 90°C bekletildi. Daha sonra karışım 100 ml'lik 2,5 mol L⁻¹ mangan klorür (pH değeri hidroklorik asit ile 2' ye ayarlanmış) ile birleştirildi ve bu karışım oda sıcaklığında 10 saat bekletildi. Modifiye edilmiş GP süzüldü ve üst faz ayrıldı. Mangan hidroksiti GP yüzeyinde çöktürmek için 6 mol L⁻¹ sodyum hidroksit ile 10 saat boyunca oda sıcaklığında muamele edildi. Mangan hidroksitin oksidasyonunu kolaylaştırmak için numune açık havaya maruz bırakıldı. Modifiye edilmiş saf perlit numunesi su ile yıkandı, 105 °C de kurutuldu ve Mn-MGP numunesi olarak işaretlendi. Numunelerin mangan içeriği Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS; Perkin Elmer Analyst 700 model Norwalk, CT, USA) ile belirlendi.

4.3. Absorbentlerin karakterizasyon teknikleri

GP ve Mn-MGP' nin yüzey alanı ve adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği BET (Gemini VII 2390 V1.03, Micromeritics Instrument Corp. USA) metodu ile ölçüldü. GP ve Mn-MGP numunelerinin yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM; LEO 440, USA) cihazı ile incelendi.

GP ve Mn-MGP'nin kimyasal karakterizasyonu fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FT-IR; JASCO 430 model, Japan) spektroskopisi ile gerçekleştirildi. Ayrıca adsorpsiyon sonrasında bu spektroskopik metot kullanılarak adsorbentlerin yüzeylerindeki antimon

iyonları arasındaki olası kimyasal etkileşimler karakterize edildi. FT-IR analizleri KBr diskleri kullanılarak yapıldı. İlgili spektrumlar 400-4000 cm^{-1} aralığında kaydedildi.

4.4. Batch adsorpsiyon prosedürü

Adsorpsiyon deneyleri batch metodu kullanılarak yapıldı. Sb(III) standart çözücüsü (1000 mg L^{-1}) SbCl_3 kullanılarak hazırlandı (Merck, Darmstadt, Germany). Belli miktarda adsorbent belli konsantrasyondaki Sb(III) sulu çözeltisine ilave edilerek (25 ml) termostatik çalkalayıcı (Selecta multimatic-55, Spain) üzerinde belli bir süre ile 150 rpm ve $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırıldı. pH değeri 2-4, 4-6, 6-8 pH aralığında olan tampon çözeltiler sırasıyla fosforik asit/sodyum dihidrojen fosfat, asetik asit/sodyum asetat ve amonyak/amonyum klorür kullanılarak hazırlandı. pH ölçümleri dijital pH metre (Sartorius pp-15, Germany) kullanılarak gerçekleştirildi. Santrifürij ile adsorbent faz çözelti fazından ayrılarak çözelti fazındaki Sb(III) konsantrasyonu HGAAS sistemi ile tayin edildi. 231,2 nm'deki antimon tayini için 15 nm oyuk katot lamba kullanıldı. Spektral bant genişliği 0,7 nm olarak belirlendi. NaOH (0,5%) (w/v) içerisinde NaBH_4 (1,5%) (w/v) indirgeyici ajan olarak kullanıldı. Analitik ölçümlerde pik yüksekliği temel alındı. Okuma zamanı ve argon akış hızı sırasıyla 20s ve 70 ml dk^{-1} olarak ayarlandı. Batch adsorpsiyon işleminin optimum şartlarını belirlemek için; çalkalama süresi 5-120 dk, çözeltinin pH değeri 2-8, çözeltideki antimon konsantrasyonu 10-400 mg L^{-1} , adsorbent konsantrasyonu 1-16 g L^{-1} ve sıcaklık $20\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında değiştirilerek deneyler tekrarlandı. Deneylerin doğruluğunu, güvenilirliğini ve toplanan verilerin tekrarlanabilirliğini test etmek için ölçümler iki kez tekrarlandı.

GP ve Mn-MGP yüzeyindeki Sb(III) Adsorpsiyon miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplandı:

$$(\%) \text{ Adsorpsiyon} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (4.1)$$

C_i (mg L^{-1}) : çözeltideki Sb(III)'ün başlangıç konsantrasyonu

C_f (mg L^{-1}) : çözeltideki Sb(III)'ün son konsantrasyonu

4.5. Tekrar kullanılabilirlik prosesi

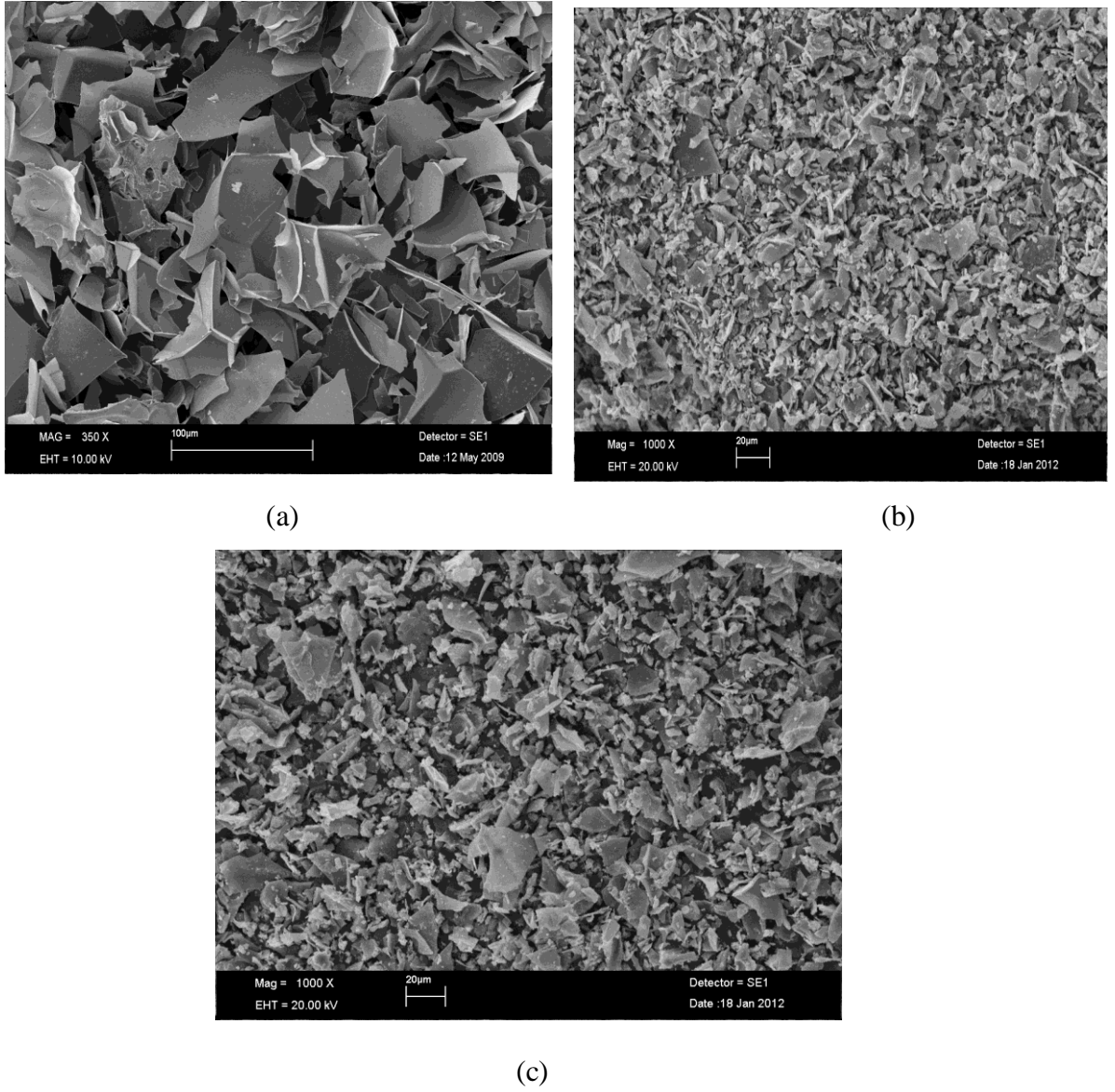
Hazırlanmış modifiyeli GP adsorbentinin adsorpsiyon-desorpsiyon güvenilirliğini belirlemek amacıyla bu işlem ardışık olarak 10 kez tekrarlandı. Desorpsiyon işlemi için $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl'den 10ml kullanıldı. Her bir döngü sonrasında çözeltideki antimon içeriği HGAAS ile belirlendi. Bir önceki işlemde ele geçen adsorbent $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl ve destile su ile yıkanarak bir sonraki işlemde kullanıldı.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Mn-MGP'in SEM analizi ile karakterizasyonu

Bu çalışmada GP yüzeyinde tutunan mangan miktarı $0,18 \text{ g g}^{-1}$ olarak tayin edildi. GP ve Mn-MGP adsorbentleri için adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (BET tarafından 4V/A) sırasıyla 1,90 ve 31,32 nm olarak belirlendi. GP ve Mn-MGP adsorbentlerinin yüzey alanı BET metodu kullanılarak sırasıyla $1,14$ ve $1,83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak ölçüldü.

SEM analizi adsorbentin yüzey morfolojisi ve temel fiziksel özelliklerine yeterli genel bir bakış açısı sağlar. Şekil 5.1(a-c)'de GP, Mn-MGP ve Sb(III) iyonları ile yüklü Mn-MGP'in SEM fotoğrafları görülmektedir. Şekil 5.1(a)'da görüldüğü gibi GP yüzeyindeki gözenekli ve kanallı yapı metal difüzyonunu mümkün kılar. Şekil 5.1(b)'deki Mn-MGP'nin yüzey morfolojisi GP'ninkinden farklıdır. Görüldüğü gibi mangan oksit modifikasyonundan sonra GP yüzeyindeki gözenek sayısı artarak yüzey genişlemiştir. Şekil 5.1(c)'de görüldüğü gibi Mn-MGP'in yüzeyindeki gözenekler ve kanallar Sb(III) iyonlarıyla dolmuştur. Yüzey morfolojik çalışmalar Mn-GP üzerine Sb(III)'ün adsorpsiyon işlemi bir yüzey dokusu ortaya konmuştur ve SEM görüntüsü ile teyit edilmiştir.



