

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MANYETİT ÇEKİRDEKLİ Fe-HİDROTALSİT İLE SULARDAN ARSENİK
GİDERİMİ

DOKTORA TEZİ

Maden Yük. Müh. Tuğba TÜRK

EKİM 2009
TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**MANYETİT ÇEKİRDEKLİ Fe-HİDROTALSİT İLE SULARDAN ARSENİK
GİDERİMİ**

Maden Yük. Müh. Tuğba TÜRK

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Doktor (Maden Mühendisliği)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04.09.2009
Tezin Savunma Tarihi : 02.10.2009**

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. İbrahim ALP

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Hacı DEVECİ

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Osman ÜÇÜNCÜ

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ayhan KESİMAL

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin ÖZDAĞ

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2009

ÖNSÖZ

Çalışma K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışmada nanomanyetit çekirdekli Fe-Hidrotalsit ile sulardan arsenik uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

K.T.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Fonu tarafından desteklenen 2007.112.008.3 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Gerekli desteği verdiği için K.T.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederim.

Doktora çalışmamın danışmanlığını yapan, çalışmalarımın her aşamasında yol gösteren ve destekleyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. İbrahim ALP'e saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Doktora Tez izleme Komitesi'nin değerli üyeleri Prof. Dr. Hüseyin ÖZDAĞ, Prof. Dr. Ayhan KESİMAL, Doç. Dr. Hacı DEVECİ ve Yrd. Doç. Dr. Osman ÜÇÜNCÜ'ye, hocalarıma ve asistan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Mikroskop çalışmalarında yardımlarını aldığım Yrd. Doç. Dr. Mithat VICIL, XRD çekimlerindeki yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU, görüş ve önerilerinden yararlandığım Öğr. Gör. Dr. Celal DURAN'a ve ICP analizlerinde yardımcı olan Uzm. Süleyman BALCI'ya teşekkür ederim.

Ayrıca yaşamım boyunca benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve beni sabırla destekleyen aileme ve doktora tezim boyunca her zaman yanımda olan ve beni her konuda destekleyen eşime teşekkürlerimi sunarım.

Tuğba TÜRK

Trabzon 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Arsenik.....	2
1.2.1. Arsenik Türleri ve Kaynakları	2
1.2.2. Bor Cevherleri ve Arsenik Kirlenmesi	6
1.2.3. Arsenik Toksikliği ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi	8
1.2.4. Arsenik Analiz Yöntemleri.....	11
1.2.4.1. Arsenik Türlemesi Yöntemi	15
1.2.5. Arsenik Giderim Yöntemleri	16
1.2.5.1. Oksidasyon	17
1.2.5.2. Kireçle Çöktürme	18
1.2.5.3. Koagülasyon/Filtrasyon.....	18
1.2.5.4. Membran Prosesi	19
1.2.5.5. İyon Değişimi ve Adsorpsiyon Yöntemleri.....	20
1.2.5.6. Arsenik Uzaklaştırma Teknolojilerinin Değerlendirilmesi	23
1.2.5.7. Arsenik Uzaklaştırma Etkinliğini Etkileyen Faktörler	24
1.3. Adsorpsiyon.....	25
1.3.1. Adsorpsiyon Özellikleri.....	25
1.3.2. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi	26
1.3.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	33
1.3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	34
1.3.5. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	35
1.3.6. Adsorpsiyon ile Arsenik Uzaklaştırılması	36

1.4.	Anyon Giderici Olarak Çift Tabakalı Hidroksitler (ÇTH)	37
1.4.1.	ÇTH'in Kompozisyonu ve Yapısı	37
1.4.2.	ÇTH'in Sentez Yöntemleri	39
1.4.2.1.	Birlikte Çöktürme	39
1.4.2.2.	Üre Hidroliz Yöntemi	40
1.4.2.3.	Hidrotermal Yöntem	40
1.4.3.	ÇTH Karakterizasyonu	41
1.4.4.	Oksianyonların ÇTH Üzerine Adsorpsiyonu	43
1.4.5.	ÇTH Üzerine Oksianyonların Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	43
1.4.5.1.	pH	44
1.4.5.2.	Adsorbent Dozajı ve Sıcaklık	44
1.4.5.3.	Kalsinasyon	44
1.4.5.4.	Tane Boyutu	45
1.5.	Manyetit.....	45
1.5.1.	Nanomanyetit Sentezleme Yöntemleri	46
1.5.2.	Manyetitin Adsorpsiyonda Kullanım Özellikleri	46
1.5.3.	Manyetitin As Adsorpsiyonundaki Önemi	47
1.6.	Manyetik Çekirdeklenme	47
1.7.	Literatür Özeti.....	48
1.8.	Çalışmanın Gerekçesi ve Amacı.....	53
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	56
2.1.	Materyal.....	56
2.1.1.	Kullanılan Adsorbentler ve Çözeltiler	56
2.1.2.	Kullanılan Reaktifler	57
2.1.3.	Kullanılan Cihazlar	57
2.2.	Yöntem	59
2.2.1.	Adsorbent Sentez Yöntemi	59
2.2.1.1.	Fe-Hidrotalsit Sentezi	59
2.2.1.2.	Nanomanyetit Çekirdekli Fe-Hidrotalsit Sentezi	60
2.2.2.	Adsorbent Karakterizasyonu	60
2.2.2.1.	Kimyasal ve Mineralojik Analiz.....	61
2.2.2.2.	Tane Boyut Dağılım Analizi.....	61
2.2.2.3.	Yüzey Alanı Ölçümü	61

2.2.2.4.	SEM İncelemeleri	62
2.2.2.5.	TEM İncelemeleri	62
2.2.2.6.	Sıfır Yük Noktası Tayini	63
2.2.2.7.	Infrared Spektroskopisi Tayini	63
2.2.2.8.	TGA ve DTA Analizi	64
2.2.3.	Gerçek Çözelti Karakterizasyonu	64
2.2.4.	Çözeltiden Arsenik Tayini	65
2.2.4.1.	Adsorpsiyon ve Gerçek Çözeltilerden As Tayini	65
2.2.5.	Çözeltiden Bor Tayini	66
2.2.6.	Adsorpsiyon Deneyleri	67
2.2.6.1.	pH Testleri	69
2.2.6.2.	İzoterm Testleri	69
2.2.6.3.	Kinetik Testleri	70
2.2.6.4.	Adsorpsiyon Termodinamiği Testleri	72
2.2.7.	Manyetik Ayırma Testleri	73
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	74
3.1.	Adsorbentlerin Karakterizasyonu	74
3.2.	Gerçek Çözelti Karakterizasyonu	86
3.3.	Adsorpsiyon Deneyleri	88
3.3.1.	pH Etkisi	89
3.3.2.	Adsorbent Dozaj Etkisi	92
3.3.3.	Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi	95
3.3.4.	Denge Adsorpsiyon İzotermi	99
3.3.5.	Adsorpsiyon Kinetiği	105
3.3.6.	Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği	114
3.3.7.	Borun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	117
3.3.8.	Gerçek Çözeltilerden Arsenik Uzaklaştırma Testleri	121
3.4.	Manyetik Ayırma Testleri	123
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	125
5.	KAYNAKLAR	127
6.	EKLER	144

ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

Arsenik Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından kanserojenik etkileriyle en toksik element olarak sınıflandırılmış ve WHO tarafından içme sularında maksimum arsenik kirlilik seviyesi 10 µg/L olarak belirlenmiştir. Sulardan arsenik uzaklaştırmak için çeşitli çöktürme ve adsorpsiyon yöntemleri geliştirilmiştir. Adsorpsiyon; basitliği, rejenerasyon potansiyeli ve düşük maliyetli bazı adsorbentlerin kolay bir şekilde elde edilebilirliği ile daha çok kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, çift tabakalı hidroksit olarak bilinen ve sentetik olarak hazırlanmış Fe-Hidrotalsit (FeHT), nanomanyetit çekirdekli Fe-Hidrotalsit (FeHT-NM) ve ticari olarak elde edilen Nanomanyetit (NM) ile sulardan arsenik uzaklaştırılması incelenmiştir. FeHT ve FeHT-NM çöktürme yöntemiyle üretilmiştir. Adsorbentler XRD, TEM, SEM ve manyetik duyarlılık analizleri ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde çözelti pH'sının etkisi, başlangıç arsenik ((As(V) ve As(III)) konsantrasyonu ve adsorbent dozajının etkisi incelenmiştir. NM ile arsenik ((As(V) ve As(III)) giderimi üzerine pH'ın etkisi incelendiğinde, arsenik adsorpsiyon miktarının başlangıç pH'sının sınırlı etkisi olduğu görülmüştür (\leq pH 9). FeHT üzerine arsenik adsorpsiyonunda FeHT'nin tampon etkisi nedeniyle başlangıç pH değerinden bağımsız olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon deneylerinde bor konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde bor konsantrasyonu arttıkça arsenik konsantrasyonunun değişmediği görülmüştür. Deneysel çalışmalarda arsenik adsorpsiyonunun nispeten kısa zamanda gerçekleştiği görülmüştür. NM ile 15 dakikada arsenatın %96,6'sı uzaklaştırılmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik model en uygun model olarak belirlenmiştir. Denge izoterm çalışmalarında Langmuir izoterminin deneysel verilerle uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Yapılan test çalışmaları sonucunda NM, FeHT ve FeHT-NM'in arsenik uzaklaştırma etkinliğine sahip olduğu belirlenmiş ve başlangıç konsantrasyonu 300 µg/L olan arsenik çözeltisinin konsantrasyonu <10 µg/L indirilmiştir (WHO arsenik sınır değer 10 µg/L).

Anahtar Kelimeler: Arsenik uzaklaştırma, adsorpsiyon, çift tabakalı hidroksitler (ÇTH), Nanomanyetit, izoterm, kinetik, manyetik çekirdek.

SUMMARY

Removal of Arsenic from Water using Nanomagnetite based Fe-HT

World Health Organization (WHO) has classified arsenic as the most toxic chemical with carcinogenic effects and WHO has established a value of 10 µg/L arsenic as the maximum contaminant level for arsenic in potable water. Many methods have been developed to remove arsenic from water (i.e. precipitation and adsorption). Adsorption technique is gaining popularity due to its simplicity, potential for regeneration and readily availability of many low-cost adsorbents.

This study describes a study of the sorptive removal of arsenic from boron water by synthetically prepared Fe-Hydrotalcite (FeHT), nanomagnetite based Fe-Hydrotalcite (FeHT-NM) as layered double hydroxide and commercial Nanomagnetite (NM). The synthesis of FeHT and FeHT-NM was achieved by a co-precipitation method. The reaction products were characterized by XRD, TEM, SEM and magnetic susceptibility analysis. The influences of solution pH, initial arsenic (As(V) and As(III)) concentration and adsorbent dosage were investigated. The results indicate that the adsorption of arsenic by NM were affected only slightly at initial pH values of \leq pH 9. The adsorption of arsenic by FeHT was independent of initial pH values. The addition of FeHT to water at different pH values was found to have a buffering effect. The amount of arsenic removed from boron solutions was not change by increasing the boron concentration for all adsorbents. The experimental studies show that adsorption of arsenic can be obtained over a short period of time. The adsorption of As(V) on NM was rapid with 96.6% removal of As over an initial period of only 15 min. The pseudo second order kinetic model was found to fit better to the experimental data. The results obtained from the isotherm analysis indicated that the Langmuir model describes the arsenic adsorption isotherm data onto adsorbents best. According to results of As experiments, NM, FeHT ve FeHT-NM has a high arsenic removal efficiency, with the ability to reduce the concentration of arsenic in the aqueous solution from an initial value of 300 µg/L to <10 µg/L (i.e. below the limit value specified by WHO).