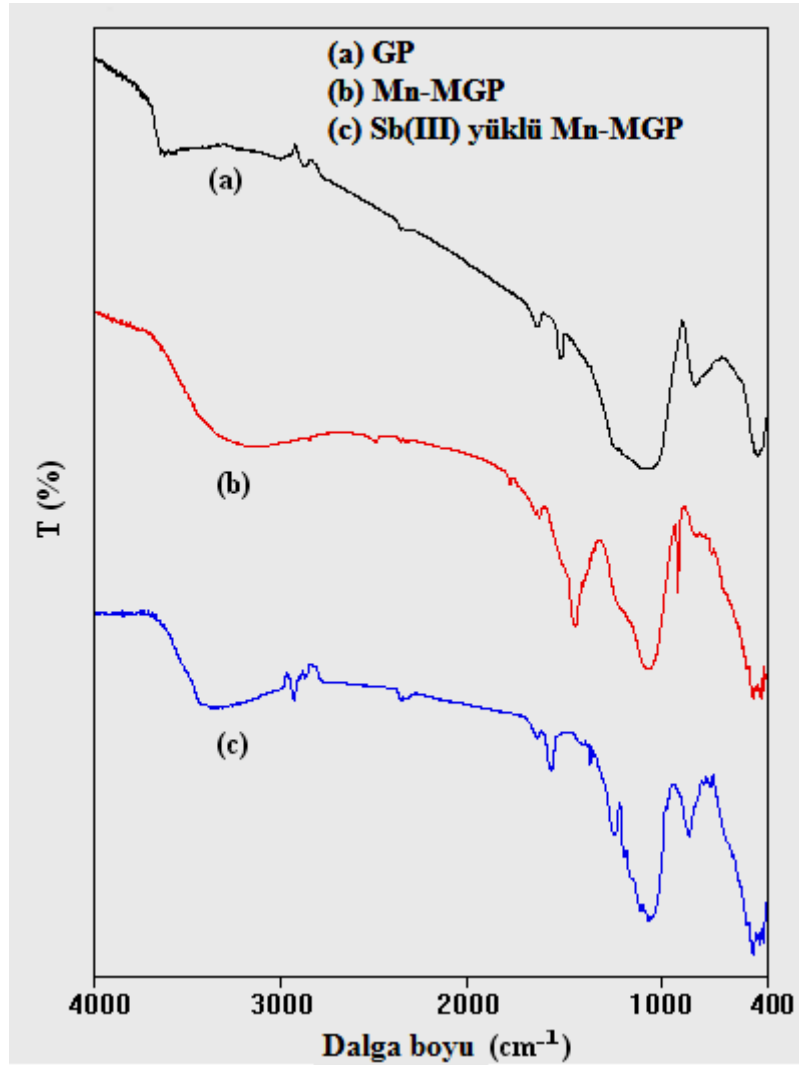
Şekil 5.1. (a) GP , (b) Mn-MGP , (c) Sb (III) iyonları ile yüklü Mn-MGP SEM fotoğraflarının görüntüsü

5.2. GP, Mn-MGP ve Sb(III) ile yüklü Mn-MGP'nin FT-IR analizi ile karakterizasyonu

Şekil 5.2'de GP, Mn-MGP ve Sb(III) ile yüklenmiş Mn-MGP'nin FT-IR spektrumu gösterilmiştir. GP'nin spekturumunda görüldüğü gibi H-O-H, Si-OH ve Al-OH gruplarının gerilme titreşim bantları sırasıyla 3434, 3639 ve 3623 cm^{-1} olarak gözlemlendi. 1627 cm^{-1} deki spektral bantlar GP'nin silika ya da alümina matrikslerindeki su moleküllerinin eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1355, 1035, 782 ve 453 cm^{-1}

deki bantlar Si-O ve Si-O-Si gruplarının gerilme bantlarına ve GP'nin Si-O grubu ve Al-O-Si grubunun deformasyon bantlarına karşılık gelmektedir. GP'nin mangan oksit ile modifikasyonundan sonra söz konusu bu bantlar yüzeyde tutunmuş mangan oksit molekülleriyle silanol grupları arasındaki farklı frekans değerlerine kaymıştır. Mn-MGP spekturumundaki 3147 cm^{-1} deki geniş bant tabakalar arası molekülleri ve hidroksil gruplarının OH gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. 1355 ve 1035 cm^{-1} deki bantlar sırası ile modifiye edilmiş GP adsorbent yüzeyindeki Mn-O ve Mn-O-Mn gruplarının gerilme titreşim bandlarına aittir. 782 cm^{-1} ve 453 cm^{-1} 'de gözlenen pikler Mn-MGP adsorbentinin FT-IR spektrumundaki diğer önemli mevcut pik ise Mn-O gerilme titreşimlerine ait deformasyon bantlarına karşılık gelmektedir. Benzer sonuçlar mangan oksit kullanılarak modifiye edilmiş diatomit için de rapor edilmiştir [48].

Mn-MGP yüzeyindeki Sb (III) adsorpsiyonundan sonra H-O-H, Mn-OH ve Mn-OH gruplarının gerilme titreşim bandları sırasıyla; 3361 , 3664 ve 3537 cm^{-1} değerlerine kaymıştır. Su moleküllerinin eğilme titreşimi 1621 cm^{-1} 'den 1629 cm^{-1} 'e kaymıştır. Mn-O grubunun deformasyon bandları 776 cm^{-1} ve 476 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi söz konusu fonksiyonel grupların gerilme ve titreşim bantlarındaki küçük frekans kaymaları yüzeydeki Sb(III) iyonları ile söz konusu fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimlerin varlığını göstermektedir. Bu etkileşimler Mn-MGP üzerindeki negatif yüklü (Mn-O⁻) grupları ile pozitif yüklü antimon iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimler şeklinde ya da Mn-OH grubundaki hidrojen atomunun (Sb³⁺) iyonları arasındaki karşıtlı yer değiştirme şeklinde düşünülebilir.

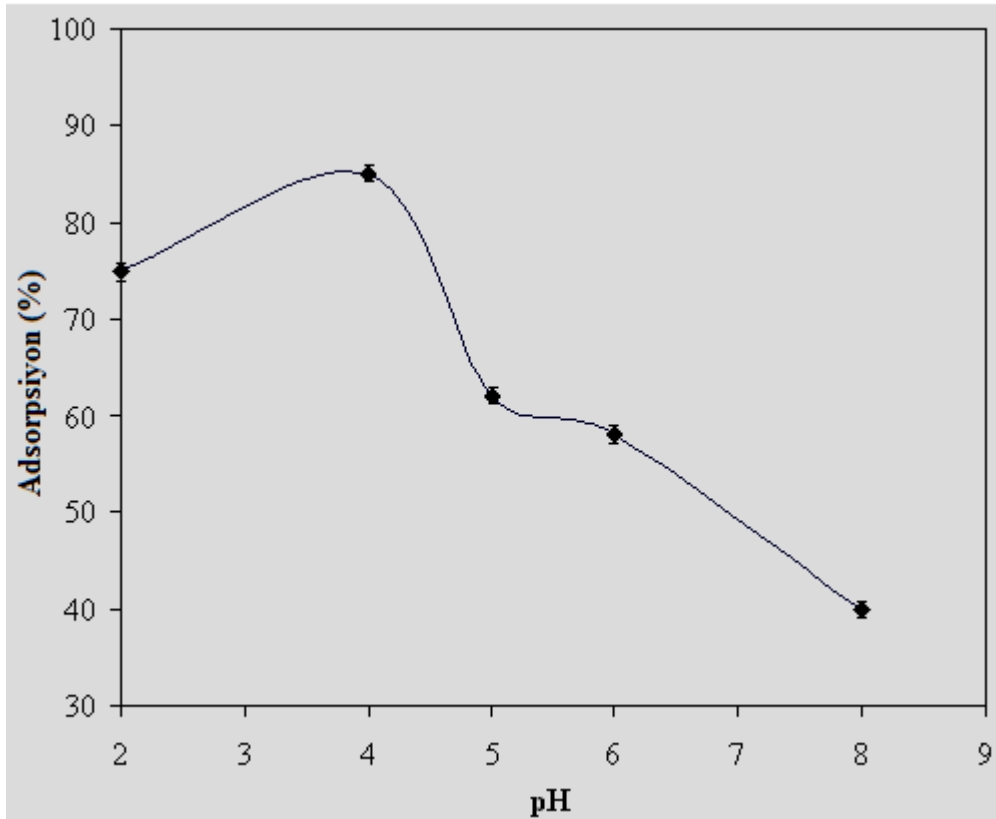


Şekil 5.2. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbentin FT-IR analiz bulguları

5.3. pH'in etkisi

Sulu çözeltilerdeki ağır metallerin adsorpsiyonu adsorbentin yüzey yükünü ve iyonlaşma derecesini etkileyen çözelti pH'sına bağlıdır [49]. Bu nedenle Mn-MGP üzerinde Sb(III) iyonunun adsorpsiyon davranışları 10 mg L⁻¹ metal konsantrasyonu, 4g L⁻¹ adsorbent konsantrasyonu, pH 2-8 aralığında ve 20 °C'de çalışıldı. Elde edilen sonuçlar şekil 5.3'de görülmektedir. pH 4-8 aralığında [HSbO₂] ve [Sb(OH)₃] türleri baskın olurken pH 2-4 aralığında ise [SbO]⁺ ve [Sb(OH)₂]⁺ türlerinin mevcuttur. pH>8'de ise sulu çözeltide [SbO₂]⁻ türleri oluşmaktadır [50]. Bu çalışmada, adsorpsiyon verimi pH 5-6 ve 8'de adsorpsiyon veri sırasıyla %62, %58 ve %40 iken pH 4'de en yüksek değere ulaşmıştır (%85). Bu nedenle sonraki deneylerde optimum pH 4 olarak

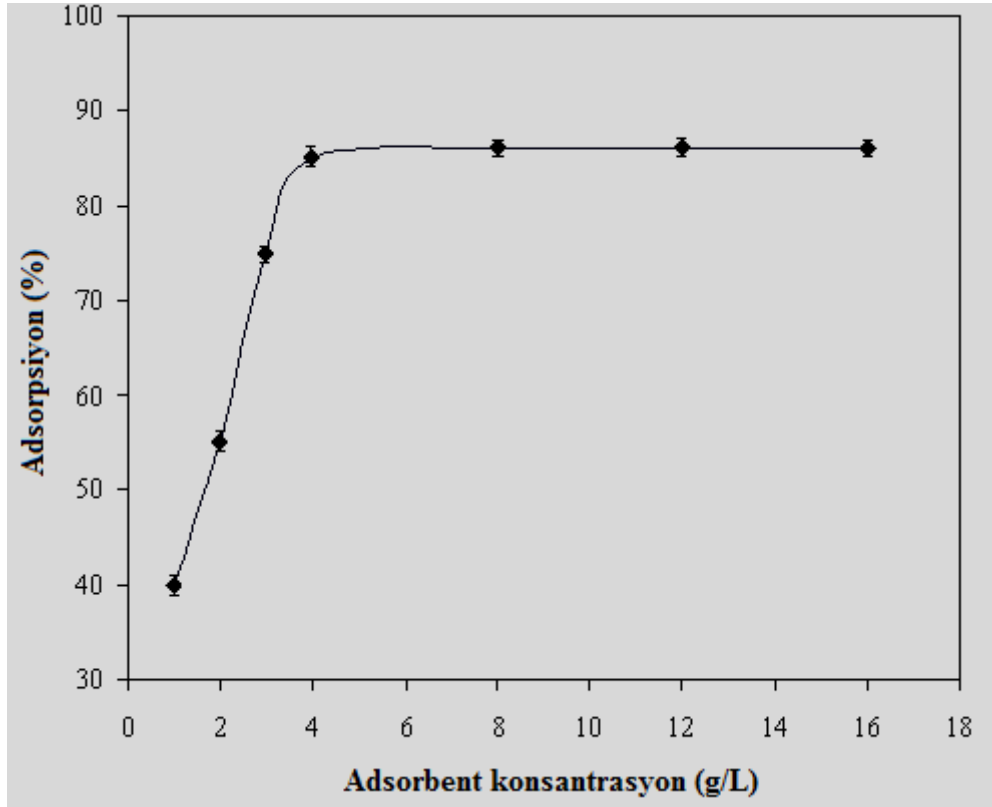
seçildi. pH 4'ün altındaki asitlik ortamda düşük adsorpsiyon gözlemlendi. Bunun nedeni ise çözelti ortamında bulunan bol miktardaki hidronyum iyonları ile çözeltideki Sb(III) iyonları arasındaki yüzeye tutunma yarışındandır. Hidronyum iyonlarının sayısı daha fazla olması sebebiyle Sb(III) iyonlarının ($[SbO]^+$ ve $[Sb(OH)_2]^+$) yüzeye tutunma verimi daha düşüktür. pH 4-6 aralığında adsorpsiyon veriminde gözlenen azalma yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon verimindeki azalma değerlerinde adsorpsiyonda ki azalma hidroksil iyonları ile baskın anyonik antimon türleri ($[SbO_2]^-$) arasındaki yüzeye bağlanma yarışından kaynaklanmaktadır. pH 4-6 aralığında ise adsorpsiyon verimi çözünür hidroksilat komplekslerinden dolayı oldukça düşüktür. Benzeri sonuçlar ve bu sonuçlara ilişkin benzeri yorumlar sabunlaştırılmış portakal kabuğu [43], geotit (α -FeOOH) [50], pirinç kabuğu [36] ve aktif alümina [39] üzerindeki Sb(III) tutunma çalışmalarında ifade edilmiştir.



Şekil 5.3. Mangane oksit modifiyeli perlit üzerinde Sb(III) adsorpsiyonuna pH etkisi (antimon konsantrasyonu: 10 mgL^{-1} ; sıcaklık: 20°C)

5.4. Adsorbent Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorbent konsantrasyonu adsorbentin kapasitesinin belirlenmesi açısından önemli bir parametredir. Adsorbent konsantrasyonunun adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi pH 4, 10mg L^{-1} metal konsantrasyonu ve $20\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık şartları altında incelenmiştir. Şekil 5.4'deki grafikten görüldüğü gibi adsorpsiyon verimi adsorbent konsantrasyonu 4g L^{-1} seçilinceye kadar önemli derecede artmış bu değerden sonra verimde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu sonuç istenilen düzeyde yüksek adsorpsiyon için adsorbent konsantrasyonunun 4g L^{-1} şeklinde yeterli olacağı anlamına gelmektedir. Adsorbent konsantrasyonundaki artış ile beraber adsorpsiyon verim yüzdesindeki artış; adsorbent yüzeyindeki tutucu bölgelerin (uçların) sayısındaki artıştan kaynaklanmaktadır. Adsorbent konsantrasyonunun 4g L^{-1} 'den 16g L^{-1} 'ye çıkartılmasına rağmen adsorpsiyon yüzdesinde önemli bir artış gözükmemesiyle birlikte optimum adsorbent konsantrasyonu sonraki deneyler için 4g L^{-1} olarak seçildi.

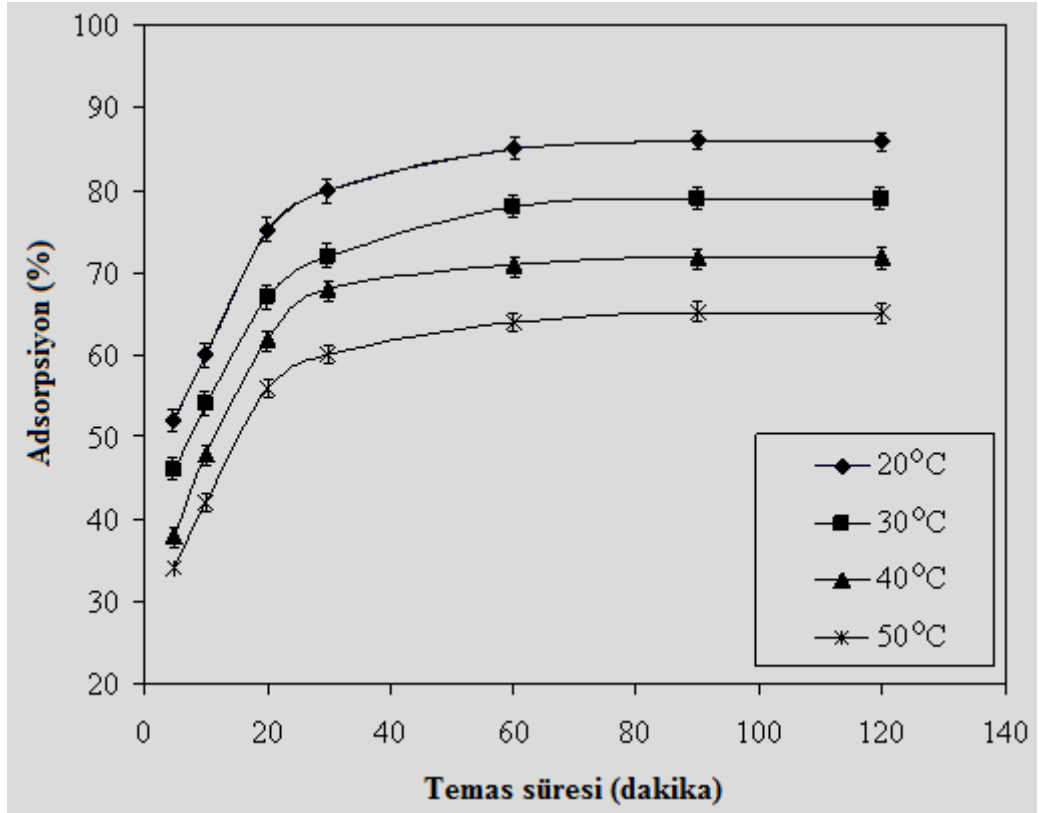


Şekil 5.4. Mangane oksit modifiyeli perlit üzerinde Sb(III) adsorpsiyonuna adsorbent konsantrasyonunun etkisi (antimon konsantrasyonu: 10 mgL^{-1} ; çalkalama süresi: 60 dakika; sıcaklık: 20°C)

5.5. alkalama süresi ve Sıcaklığın etkisi

Adsorpsiyon denge süresi ve sıcaklık pratik, hızlı ve yüksek verimli adsorpsiyon işlemleri için önemli parametrelerdir. Mn-MGP üzerindeki Sb(III)'ün adsorpsiyonu üzerinde çalkalama süresinin etkisi için deney şartları; 10 mg L⁻¹ metal konsantrasyonu, 4g L⁻¹ adsorbent konsantrasyonu ve pH 4 olarak seçildi. Şekil 5.5'de çalkalama süresinin adsorpsiyon verim yüzdesi üzerindeki etkisi görülmektedir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi Mn-MGP üzerindeki Sb(III) adsorpsiyon işlemi başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleşmiş (ilk 20 dakika) ve 60. dakikanın sonunda dengeye ulaşılmıştır. Bir başka ifadeyle adsorpsiyon işleminin ilk 20. dakikasında %75'lik bir verime ulaşılırken 60. dakikanın sonunda ise %85 şeklinde maksimum verim elde edilmiştir. Bu süreden sonra adsorpsiyon yüzdesinde önemli bir artış meydana gelmemiştir ve bu nedenle bu süre sonraki deneylerde optimum çalkalama süresi olarak seçilmiştir.