Key Words: Arsenic removal, adsorption, layered double hydroxide (LDH), Nanomagnetite, isotherm, kinetic, magnetic seed.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Hidrolojik çevrim içerisindeki arsenik çevrimi.....	4
Şekil 1.2. Eh-pH göre arseniğin tür özel diyagramı (25°C)	5
Şekil 1.3. Arsenat (a) ve Arsenit (b) türlerinin pH'ya bağlı olarak değişimi	6
Şekil 1.4. Emet bölgesinde ayak tabanı ve avuç içinde arseniğe bağlı deri lezyonları	8
Şekil 1.5. Bangladeş bölgesinde arsenikli suların neden olduğu deri lezyonları	9
Şekil 1.6. HGAAS cihaz görünümü	13
Şekil 1.7. Hidrür oluşturma düzeneği.....	13
Şekil 1.8. Koagülasyon/filtrasyon arsenik uzaklaştırma blok akış diyagramı	19
Şekil 1.9. Membran proses akım şeması	20
Şekil 1.10. İyon değiştirme ile arsenik uzaklaştırma proses akım şeması.....	20
Şekil 1.11. Aktif alumina ile arsenik uzaklaştırma proses akış şeması	21
Şekil 1.12. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi.....	27
Şekil 1.13. Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı.....	29
Şekil 1.14. Langmuir izotermi.....	30
Şekil 1.15. Freundlich izotermi	31
Şekil 1.16. Çift tabaka hidroksitlerinin şematik görünümü.....	38
Şekil 1.17. $[Mg(II)_{1-x}Al(III)_x(OH)_2]^{+x} [(CO_3^{2-})_{x/2}.yH_2O]^{-x}$ hidrotalsitin kristal yapısı	39
Şekil 1.18. MgAl-CO ₃ XRD örnek görünümü.	41
Şekil 1.19. ÇTH'in FTIR Spekra örneği.....	42
Şekil 1.20. Çift Tabakalı Hidroksitlerin SEM görüntüsü.	42
Şekil 1.21. MgAl-CO ₃ DTA ve TG örnek görünümü	42
Şekil 1.22. Manyetitin kristal yapısı.....	46
Şekil 3.1. NM'in X-ışını difraktogramı	76
Şekil 3.2. FeHT'nin X-ışını difraktogramı	76
Şekil 3.3. FeHT-NM'in X-ışını difraktogramı	77
Şekil 3.4. FeHT'nin IR Spektrumu (a) adsorpsiyon öncesi (b) adsorpsiyon sonrası	78
Şekil 3.5. FeHT-NM'in IR Spektrumu (a) adsorpsiyon öncesi (b) adsorpsiyon sonrası... ..	79
Şekil 3.6. NM'in IR Spektrumu (a) adsorpsiyon öncesi (b) adsorpsiyon sonrası	80
Şekil 3.7. Farklı pH değerlerinde NM, FeHT ve FeHT-NM'in pH _{syn} değerleri.....	81
Şekil 3.8. (a) FeHT (b) NM (c-d) NM çekirdekli FeHT adsorbentlerine ait SEM görüntüleri	82

Şekil 3.9. (a) ve (b) FeHT-NM adsorbentine ait TEM görüntüleri	83
Şekil 3.10. FeHT numunesinin TGA ve DTA grafiği	84
Şekil 3.11. FeHT-NM numunesinin TGA ve DTA grafiği	85
Şekil 3.12. NM ile (a) As(V) ve (b) As(III) uzaklaştırılması üzerine pH etkisi (T: 25°C, C ₀ : 300 µg/L, D: 5g/L)	90
Şekil 3.13. FeHT ile (a) As(V) ve (b) As(III) uzaklaştırılması üzerine pH etkisi (T: 25°C, C ₀ : 300 µg/L, D: 10 g/L).....	91
Şekil 3.14. NM ile (a) As(V) ve (b) As(III) uzaklaştırılması üzerine adsorbent dozajı etkisi (T:25°C, C ₀ :300 µg/L, pH 9).....	93
Şekil 3.15. FeHT ile (a) As(V) ve (b) As(III) uzaklaştırılması üzerine adsorbent dozajı etkisi (T:25°C, C ₀ :300 µg/L, pH 9).....	94
Şekil 3.16. pH 9, D: 5 g/L, 25°C'de NM üzerine (a) As(V) ve (b) As(III) adsorpsiyonu (100-2000 µg/L başlangıç arsenik konsantrasyonu)	96
Şekil 3.17. pH 9, D: 10 g/L, 25°C'de FeHT üzerine (a) As(V) ve (b) As(III) adsorpsiyonu (100-2000 µg/L başlangıç arsenik konsantrasyonu)	97
Şekil 3.18. pH 9, D: 10 g/L, 25°C'de FeHT-NM üzerine (a) As(V) ve (b) As(III) adsorpsiyonu (100-2000 µg/L başlangıç arsenik konsantrasyonu).....	98
Şekil 3.19. 25°C için NM üzerine (a) As(V) ve (b) As(III) denge adsorpsiyon izotermi..	101
Şekil 3.20. 25°C için FeHT üzerine (a) As(V) ve (b) As(III) denge adsorpsiyon izotermi	102
Şekil 3.21. 25°C için FeHT-NM üzerine (a) As(V) ve (b) As(III) denge adsorpsiyon izotermi	103
Şekil 3.22. (a) As(V) iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında NM tarafından tutulan iyon miktarı değişimi (b) NM üzerine As(V) adsorpsiyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri.....	108
Şekil 3.23. (a) As(III) iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında NM tarafından tutulan iyon miktarı değişimi (b) NM üzerine As(III) adsorpsiyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri	109
Şekil 3.24. (a) As(V) iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında FeHT tarafından tutulan iyon miktarı değişimi (b) FeHT üzerine As(V) adsorpsiyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri.....	110
Şekil 3.25. (a) As(III) iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında FeHT tarafından tutulan iyon miktarı değişimi (b) FeHT üzerine As(III) adsorpsiyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri.....	111
Şekil 3.26. (a) As(V) iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında FeHT-NM tarafından tutulan iyon miktarı değişimi (b) FeHT-NM üzerine As(V) adsorpsiyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri	112
Şekil 3.27. (a) As(III) iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında FeHT-NM tarafından tutulan iyon miktarı değişimi (b) FeHT-NM üzerine As(III) adsorpsiyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri	113
Şekil 3.28. NM ile As(V) ve As(III) adsorpsiyonunda 1/T'nin bir fonksiyonu olarak lnK _d değerleri	115