Mn-MGP üzerindeki Sb(III)'ün adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın; pH 4, 4g L⁻¹ adsorbent konsantrasyonu ve 60 dakika çalkalama süresi şeklindeki deneysel şartlarda incelendi. Şekil 5.5'de görüldüğü gibi çözelti sıcaklığı 20°C'den 50°C'ye arttırıldığında adsorpsiyon verim yüzdesi %85'den %65'e düşmüştür. Bu sonuç Mn-MGP üzerindeki Sb(III) adsorpsiyon işleminin ısı istemsiz (ekzotermik) olduğu anlamı taşımaktadır.



Şekil 5.5. Mangan oksit modifiyeli perlit üzerinde Sb(III) adsorpsiyonuna çalkalama süresi ve sıcaklığın etkisi (antimon konsantrasyonu: 10 mgL^{-1} ; pH: 4; Adsorbent konsantrasyonu: 4 gL^{-1})

5.6. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon izoterm modelleri; adsorbentin yüzey özellikleri ve afinitesini belirlemek ve sulu çözeltilerden ağır metal ve benzeri kirleticiler için sorbentlerin adsorpsiyon kapasitesini karşılaştırmak için kullanılır. Bu çalışmada adsorpsiyon denge bulguları Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine uygulandı. Langmuir modeli yüzeyinde sınırlı sayıda adsorplayıcı uç bulunduran bir adsorbent yüzeyindeki tek tabakalı sorpsiyon işlemini esas alır.

Non-linear Langmuir modelin formülü [51].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte:

q_e = sorbent üzerinde tutunan metal iyonunun denge konsantrasyonu (mg/g)

C_e = tutunmadan çözültide kalan metal iyon konsantrasyonu (mg/L),

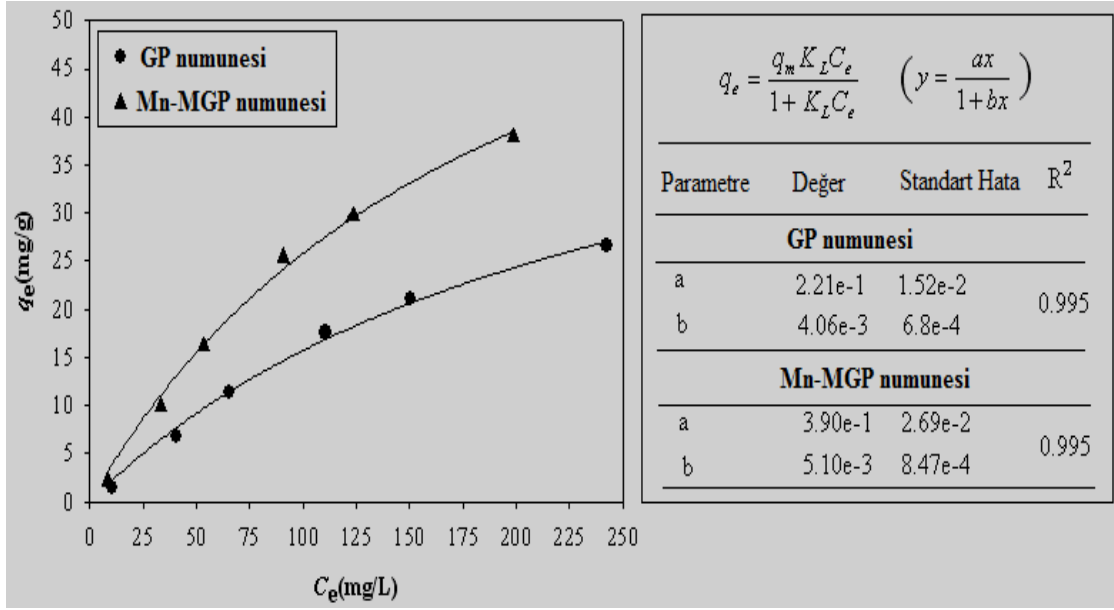
q_m = sorbentin tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

K_L = Langmuir sorpsiyon sabitidir (L/mg). Bu sabit sorpsiyon serbest enerjisi ile ilişkili bir sabittir.

K_L , q_m 'in tayininin yanı sıra standart hata analiz işlemi Non-linear (linear olmayan) regresyon analizi sigmaPlot yazılımı ((SigmaPlot 2001, SPSS Inc., USA)) kullanılarak yapıldı.

Çizelge 5.1. GP ve Mn-MGP numuneleri üzerine Sb(III) adsorpsiyonu için hesaplanmış langmuir model parametreleri

GP numunesi	
K_L (L mg ⁻¹)	4,1x10 ⁻³
q_m (mg g ⁻¹)	54,4
R^2	0,995
Mn-MEP numunesi	
K_L (L mg ⁻¹)	5,1x10 ⁻³
q_m (mg g ⁻¹)	76,5
R^2	0,995



Şekil 5.6. Adsorpsiyon denge bulgularının Langmuir izoterm eşitliğiyle modellenmesi (adsorbent konsantrasyonu: 4 gL⁻¹; çalkalama süresi: 60 dakika; pH: 4; sıcaklık: 20°C)

Standart hatalar yazılım tarafından otomatik olarak hesaplandığı için hata çubukları şekil 5.6'da verilen grafik üzerinde gösterilmedi q_e ve c_e arasındaki korelasyon katsayısı (R^2) GP ve Mn-MGP için 0,995 olarak bulundu. Bu değer her iki değişken arasında yüksek bir korelasyon olduğunu göstermektedir. GP ve Mn-MGP için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 55,5 ve 76,5 mg/g olarak bulundu. K_L değeri GP ve Mn-MGP için sırasıyla $4,1 \times 10^{-3}$ ve $5,1 \times 10^{-3}$ L mg⁻¹ olarak bulundu. Mn-MGP için daha yüksek adsorpsiyon kapasitesinin bulunmasının sebebi modifiye edilmiş yüzeyde yüksek negatif yüke sahip mangan oksit oluşumundan kaynaklanmıştır.

Çizelge 5.2'de GP ve Mn-MGP'in antimon tutma kapasitesi literatürde verilen diğer adsorbentlerle karşılaştırılmıştır. Tabloda verilen değerlere bakıldığında mangan oksitle modifiye edilmiş perlitin sulu çözeltilerden Sb(III) iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili bir adsorbent olduğunu söylemek mümkündür.

Çizelge 5.2. Mangan oksit modifiye edilmiş perlitin Sb(III) adsorpsiyon kapasitesinin değişik adsorbentlerle mukayesesi

Sorbent	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referans
Zr(IV)-yükü SOW	114,49	[43]
Fe(III)-yükü SOW	136,42	[43]
Liken (<i>Phycia tribacia</i>)	81,10	[52]
Ham Diatomit	35,20	[38]
Kimyasal bağlı adsorbent	21,92	[52]
Geoetit (α -FeOOH)	61,20*	[36]
Sulu Mangan oksit	17,05	[53]
Sulu Demir oksit	12,18	[53]
<i>Cyanobacteria microcystis</i>	4,88	[54]
Genisletilmiş perlit(GP)	54,40	Bu çalışmada
Mangan modifiyeli genişletilmiş perlit (Mn-MGP)	76,50	Bu çalışmada

* (ortalama değer)

Freundlich modeli heterojen adsorpsiyon yüzeyi ve aktif bölgelerdeki farklı enerjileri varsaymaktadır. Bu model [55] aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5.2)$$

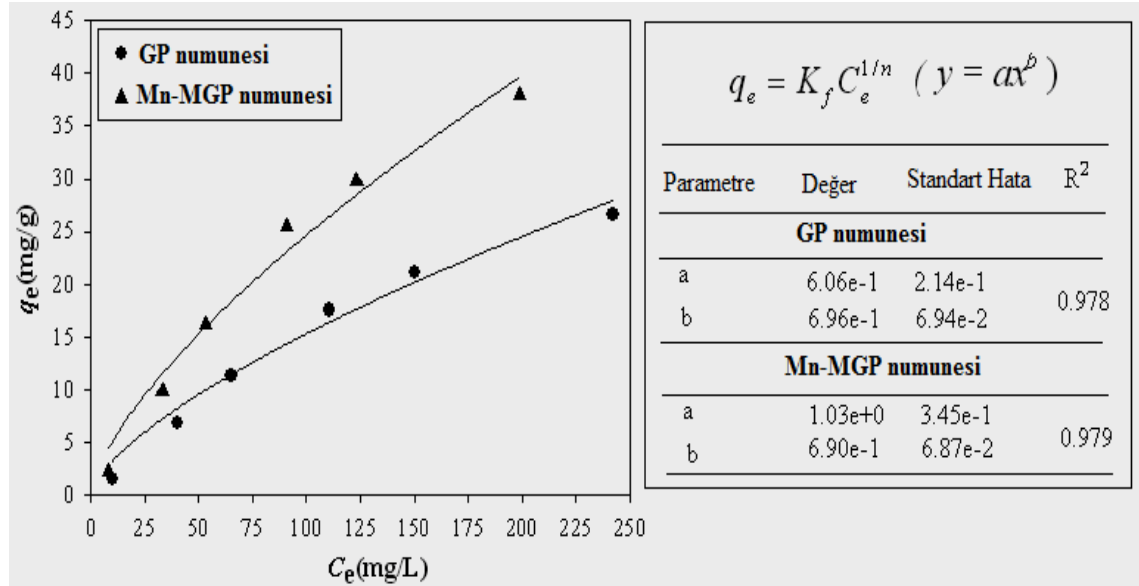
Bu eşitlikte K_f adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili bir sabit olup, $1/n$ ise adsorpsiyon yoluyla hesaplanan deneysel bir parameterdir.

Nonlinear freundlich izoterm modeli kullanılarak q_e ve c_e arasındaki değişim şekil 5.7'de görülmektedir burada da yine K_f ve $1/n$ değerleri non-lineer regrasyon analizi (SigmaPlot yazılımı, SigmaPlot 2011, SPSS Inc., USA) kullanılarak bulundu. GP ve Mn-MGP için K_f değerleri sırasıyla 0,61 ve 1,03 olarak ve $1/n$ değerleri ise sırasıyla 0,70 ve 0,69 olarak bulundu. $1/n$ değerinin 0 ile 1 arasında bulunması GP ve Mn-MGP numunelerinin Sb (III)'ün adsorpsiyonu için çalışılan şartlarda elverişli birer adsorbent olduklarını göstermektedir. Bu modele göre q_e ve c_e arasındaki korelasyon katsayısı(R^2)

sırasıyla 0,978 ve 0,979 olarak bulundu. Bu sonuçlar freundlich modelinin adsorplanan Sb(III) miktarıyla tutunmadan çözelti ortamında kalan Sb(III) miktarı arasındaki ilişkiyi açıklamakta yetersiz olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.3. GP ve Mn-MGP numuneleri üzerine Sb(III) adsorpsiyonu için hesaplanmış Freundlich model parametreleri

GP numunesi	
K_f	0,61
$1/n$	0,70
R^2	0,978
Mn-MEP numunesi	
K_f	1,03
$1/n$	0,69
R^2	0,979



Şekil 5.7. Adsorpsiyon denge bulgularının Freundlich izoterm eşitliğiyle modellenmesi (adsorbent konsantrasyonu: 4 gL^{-1} ; çalkalama süresi: 60 dakika; pH: 4; sıcaklık: 20°C)

Modifiye edilmiş perlit yüzeyindeki Sb(III) adsorpsiyon işleminin fiziksel ya da kimyasal mı gerçekleştiğine karar verebilmek için denge bulguları D-R izoterm modeline uygulanmıştır. Bu model [56] aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

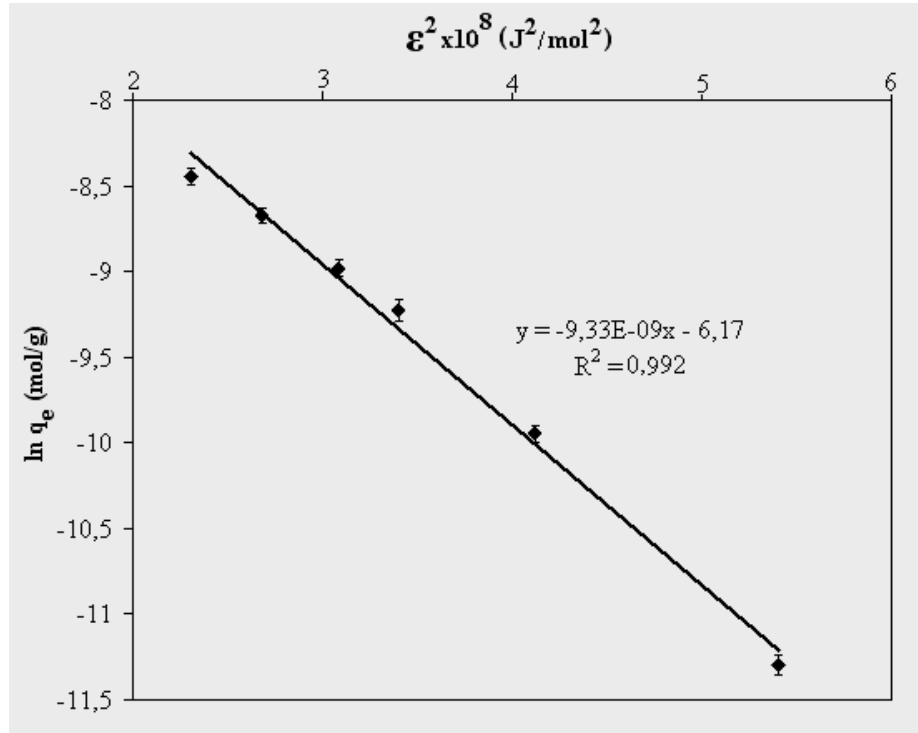
$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (5.3)$$

Bu eşitlikte q_e adsorbentin birim miktarında (g) tutunan metal iyonlarının miktarı (mol/g), q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mol/g), β ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi ile ilişkili aktiflik katsayısı (mol^2/J^2) ve ε ise polanyi potansiyelidir [$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$].

Şekil 5.8’de verilen ε değerlerine karşı çizilen q_m grafiğinin R^2 değeri 0,993 olarak bulunmuştur. Bu değer adsorpsiyon denge bulgularının D-R izoterm modeli ile oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir. Grafikte doğrunun y eksenini kestiği noktadan q_m değeri $9,6 \times 10^3$ mol/g olarak bulundu.

Çizelge 5.4. Mn-MGP numunesi üzerine Sb(III) adsorpsiyonu için hesaplanmış D-R model parametreleri

D-R model	
q_m (mol.kg^{-1})	$9,6 \times 10^3$
β ($\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$)	$1,27 \times 10^{-8}$
E (kJ. mol^{-1})	6,3
R^2	0,993



Şekil 5.8. Adsorpsiyon denge bulgularının D-R izoterm eşitliğiyle modellenmesi (adsorbent konsantrasyonu: 4 gL^{-1} ; çalkalama süresi: 60 dakika; pH: 4; sıcaklık: 20°C)

Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi (E ; kJ/mol) formülü aşağıdaki eşitlikle hesaplandı.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (5.4)$$

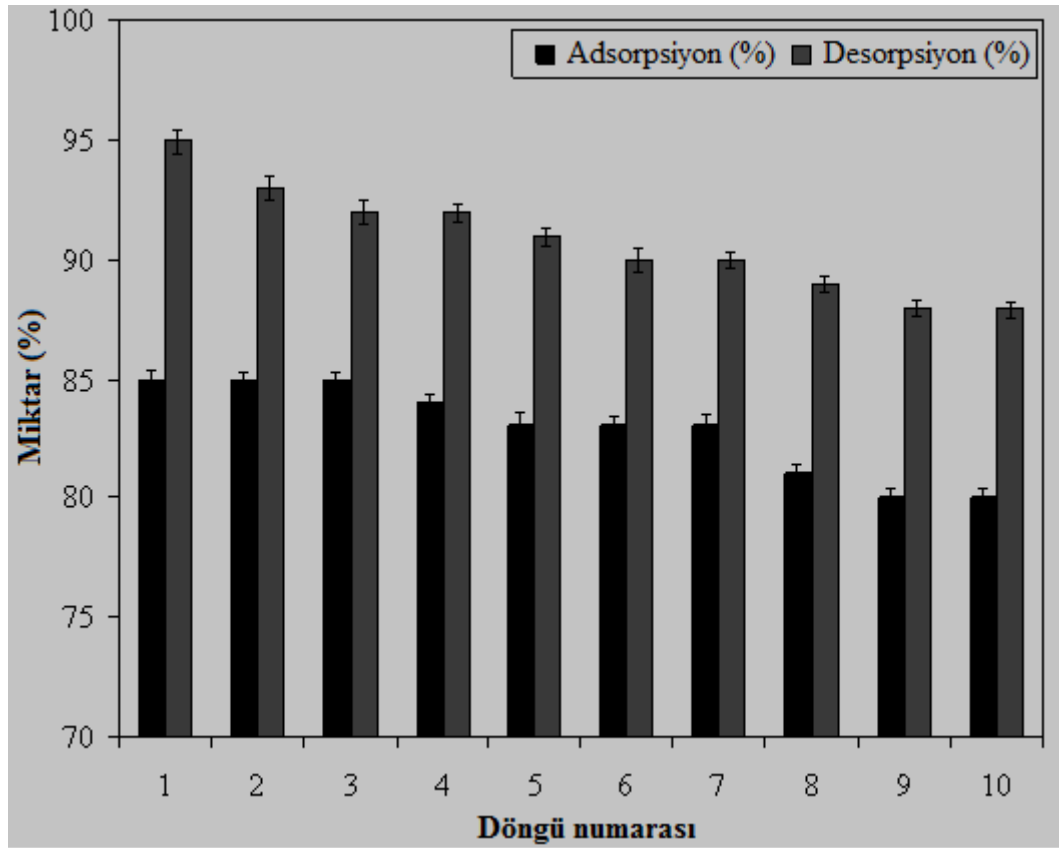
Bu eşitlikte hesaplanan E değeri adsorpsiyon işleminin fiziksel mi yoksa kimyasal mı gerçekleşeceği konusunda bilgi verir.

Eğer bu değer $8\text{-}16 \text{ kJ/mol}$ arasında ise tutunma işleminin kimyasal olarak gerçekleştiğini, 8 kJ/mol den küçükse tutunma işleminin fiziksel olarak gerçekleştiğini söylemek mümkündür [57].

Bu çalışmada ortalama sorpsiyon enerjisi $6,3 \text{ kJ/mol}$, olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç mangan oksit ile modifiye edilmiş perlit yüzeyinde Sb(III) tutunma işleminin fiziksel mekanizma ile gerçekleştiğini göstermektedir.