Şekil 3.29. FeHT ile As(V) ve As(III) adsorpsiyonunda $1/T$ 'nin bir fonksiyonu olarak $\ln K_d$ değerleri	115
Şekil 3.30. pH 9, D: 5g/L, As C_0 : 300 $\mu\text{g/L}$, 25°C'de NM üzerine (a) arsenat ve (b) arsenit adsorpsiyonu (100-3000 $\mu\text{g/L}$ başlangıç bor konsantrasyonlarında)	118
Şekil 3.31. pH 9, D: 10 g/L, As C_0 : 300 $\mu\text{g/L}$, 25°C'de FeHT üzerine (a) arsenat ve (b) arsenit adsorpsiyonu (100-3000 $\mu\text{g/L}$ başlangıç bor konsantrasyonlarında) ..	119
Şekil 3.32. pH 9, D: 10 g/L, As C_0 : 300 $\mu\text{g/L}$, 25°C'de FeHT-NM üzerine (a) arsenat ve (b) arsenit adsorpsiyonu (100-3000 $\mu\text{g/L}$ başlangıç bor konsantrasyonlarında) ..	120
Şekil 3.33. NM ile E4 içme suyundan arsenik uzaklaştırılması üzerine adsorbent dozajı etkisi (T: 25°C, C_0 : 613 $\mu\text{g/L}$, pH 9)	121
Şekil 3.34. FeHT ile E4 içme suyundan arsenik uzaklaştırılması üzerine adsorbent dozajı etkisi (T: 25°C, C_0 : 613 $\mu\text{g/L}$, pH 9)	122
Şekil 3.35. FeHT-NM ile E4 içme suyundan arsenik uzaklaştırılması üzerine adsorbent dozajı etkisi (T: 25°C, C_0 : 613 $\mu\text{g/L}$, pH 9)	122
Şekil 3.36. Manyetik alan şiddetine karşı tutunma verimi	123
Şekil 3.37. Farklı manyetik alan şiddetinde FeHT-NM'in manyetik tutulabilirliği (a: 0 T, b: 0,23 T, c: 0,57 T, d: 1,14 T, e: 2T'da tutulmadan geçen adsorbent miktarı) ..	124
Şekil 3.38. Farklı manyetik alan şiddetinde FeHT'in manyetik tutulabilirliği (a: 2 T, b: 1,14 T, c: 0,57 T, d: 0 T'da tutulan adsorbent miktarı)	124
Şekil 3.39. Farklı manyetik alan şiddetinde NM'in manyetik tutulabilirliğinin gösterimi (a: 0 T, b: 0,11 T, c: 0,23 T, d: 0,57 T, e: 1,14 T, f: 2 T'da tutulan adsorbent miktarı)	124

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Arseniğin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	2
Tablo 1.2. Önemli arsenik taşıyan minerallerin fiziksel özellikleri.....	3
Tablo 1.3. Bazı inorganik ve organik arsenik bileşikleri.....	5
Tablo 1.4. Dünya bor rezervleri (Bin ton, B ₂ O ₃).....	7
Tablo 1.5. Arseniğin maksimum kirlilik seviyesi.....	11
Tablo 1.6. Uygulanan arsenik uzaklaştırma teknolojilerinin avantaj ve dezavantajları....	23
Tablo 2.1. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri....	57
Tablo 2.2. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan cihazlar.....	58
Tablo 2.3. FeHT ile As(V) ve As(III) uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler	68
Tablo 2.4. NM ile As(V) ve As(III) uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler	68
Tablo 2.5. FeHT-NM ile As(V) ve As(III) uzaklaştırılması üzerine deneysel parametre.	68
Tablo 2.6. FeHT ve FeHT-NM ile borlu sulardan As(V) ve As(III) uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler.....	68
Tablo 2.7. NM ile borlu sulardan As(V) ve As(III) uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler.....	69
Tablo 3.1. Adsorbentlerin kimyasal analizleri.....	83
Tablo 3.2. Adsorbentlerin manyetik alınganlık değerleri.....	85
Tablo 3.3. Su numunelerinin kimyasal analizi	86
Tablo 3.4. E4 içme suyu kimyasal analizi.....	87
Tablo 3.5. NM yüzeyine (a) As(V) ve (b) As(III) adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreleri	106
Tablo 3.6. FeHT yüzeyine (a) As(V) ve (b) As(III) adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreleri.....	107
Tablo 3.7. FeHT-NM yüzeyine (a) As(V) ve (b) As(III) adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreleri	107
Tablo 3.8. NM ile As(V) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda termodinamik.....	116
Tablo 3.9. FeHT ile As(V) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda termodinamik büyüklükler	116
Tablo 3.10. NM ile As(III) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda termodinamik büyüklükler.....	116
Tablo 3.11. FeHT ile As(III) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda termodinamik büyüklükler	116

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Sağlık için üzerinde yaşadığımız toprak, içtiğimiz su ve soluduğumuz hava önemlidir. İnsanlar temiz su eksikliğinden ölmektedirler. Dünya nüfusunun üçte biri suyun getirdiği hastalıklardan acı çekmektedir. Yeraltı suyu dünyanın birçok yerinde içme suyunun ana kaynağını oluşturur. Yeraltı sularındaki en ciddi doğal kirleticilerden birisi arseniktir.

Arsenik, doğal atmosferik ve jeokimyasal tepkimelerle, biyolojik etkinlikler ve volkanik aktivitelerle taşınır. Fakat madencilik etkinlikleri, fosil yakıtların yakılması, arsenik içeren tarım ilaçlarının kullanımı da potansiyel kirlilik kaynaklarıdır.

Yeraltı sularında arsenik problemi olan başlıca ülkeler arasında Türkiye'nin yanı sıra Arjantin, Bangladeş, Şili, Çin, Macaristan, Hindistan, Meksika, Tayvan, Vietnam gibi ülkeler de gösterilmektedir.

İçme ve kullanma ve sularının insan ve hayvan sağlığına zarar vermemesi için belirli oranlarda zararlı maddelerden arındırılmış olması gerekir. Bu nedenle bir suyun sağlıklı olabilmesi için WHO (Dünya Sağlık Örgütü) tarafından bazı normlar geliştirilmiştir. Avrupa Birliği ve Dünya Sağlık Teşkilatı içme suyunda arsenik için sınır değerini 50 µg/L'den 10 µg/L'ye indirmiştir. Japonya, Almanya, Avustralya ve A.B.D. gibi ülkeler içme suyunda arsenik konsantrasyonunu 10 µg/L'ye indirmiştir. Bangladeş, Mısır, Endonezya, Suudi Arabistan, Hindistan ve Şili gibi ülkelerde arsenik için sınır değeri 50 µg/L'dir. Bu ülkelerin yeraltı su kaynaklarında aşırı miktarda arsenik bulunmaktadır. Türkiye'de içme sularındaki sınır düzeyi (TS 266, 1984) 50 µg/L olarak verilmiş ancak Sağlık Bakanlığı tarafından insani amaçlarla kullanılan sularda bulunması istenen en yüksek arsenik miktarı 10 µg/L'ye indirilmiştir (RG 25730 2005).

Metallerin atık sudan gideriminde iyon değişimi, ters osmoz, adsorpsiyon, kimyasal çöktürme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında adsorpsiyon, basitliği ve rejenerasyon potansiyeli ile en yaygın olarak kullanılan yöntemdir.

Bu çalışma kapsamında sulardan arsenik uzaklaştırılması amacıyla kullanılacak bir adsorbent geliştirilmesi amaçlanmıştır.

1.2. Arsenik

Arsenik, parlak gri-gümüş renkli bir metaldir. Nemli havalarda yüzeyi donuklaşır. Arsenik element halinde çeşitli modifikasyonlar gösterir (α , γ , β formları) (Habashi, 1995). Bu formlardan birisi süblimasyon noktasının altında kararlı olan gri veya metalik arseniktir. Metalik arsenik kristaller halindedir ve özgül ağırlığı $5,72 \text{ g/cm}^3$ 'tür (Ersoy, 1995). Erime noktası 817°C ve kaynama noktası 613°C 'dir. Bu yüzden erimeden süblimleşir. Arsenik buharı az ısıtıldığı zaman veya ışık etkisiyle gri renkli arseniğe dönüşür. Elementel arsenik kuru havada kararlıdır. Açık havada nemlendiğinde veya nemli havaya maruz kaldığında yüzeyi oksitlenerek altın-bronz bir renkte donuklaşır. Oluşan oksit As_4O_6 kristalleri şeklindedir ve genellikle As_2O_3 olarak değerlendirilir. Ayrıca oksidasyon sırasında sarımsağı andıran bir koku ortaya çıkar (Altundoğan, 1995). Tablo 1.1'de arseniğin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 1.1. Arseniğin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (URL-1, 2002).

Özellik	Değer
Atom numarası	33
Atom ağırlığı	74,92
Kaynama noktası ($^\circ\text{C}$)	613
Erime noktası ($^\circ\text{C}$)	817
Kritik sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	1400
Yoğunluk (g/cm^3)	5,727
Atomik çap (Å°)	1,39
İyonik çap (Å°)	2,22

1.2.1. Arsenik Türleri ve Kaynakları

Arsenik; kayalar, toprak, hava, su, bitki ve hayvanlarda doğal olarak oluşur. Volkanik aktiviteler, erozyon ve orman yangınları gibi doğal aktivitelerle veya antropojenik olarak çevreye yayılırlar. Fosil yakıtların yanması, kağıt üretimi, çimento üretimi ve madencilik faaliyetleri sonucu da arsenik çevreye yayılır.

Yerkabuğu doğal arsenik kaynağıdır. 200'den fazla arsenik minerali mevcuttur ve bunların en yaygını arsenopirittir. Yeryüzünde bulunan arseniğin yaklaşık üçte biri doğal kökenlidir. Volkanik aktiviteler en önemli doğal kaynaklarıdır. Karbon içeren organik arsenik bileşikleri denizde yaşayan canlılarda bulunmaktadır. Tabiatta bulunan arsenopirit,

orpiment, lolligonit ve realgar mineralleri arseniğin doğal kaynaklarıdır (Altundoğan, 1995). Önemli arsenik kaynağı olan minerallerin fiziksel özellikleri Tablo 1.2’de görülmektedir.

Tablo 1.2. Arsenik taşıyan önemli minerallerin fiziksel özellikleri (Habashi, 1995).