5.7. Tekrar Kullanılabilirlik

Bir adsorbentin herhangi bir metalin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında etkili olup olmadığı tekrarlanan sorpsiyon-desorpsiyon performansına bağlıdır. Bu çalışmada Mn-MGP adsorbentinin Sb(III) adsorpsiyonundaki etkinliğini belirlemek için adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi ardışık olarak 10 kez tekrarlanmıştır. Şekil 5.9'da bu döngü ile birlikte adsorpsiyon verimi ile ilgili değişim gösterilmektedir. İlk 7 döngü içerisinde adsorpsiyon yüzdesi hemen hemen sabit kalmıştır. 10. döngü sonunda ise adsorpsiyon verimi %5 oranında azalmıştır. Benzer şekilde, desorpsiyon verimi ilk 4 döngüde sabit kalmış ve 10. döngü sonrasında %7 kadar azalmıştır. Yeniden kullanılabilirlik performansını gösteren bu sonuçlar mangan oksitle modifiye edilmiş perlit adsorbentinin pratik kullanımlar için etkin olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.9. Desorpsiyon verimliliği ve tekrar kullanılabilirlik (antimon konsantrasyonu: 10 mgL^{-1} ; çalkalama süresi: 60 dakika; sıcaklık: 20°C)

5.8. Adsorpsiyon Kinetiği

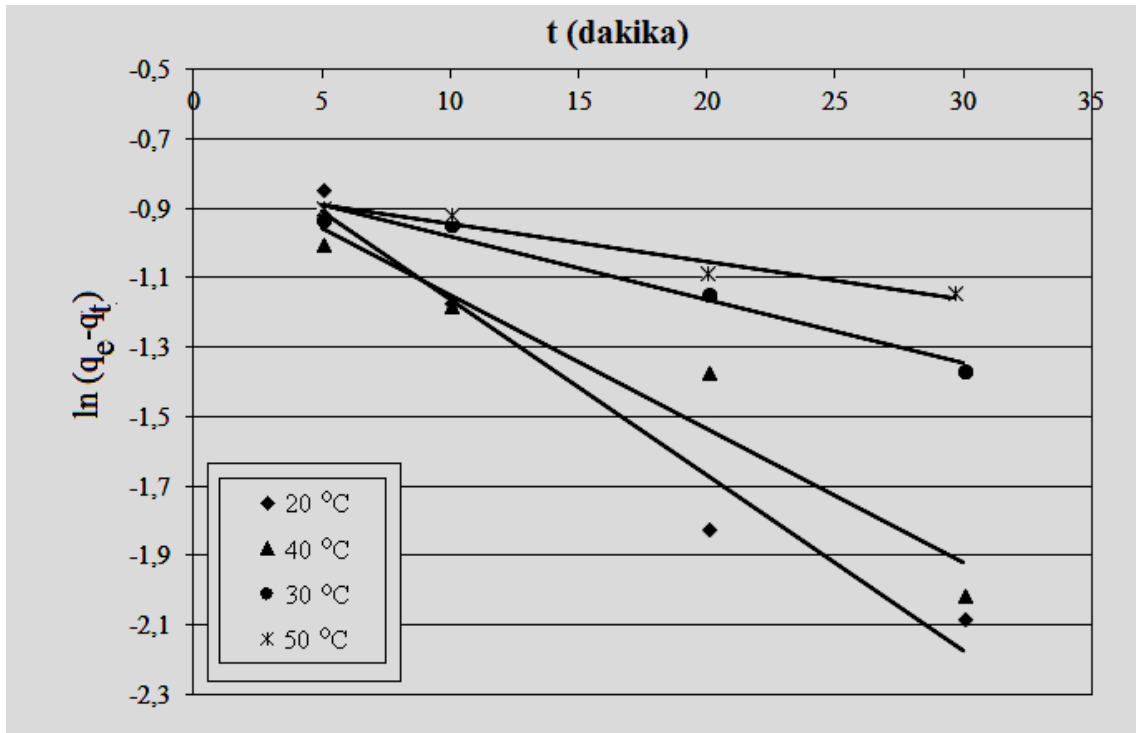
Adsorpsiyon verilerinin kinetik analizi öncelikle bu işlemin modellenmesi ve endüstriyel skala da tasarlanması için gerekli bilgiler olan; adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyon hızı ve hız sınırlayıcı mekanizma adımı gibi önemli bilgilere ulaşmamızı sağlar. Bu çalışmada da Mn-MGP üzerinde Sb(III)'ün adsorpsiyon işlemini kinetik açıdan değerlendirebilmek için yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden kinetik modeller adsorpsiyon denge verilerine uygulanmıştır. Yalancı 1.dereceden kinetik modele ait denklem [58] aşağıdaki gibidir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5.5)$$

Burada q_e ve q_t sırasıyla belli bir t anında ve dengeye ulaşıldığı andaki tutunan Sb(III) miktarını ifade etmektedir. k_1 ise yalancı 1. dereceden hız sabitidir.

Bu eşitliğe göre şekil 5.10'daki gibi $\ln (q_e - q_t)$ değerleri t 'ye karşı grafiğe geçirilmiştir.

Farklı sıcaklıklar için $q_{e,den}$, $q_{e1,hes}$, k_1 ve R^2 çizelge 5.5'de sunulmuştur.



Şekil 5.10. Adsorpsiyon denge bulgularının yalancı 1. dereceden kinetik eşitlikle modellenmesi

Tablodan da görüldüğü gibi çalışılan her bir sıcaklık için hesaplanan q_e değerleri deneysel değerlerden oldukça farklıdır ayrıca R^2 değerleri oldukça düşüktür. Bütün bu veriler yalancı birinci dereceden kinetik modelin Mn-MGP üzerindeki Sb(III) adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak için yetersiz olduğunu göstermiştir.

Çizelge 5.5. Yalancı 1. ve 2. dereceden kinetik modellenmelerine ilişkin bulgular

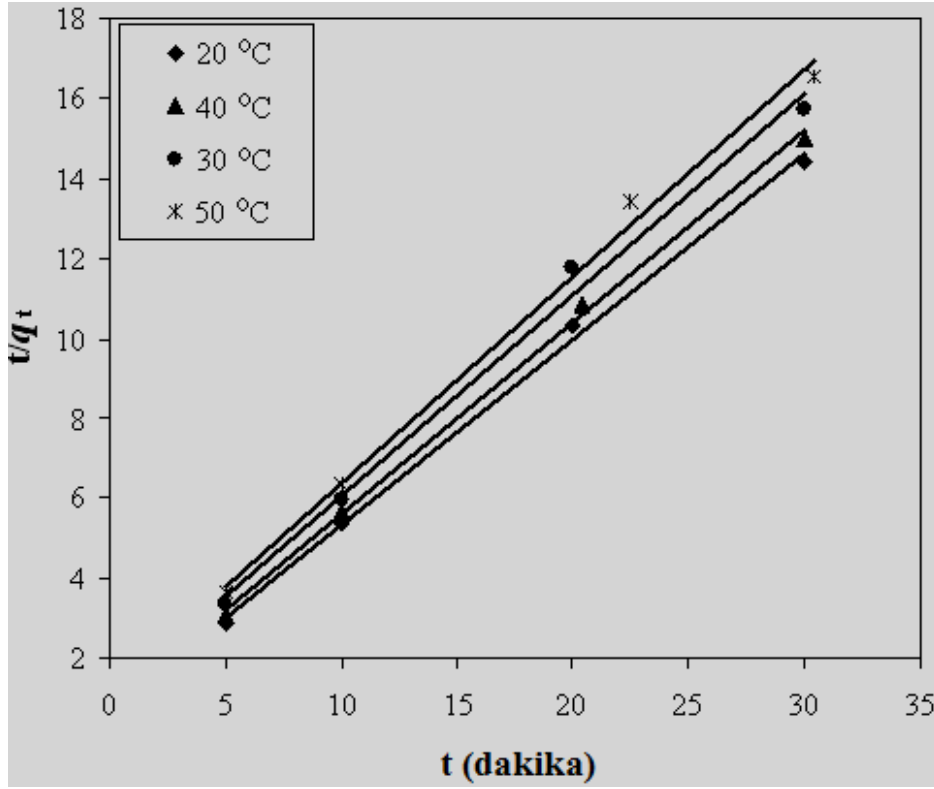
Sıcaklık (°C)	Yalancı 1. dereceden				Yalancı 2. dereceden		
	$q_{e,den}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	$q_{e1,hes}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg min)	$q_{e2,hes}$ (mg/g)	R^2
20	2,18	$4,8 \times 10^{-2}$	0,51	0,962	0,30	2,16	0,998
30	2,07	$3,8 \times 10^{-2}$	0,46	0,935	0,28	2,09	0,999
40	1,96	$1,8 \times 10^{-2}$	0,45	0,973	0,25	1,99	0,993
50	1,85	$1,1 \times 10^{-2}$	0,43	0,951	0,22	1,93	0,995

Adsorpsiyon denge bulguları ayrıca yalancı ikinci dereceden kinetik model [59] ile de test edilmiştir. Bu modele ait denklem aşağıdaki gibidir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (5.6)$$

Bu denklemde q_e ve q_t belli bir t anında ve denge anındaki tutunan Sb(III) miktarlarını ifade etmektedir. k_2 ise yalancı 2. dereceden hız sabitidir ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$).

Bu modelde kinetik davranışları tahmin etme olasılığı daha yüksektir [60]. Bu modele göre t/q_t değerleri t değerlerine karşılık şekil 5.11'deki gibi grafiğe geçirilmiş ve hesaplanan deneysel parametreler çizelge 5.5'de sunulmuştur.



Şekil 5.11. Adsorpsiyon denge bulgularının yalancı 2. dereceden kinetik eşitliği ile modellenmesi (metal konsantrasyonu: 10 mgL⁻¹; pH: 4; adsorbent konsantrasyonu: 4 gL⁻¹)

Çizelgeden de görüldüğü gibi çalışılan sıcaklıklar için R² değerleri 0,993-0,999 aralığındadır ve ayrıca teorik q_e değerleri deneysel q_e değerlerine oldukça yakındır. Bu durum Mn-MGP üzerindeki Sb(III) adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden kinetik denklemle çok iyi bir biçimde modellenebileceğini ortaya koymuştur.

5.9. Adsorpsiyon Termodinamiği

Bu çalışmada Mn-MGP üzerinde Sb(III) adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Hesaplanan termodinamik parametreler serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) bulgularını kapsar. Bu parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

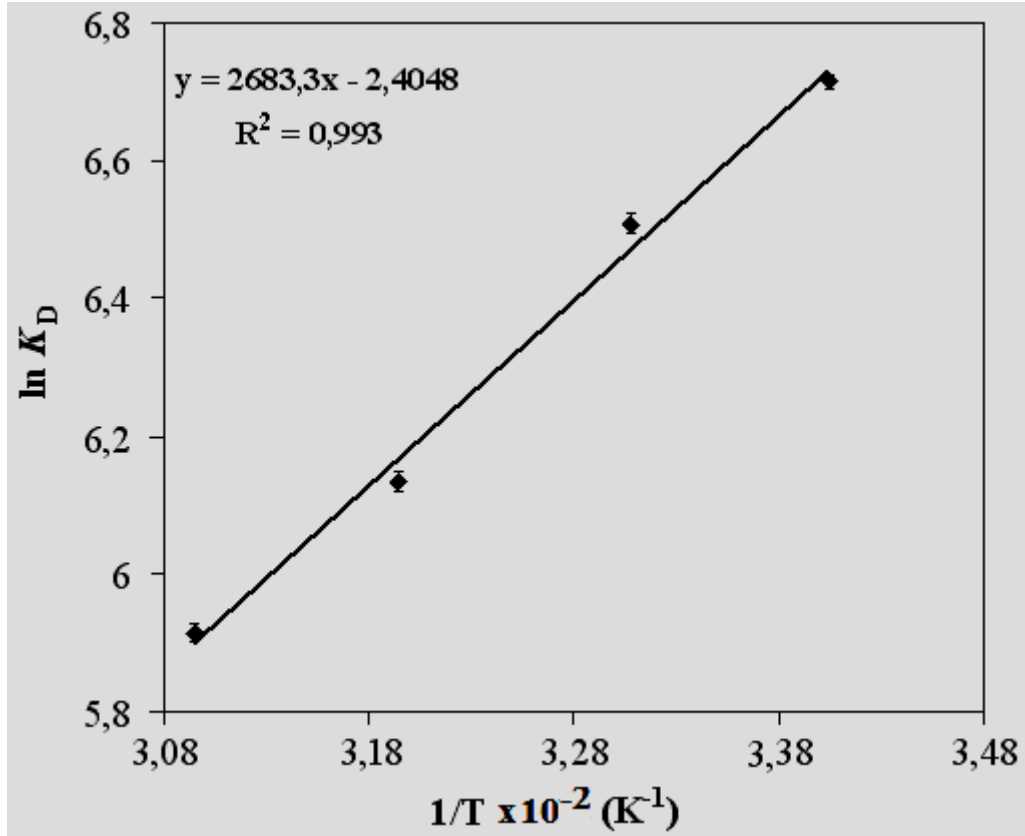
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_D \quad (5.7)$$

R evrensel gaz sabiti ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T sıcaklık (K) ve $K_D (q_e/C_e)$ dağılım katsayısını ifade eder [61].

Entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) parametreleri aşağıdaki formül ile tahmin edilmiştir.

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (5.8)$$

Eşitliğe göre $\ln K_D$ değerlerinin $1/T$ ye karşı grafiğe geçirilmesiyle şekil 5.12'deki gibi bir doğru elde edilmiştir bu doğrunun eğiminden ΔH° , y eksenini kestiği noktadan ise ΔS° parametreleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.12. $\ln K_D$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi (pH: 4; adsorbent konsantrasyonu: 4 g L^{-1} ; çalkalama süresi: 60 dakika)

Hesaplanan termodinamik parametreler çizelge 5.6'da sunulmuştur. Bu tabloya göre; negatif ΔH° değeri(-22,3kJmol⁻¹) Mn-MGP üzerinde Sb(III)'ün adsorpsiyon işleminin 20-50 °C aralığında ekzotermik olarak gerçekleştiği anlamını taşır. Negatif ΔS° değeri ise adsorpsiyon esnasında entropinin azaldığını göstermektedir. Bu durum çözelti durumundaki kaotik halin adsorbent üzerindeki kaotik hale nispetle daha yüksek olduğunu ifade eder. Bir başka ifadeyle adsorpsiyonla birlikte Sb(III) iyonlarının daha az kaotik (daha düzenli) hale ulaşmıştır. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) 20, 30, 40 ve 50 °C için sırasıyla -16,5, -16,3, -16,0 ve -15,9 kJmol⁻¹ olarak hesaplandı.

Çizelge 5.6. Farklı sıcaklıklarda Mn-MGP üzerine Sb(III)'ün adsorpsiyonu için hesaplanmış termodinamik parametreler

T/(K)	K_c (kg ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
293	825,5	-16,5
303	671,8	-16,3
313	461,7	-15,0
323	369,8	-15,9
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-22,3	
ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-19,9	

Negatif ΔG° değerleri çalışılan sıcaklıklarda söz konusu adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebileceğini ve sıcaklık arttıkça bu eğilimde arttığını göstermektedir. Ayrıca bu değer (-20,0 kJmol⁻¹'den daha düşük) Mn-MGP üzerine Sb(III)'ün adsorpsiyon sürecinde elektrostatik etkileşimin önemli bir rol oynayabildiğini belirtir ve bu sonuç D-R izoterm modeli ile iyi bir uyum içindedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada sulu bir çözeltilerden Sb(III)'ün uzaklaştırılması için GP ve Mn-MGP'in adsorpsiyon potansiyelini batch adsorpsiyon yöntemiyle incelenmiştir. Elde edilen bulgular sırasıyla aşağıda özetlenmiştir:

- (1) GP ve Mn-MGP adsorbentlerinin yüzey alanı BET metodu kullanılarak sırasıyla 1,14 ve 1,83 m² g⁻¹ olarak ölçülmüştür. GP yüzeyinde tutunan mangan miktarı 0,18 g g⁻¹ olarak tayin edilmiştir.
- (2) FT-IR spektroskopi analizi ile belirlenen sonuçlar; söz konusu fonksiyonel grupların gerilme ve titreşim bantlarındaki küçük frekans kaymaları yüzeydeki Sb(III) iyonları ile söz konusu fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimlerin varlığını göstermiştir. Bu etkileşimler Mn-MGP üzerindeki negatif yüklü (Mn-O⁻) grupları ile pozitif yüklü antimon iyonları (Sb³⁺) arasındaki elektrostatik etkileşimler şeklinde ya da Mn-OH grubundaki hidrojen atomu ile antimon iyonları arasındaki karşıtlı yer değiştirme şeklinde düşünülmüştür.
- (3) Sulu çözeltilerden Mn-MGP kullanılarak Sb(III) uzaklaştırma işlemine ait verimliliğin; çözelti ortamının pH'sı, sorbent konsantrasyonu, çalkalama süresi ve sıcaklık gibi deneysel parametrelerden etkilediği gözlenmiştir.
- (4) Deneysel parametreler sırasıyla; pH 4, çalkalama süresi 60 dakika, adsorbent konsantrasyonu 4g/L ve sıcaklık 20 °C olarak optimize edilmiştir.
- (5) Langmuir izoterm modeli Freundlich modeline kıyasla deneysel verilerle iyi bir uyum göstermiştir. Langmuir izoterm modelinden GP ve Mn-MGP için maksimum Sb(III) adsorpsiyon kapasitesi pH-4'de sırasıyla; 55,4 ve 76,5 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar Mn-MGP'nin adsorpsiyon kapasitesinin Sb(III) iyonlarının uzaklaştırılması için GP'ye kıyasla önemli ölçüde arttığı anlamına gelmektedir. Modifiye edildikten sonra GP'nin adsorpsiyon kapasitesindeki artış, GP yüzeyinde mangan oksit oluşumu nedeniyle yüzeydeki negatif yük yoğunluğunun artmasından kaynaklanmıştır. Ayrıca, yüzey alanındaki artış uzaklaştırma işlemi için önemli bir rol oynamıştır.
- (6) D-R izoterm modeli kullanılarak hesaplanan ortalama serbest enerji (6,3kJmol⁻¹) Mn-MGP yüzeyine Sb(III)'ün adsorpsiyonunun fiziksel olarak gerçekleştiğini kanıtlamıştır.

- (7) En yüksek desorpsiyon verimi (%95) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl kullanılarak elde edilmiştir. Ardışık 10 adsorpsiyon-desorpsiyon işleminden sonra Mn-MGP desorpsiyon verimliliğinde %5 ve adsorpsiyon verimliliğinde %7 oranında önemli olmayan düzeyde azalmalar tespit edilmiştir.
- (8) Kinetik bulgular, Mn-MGP'nin üzerindeki Sb(III)'ün adsorpsiyon sürecinin "yalancı 2. dereceden kinetik denklemlerle" en iyi bir şekilde modellenebileceğini göstermiştir.
- (9) Hesaplanan Termodinamik parametreler Mn-MGP'nin üzerinde Sb(III) adsorpsiyon işleminin çalışılan sıcaklık aralığında kendiliğinden ve ekzotermik bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir.

Sonuç olarak, GP'nin mangan oksit ile modifiye edilmesiyle elde edilen yeni Mn-MGP adsorbentin yüksek gözenekli, geniş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, iyi bir tekrar kullanılabilirlik performansı ve düşük maliyeti nedeniyle Sb(III) içeren atıkların arıtılması için umut verici bir potansiyele sahip olduğunu ifade etmek mümkündür.