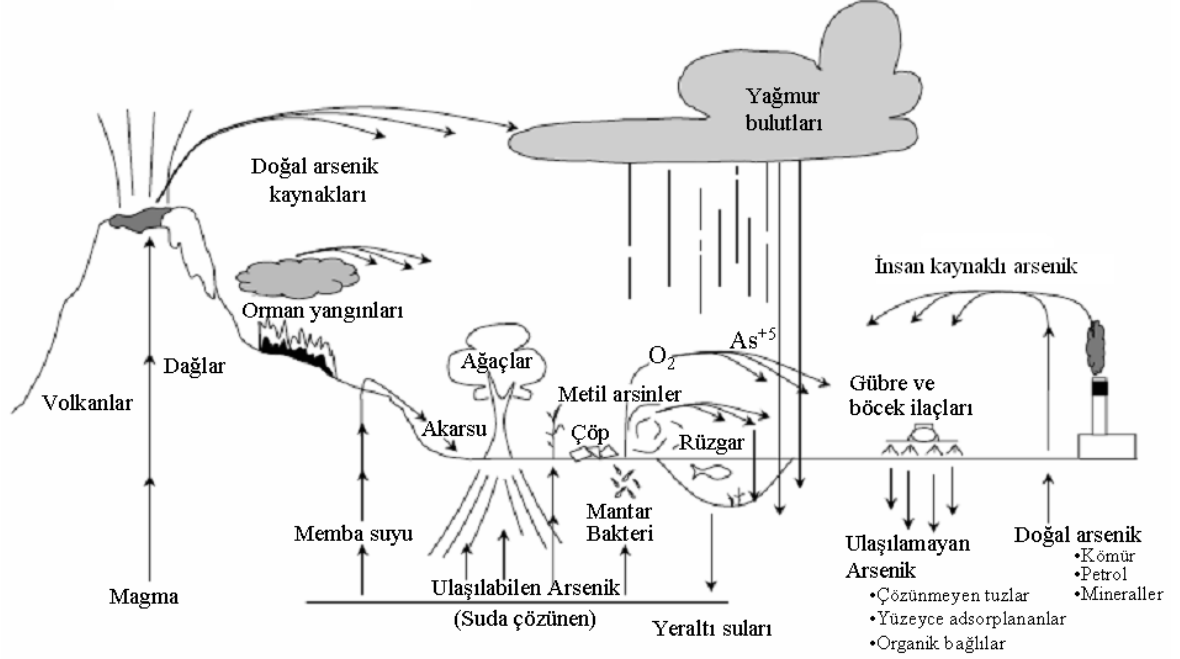
Mineral	Formülü	Mohs sertliği	Yoğunluk(g/cm ³)	Kristal sistemi	Arsenik içeriği (%)
Arsenopirit	FeAsS	5,5-6	5,9-6,2	ortorombik	46
Lolligonit	FeAs ₂	5-5,5	7,1-7,3	ortorombik	73
Orpiment	As ₂ S ₃	1,5-2	3,4-3,5	monoklinal	61
Realgar	AsS	1,5-2	3,4-3,6	monoklinal	70
Nabit arsenik	As	3-4	5,6-5,8	trigonal	90-100

Arseniğin antropojenik kaynakları başlıca pestisitler, bitki desikantları, kümes hayvanları yem katkıları ve ilaçları, kömür, petrol, maden izabe atıkları ve deterjanlardır.

Arsenik trioksit (beyaz arsenik), sodyum arsenit ile birlikte mono-sodyum metanarsonat, di-sodyum metanarsonat gibi organik bileşikler, potasyum ve kurşun arsenit gibi alkali tuzları bitki öldürücü (herbisit) olarak sık kullanılır. Yabani bitki tohum ve filiz öldürücü özelliklerinin yanında, pamuk ve meyve ağaçlarında yaprakları döken ilaç (defoliant) olarak da kullanılırlar. Bakır asetoarsenit (paris yeşili) ve kurşun arsenat kuvvetli böcek öldürücülerdir (insektisid). Arsenik bileşikleri ayrıca bazı deterjanların yapısında, boya pigmentlerinde (emerald yeşili), deri ve kağıt endüstrisinde (potasyum asit arsenat), seramik, cam ve lastik imalatında da kullanılmaktadır (Bilgin ve Balkaya, 2003).

Ayrıca tesislerde yanma sonucu oluşan küller, madenler, hidrokarbonlar ve metalurjik işlemler de arsenik kaynakları olarak gösterilebilir. Maden atıkları ve atıksular yüksek konsantrasyonda arsenik içeren potansiyel kirlilik kaynaklarıdır. Maden atıklarında arsenik; arsenopirit (FeAsS), arsenikçe zengin pirit (FeS₂) gibi çeşitli formlarda bulunur. Arsenik içeren mineraller birçok cevherleşmede yan mineral olarak bulunmaktadır. Ülkemizdeki madencilik faaliyetlerine bakıldığında bazı altın, gümüş, bakır yatakları ve bor yatakları arsenik kirliliği bakımından önem taşımaktadır. Ergitme ve baz metal rafineri tesislerinin yanında termal güç üretim istasyonları başlıca antropojenik arsenik kaynaklarıdır. Arsenik kömür işletme ve yanması esnasında da açığa çıkar. Madencilik aktiviteleri oksitli sülfür minerallerinden yüksek konsantrasyonlarda arsenik bulunmasına neden olur. Bu durum yüzey ve yeraltı sularında yüksek konsantrasyonlarda arsenik ile

sonuçlanır (Duker vd., 2005). Arseniğin doğadaki döngüsü Şekil 1.1'de şematik olarak görülmektedir (Wang ve Mulligan, 2006).