Sonuçlara ek olarak aşağıdaki iki çalışma önerilmiştir:

- (1) Bu çalışmada, vermikulit, diatomit, bentonit vs. killerin yine mangan oksit, sulu demir oksit, alüminyum oksit gibi maddelerle modifiye edilerek sulu çözeltilerden antimon(III) uzaklaştırılmasına dair adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilip elde edilen sonuçlar kıyaslanabilir.
- (2) Perlit veya birinci öneride sözü edilen tipten adsorbentler kullanılarak içme suyu, meyve suyu veya atık su gibi gerçek ortamlardan Sb(III) uzaklaştırılmasına dair çalışmalar yapıp sonuçlar kıyaslanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Dönmez, R., 2006. Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu. (Y.Lisans Tezi), Celal Bayar Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- [2] Karışlı, H., 1994. Atıksu Arıtma Sistemleri, Uygulamaları ve İşletilmeleri Bildiriler Kitabı, TMMOB Makine Mühendisleri Odası yayın no:173, Adana, 1-13.
- [3] Şengül, F., 1989. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Yayınlan, İzmir, 5, 219-225, 350-356.
- [4] Xu, W., Wang, H., Liu, R., Zhao, X., Qu, J., 2011. The mechanism of antimony(III) removal and its reactions on the surfaces of Fe–Mn Binary Oxide, J. of Colloid and Interface Sci, 363, 320–326.
- [5] USEPA., 1984. Antimony: an Environmental and Health Effects Assessment.
- [6] Krachler, M. Emons, H. Zheng, J., 2001. Speciation of antimony for the 21th century: promises and pitfalls. Trends Anal. Chem. 20, 79-90.
- [7] Muradiye, U., 2004. Endüstriyel Atıksulardan Cr(VI)'nın Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi, (Y.LTezi), Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [8] Gündüz, T., 1994. Çevre Sorunları. A.Ü.Fen Fak. Kimya Bölümü, Ankara, 131-133.
- [9] Şengül, F., Müezzinoğlu, A., 2001. Çevre Kimyası 4. Baskı, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No: 228, İzmir, 232-235.
- [10] Berkem, A.R., Baykurt, S., 1986. Fizikokimya, İTÜ Yayınları, İstanbul.
- [11] Murathan, A., 1994. Aşağı Doğru Paralel Üç Fazlı Reaktörde izleyici Metodu Yardımıyla Radyal ve Eksenel Sıvı Dağılımı için Bir Model Geliştirme, (Doktora Tezi), Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [12] Hidroğlu, B.N., 2003. Atıksulardaki Nikelin Adsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [13] Şengül, F., Müezzinoğlu, A., 1995. Çevre Kimyası, Dokuz Eylül Üniversitesi Müh. Fak. Yayınları No:228, İzmir, 125-130.
- [14] Canbazoglu, M., 1996. Dünya'da altın ve gümüş madenciliğinde kullanılan sıvı atık arıtma teknikleri, Türkiye'de Altın Madenciliği, Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı, Ankara, 75-108.
- [15] Tanyolaç, A., Çelebi, S., 1992. Endüstriyel Atıksu Arıtımı, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, Ankara, 244,245.
- [16] Sarıkaya, Y., 1997. Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 633-641.
- [17] Yörükoğulları, E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınlan, Eskişehir, 1-58.
- [18] Bilgin, A., 2003. Sulardaki Siyanürün Klinoptilolit Adsorpsiyonuyla Giderilmesi, (Y.Lisans Tezi) Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [19] Habashi, H., 1997. Handbook of Extractive Metallurgy, Volume II, WILEY-VCH, Germany.
- [20] Anonim, 2012. Manufacturer of 3000+ deuterated compounds plus cumtoso synthesis, The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK, www.webelements.com (13.06.2013)
- [21] Anonim, 2012. Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations, www.inchem.org, (13.06.2013)
- [22] ATSDR, 1992. Toxicological Profile for Antimony and Compounds", Eylül.

- [23] Anonim, 2012. United States Environmental Protection Agency, www.epa.gov (13.06.2013)
- [24] Baldwin, D.R., Marshall, W.J., 1999. Heavy Metal Poisoning and Its Laboratory Investigation (Review Article), *Annals of Clinical Biochemistry*, 36: 267-300.
- [25] Bolen, P.W., 1991. Perlite. *American Ceraminc Society Bulletin*, 70(5), 879-880.
- [26] Bolen, P.W., 1993. Perlite. *American Ceraminc Society Bulletin*, 72(6), 111-112.
- [27] Ananonymus., 1974. Perlite: Origine and characteristics (typical chemical and physical properties of perlite). Technical Data Sheet, Perlite Institute Inc.; New York, 1.
- [28] Uluatam, S.S., 1991. *Journal AWWA*, June, 70.
- [29] Doğan, M., 1997. M.Sc. Thesis, University of Balıkesir Faculty of Science and Literature, Balıkesir, Turkey, (in Turkish).
- [30] Holroyd, B., 1995. Perlite. *American Ceraminc Society Bulletin*, 74 (6), 143-144.
- [31] Meisinger, C.A., 1980. Perlite. *Mineral Facts and Problems*, 781-792.
- [32] Chesterman, C.W., 1975. Perlite. *Industrial Minerals and Rocks, Fourth Edition; AIME and Pet.:* New York, 927-934.
- [33] Öztürk, A.E., 1989. Bazı boyar maddelerin sulu çözeltilerinden perlit yüzeyine adsorpsiyonu, M. Sc. Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [34] Doğan M., 2001. Sulu Ortamda Perlit'in Yüzey Yükünün ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, (Doktora Tezi), Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [35] Tomko J., Bačkor M., ve Štofko M., 2006. Biosorption of heavy metals by dry fungi biomass, *Acta Metallurgica Slovaca*, 12, 447 - 451.
- [36] Khalid, N., Ahmad, S., Toheed, A., Ahmed, J., 2000. Potential of rice husks for antimony removal, *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 31-38.
- [37] Pérez-Corona, T., Madrid, Y., Cámara, C., 1997. Evaluation of antimony selective uptake of selenium (Se(IV) and Se(VI)) and (Sb(III) and Sb(V)) species by baker's yeast cells, (*Saccharomyces cerevisiae*), *Analytica Chimica Acta*, 345, 249-255.
- [38] Sari, A., Citak, D., Tuzen, M., 2010. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite, *Chemical Engineering Journal*, 162 (2), 521-527.
- [39] Xu, Y.H., Ohki, A., Maeda, S., 2001. Adsorption and removal of antimony from aqueous solution by an activated Alumina, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 80, 133-144.
- [40] Wu, F., Sun, F., Wu, S., Yan, Y., Xing, B., 2012. Removal of antimony(III) from aqueous solution by freshwater cyanobacteria *Microcystis* biomass, *Chemical Engineering Journal*, 183, 172-179.
- [41] Leuz, A.K., Mönch, H., Johnson, C.A., 2006. Sorption of Sb(III) and Sb(V) to Goethite: Influence on Sb(III) Oxidation and Mobilization, *Environ. Sci. Technol*, 40 7277-7282.
- [42] Guo, X., Wu, Z., He, M., 2009. Removal of antimony(V) and antimony(III) from drinking water by coagulation–flocculation–sedimentation (CFS), *water research*, 43, 4327–4335.
- [43] Biswas, B.K., Inoue, J., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., 2009. Effective removal and recovery of antimony using metal-loaded saponified orange waste, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 721–728.

- [44] Xi, J., He, M., Lin, C., 2011. Adsorption of antimony(III) and antimony(V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition, *Microchemical Journal*, 97, 85-91.
- [45] Anjum, A., Datta, M., 2012. Adsorptive Removal of Antimony(III) Using Modified Montmorillonite: A Study on Sorption Kinetics, *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation*, 2, 167-175
- [46] Xu, W., Wang, H., Liu, R., Zhao, X., Qu, J., 2011. The mechanism of antimony(III) removal and its reactions on the surfaces of Fe-Mn binary oxide, *J Colloid Interface Sci.* 1, 320-3266.
- [47] Zhang, D., Pan, X., Zhao, L., Mu, G., 2011. Biosorption of Antimony (Sb) by the Cyanobacterium *Synechocystis* sp., *Pol. J. Environ. Stud.* 20, 1353-1358.
- [48] Khraisheh, M.A.M., Al-degs, Y.S., McMinn, W.A.M., 2004. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chem. Eng. J.* 99 177–184.
- [49] Kumar, A.S.K., Kalidhasan, S., Rajesh, V., Rajesh, N., 2012. Application of cellulose-clay composite biosorbent toward the effective adsorption and removal of chromium from industrial wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 58–69.
- [50] Watkins, R., Weiss, D., Dubbin, W., Peel, K., Coles, B., Arnold T., 2006. Investigations into the kinetics and thermodynamics of Sb(III) adsorption on goethite (α -FeOOH). *J. Colloid Interface Sci.* 303, 639–646.
- [51] Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am. Chem. Soc.* 40, 1361-1403.
- [52] Deorkar, N.V., Tavlarides, L.L., 1997. A chemically bonded adsorbent for separation of antimony, copper and lead. *Hydrometallurgy.* 46, 121-135.
- [53] Thanabalasingam, P., Pickering, W.F., 1990. Specific sorption of antimony(III) by the hydrous oxides of Mn, Fe and Al. *Water Air Soil Pollution.* 49, 175–185.
- [54] Wu, F., Sun, F., Wu, S., Yan, Y., Xing, B., 2011. Removal of antimony(III) from aqueous solution by freshwater *cyanobacteria microcystis* biomass, *Chemical Engineering J.*, doi:10.1016/j.cej.12.050.
- [55] Freundlich, H.M.F., 1906. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig).* 57A, 385-470.
- [56] Dubinin, M.M., Zaverina, E.D., Radushkevich, L.V., 1947. Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 2, 1351-1362.
- [57] Chakir, A., Bessiere, J., Kacemia, K., Marouf, B., 2002. A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *J. Hazard. Mater.*, 95, 29–46.
- [58] Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar.* 24, 1.
- [59] Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451-465.
- [60] Ho, Y.S., McKay, G., Wase, D.A.J., Forster, C.F., 2000. Study of the sorption of divalent metal ions on to peat, *Ads. Sci. Technol.* 18, 639-650.
- [61] Weng, C.H., Tsai, C.Z., Chu, S.H., Sharma, Y.C., 2007. Adsorption characteristics of copper(II) onto spent activated clay, *Separ. Purif. Technol.* 54, 187-197.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : GÜNGÖR ŞAHİNOĞLU
 Doğum Tarihi ve Yer : 23.03.1987 / TRABZON
 Medeni Hali : Bekar
 Yabancı Dili : İngilizce
 Telefon : 0535 284 95 52
 e-mail : gungorsahinoglu@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü	-
Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	(2007 – 2011)
Lise	Affan Kitapçıoğlu Lisesi	(2001 – 2004)

Yayınları: Sarı, A., Şahinoğlu, G., Tüzen, M., 2012. Antimony (III) adsorption from aqueous solution using raw perlite and Mn-modified perlite: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51 (19), 6877-6886.