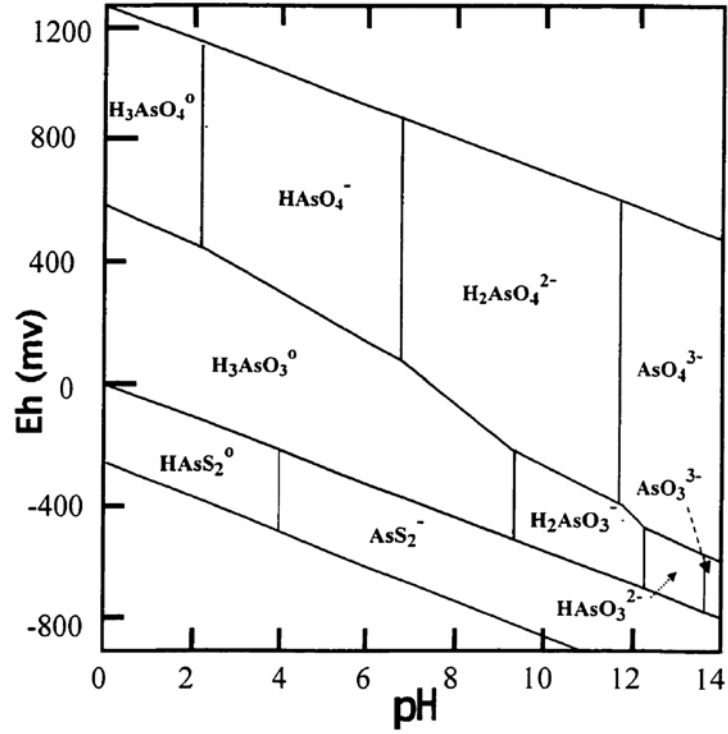
Şekil 1.1. Hidrolojik çevrim içerisindeki arsenik çevrimi (EPA 815, 2000).

Eh ve pH çözeltilindeki baskın türleri belirleyen önemli bir faktörlerdir. Şekil 1.2'de arsenik için Eh-pH diyagramı çizilmiştir. Arsenik çevrede bazı oksidasyon durumlarında bulunur (+3, -3, 0, +5). Doğal sulara arsenik çoğunlukla (+3) veya (+5) değerlikli olarak inorganik formda bulunur. Arsenat; H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ ve AsO_4^{3-} şeklinde 4 türe sahiptir. Arsenit; H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ ve AsO_3^{3-} şeklinde 4 türe sahiptir. Oksitleyici şartlar altındaki yüzey sularında As(+5) baskındır. İndirgeyici şartlar altında ise As(+3) karardır. Nötr pH'da arsenat için $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$, arsenit için yüksüz H_3AsO_3 baskın türdür (Şekil 1.3) (Fujimoto, 2001).

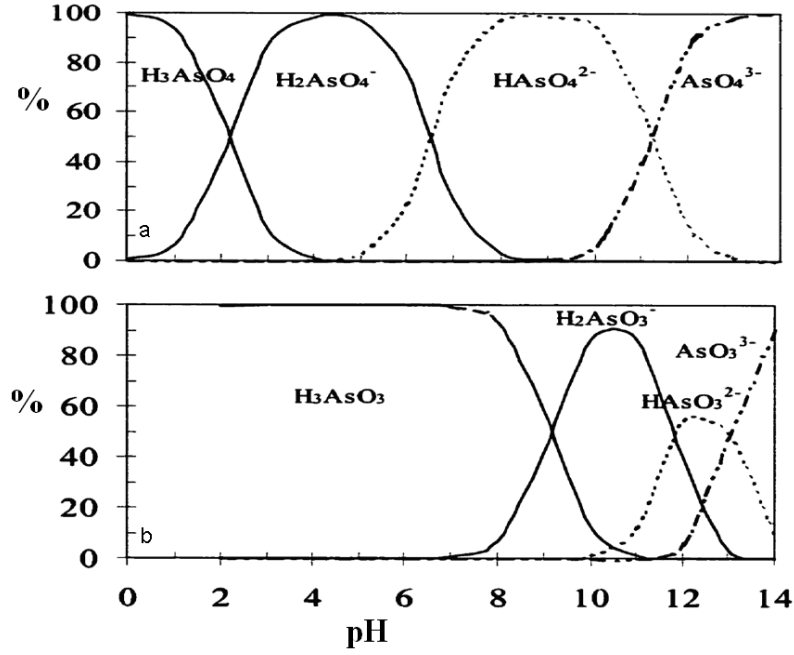
Organik arsenik türleri ise Metil arsenik asit, Dimetil arsenik asit, Trimetil arsin oksit, Metil arsin, Dimetil Arsin, Trimetil arsin, Arsanilik asit, Karbarson, Triparsamit, Alkilklorarsin, Dialkilkloroarsin olarak bilinir (URL-2, 2006). İnorganik ve organik arsenik türleri Tablo 1.3'de gösterilmiştir.

Tablo 1.3. Bazı inorganik ve organik arsenik bileşikleri (WHO, 1981).

İsim	Formül
İnorganik Arsenik, As(III)	
As(+3) oksit	As ₂ O ₃
Arsenit asiti	HAsO ₂
Arsenit asit tuzları	H ₂ AsO ₃ ⁻ H ₂ AsO ₃ ⁻² AsO ₃ ⁻³
As(+3) klorür	AsCl ₃
As(+3) sülfür	AsS ₃
İnorganik Arsenik, As(V)	
As(+5) oksit	As ₂ O ₅
Arsenat asiti	HAsO ₄
Arsenat asitin tuzları	H ₂ AsO ₄ ⁻ HAsO ₄ ⁻² AsO ₄ ⁻³
Organik Arsenik Bileşikleri	
Metil arsenik asit	CH ₃ AsO(OH) ₂
Dietil arsenik asit	(CH ₃) ₂ AsO(OH)
Trimetil Arsin oksit	(CH ₃) ₃ AsO
Metilarsin	CH ₃ AsH ₂
Trimetilarsin	(CH ₃) ₃ As
Dimetilarsin	(CH ₃) ₂ AsH



Şekil 1.2. Eh-pH göre arseniğin tür diyagramı (25°C) (Fujimoto, 2001).



Şekil 1.3. Arsenat (a) ve Arsenit (b) türlerinin pH'ya bağlı olarak değişimi (Bang, 2003).

1.2.2. Bor Cevherleri ve Arsenik Kirlenmesi

Yerkabuğunda ortalama bor konsantrasyonu 10 mg/L'dir. Bor doğal ve insan kaynaklı olarak su kaynaklarında bulunur. Yüze ve yeraltı sularında yüksek bor seviyeleri çevresel problemlere neden olur. Bor kanserojen değildir (WHO, 1993). Türkiye'nin bazı alanlarında yüksek miktarda bor mineralleri mevcuttur. En yüksek bor konsantrasyonları sedimanter kayalarda bulunur (Çöl ve Çöl, 2003).

Bor çevrede çeşitli bileşikler şeklinde bulunur. Genellikle bazı volkanik memba sularında ortoborik asit olarak bulunmakta, boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_8O_{11} \cdot 5H_2O$) ve üleksit ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$) gibi borat minerallerini oluşturmaktadır.

Bor mineralleri; değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren minerallerdir. Ülkemizde yaygın olarak bulunan bor mineralleri; tinkal, kolemanit ve üleksit'tir. Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, A.B.D. ve Rusya'da yer almaktadır. Dünya toplam bor rezervi sıralamasında Türkiye %72'lik pay ile ilk sıradadır. B_2O_3 bazında 851 milyon ton olan dünya toplam bor rezervi ve ülkelere göre dağılımı Tablo 1.4'de görülmektedir. Dünya kolemanit rezervinin tamamına yakını ülkemizde bulunmaktadır.

Tablo 1.4. Dünya bor rezervleri (Bin ton, B₂O₃) (URL-3, 2001).

Ülke	Görünür Ekonomik	Muhtemel Mümkün	Toplam	Toplam Rezerv Payı (%)
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72,2
A.B.D.	40.000	40.000	80.000	6,8
Rusya	40.000	60.000	100.000	8,5
Çin	27.000	9.000	36.000	3,1
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0,8
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1,6
Şili	8.000	33.000	41.000	3,5
Peru	4.000	18.000	22.000	1,9
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1,3
Sırbistan	3.000	0.000	3.000	0,3
TOPLAM	369.000	807.000	1.176.000	100

Ülkemizde rezerv ve üretim kapasitesi en yüksek kolemanit işletmesi Kütahya ili Emet-Hisarçık yöresinde bulunmaktadır. 105 milyon ton toplam rezerve sahip olan bölge kolemanitlerinin diğer bor yataklarından farklı olarak orpiment ve realgar şeklinde arsenik içerdiği belirtilmiştir (Aydın vd., 2003).

Kütahya-Hisarçık kolemanit madeni çevresindeki alanda yapılan hidrotermal çalışmalarda yeraltı suyunda aşırı derecede yüksek arsenik kirliliği görülmüştür. Konsantrasyonlar 0,474 ve 7,754 mg/L arasındadır ve WHO (1993) içme suyu standartlarını aşmaktadır (Çolak vd., 2003).

Türkiye’de çok önemli bor yataklarına sahip olan ilçe merkezinde su kaynaklarındaki As kirliliğinin çevredeki kolemanit (Bor) yataklarında bulunan realgar (As₂S₂) ve orpiment (As₂S₃) gibi arsenikli minerallerle ilgili olabileceği düşünülmektedir.

Cevherin kendisi, cevher zenginleştirme sonucu ortaya çıkan katı ve sıvı atıklar, borik asit gibi ürünlerin eldesi esnasında ortaya çıkan katı ve sıvı atıklar potansiyel kirlilik sebepleri olarak sıralanabilir (Doğan ve Doğan, 2007).

Dünyadaki tatlı suların %97’sinde olduğu gibi bölgede de içme suyu yeraltı sularından elde edilmektedir. Bu sular daha çok, yeraltının binlerce metre altındaki kaya katmanlarının arasında yer değiştirebilmekte, küçük bir deprem, suların yönünü etkileyebilmektedir. Temiz kaynaklar, yer hareketleri sonrasında zararlı madde içeren tabakalara temas edebilir. Bölgede yeraltı suyunun arsenik ile kirlenmesi realgar ve orpiment gibi arsenik yüklü minerallerin çözünmesinden dolayı olmaktadır (Çolak vd.,

2003). Kütahya ilinde çevresel arsenik maruziyeti arsenikle ilgili çeşitli deri hastalıklarına neden olmaktadır (Şekil 1.4) (Doğan ve Doğan, 2007).



Şekil 1.4. Ayak tabanı ve avuç içinde arseniğe bağlı deri lezyonları

1.2.3. Arsenik Toksikliği ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi

Arseniğin toksikliği onun kimyasal formuna bağlıdır. Buna göre As(III) As(V)'den daha toksiktir. İnorganik arsenik, proteinlerin içinde sülfhidril gruplarla birleşir ve insan vücudunda birikir. Arsenitin proteinlerle etkileşmesi arsenattan daha yüksek olduğu için arsenit daha toksiktir. İnorganik arseniğin toksikliği metilleme ile azaltılabilir. Metilleme prosesinde, inorganik arsenik daha az toksik olan metil arseniğe dönüştürülür ve idrar ile vücuttan atılır (Fujimoto, 2001). Arsenik zehirlenmelerinde antidot olarak sulu ferrus oksit kullanılabilir (Reddy, 2004). Arseniğin biyolojik olarak izlenmesi, akut ya da kronik arsenik zehirlenmesinin tanımlanması için gereklidir. Arsenik başlıca idrarla atılır. İdrardaki toplam arsenik konsantrasyonu genellikle yakın zamanda arsenik zehirlenmesinin bir göstergesidir. İnorganik arseniğin insanlardaki yarı ömrü dört gündür. Absorbe olan organik ve inorganik arseniğin kandaki yarılanma ömrü çok kısa olduğundan kan, oral arsenik zehirlenmesinde kimyasal analizler için uygun bir biyolojik materyal değildir. Saç ve tırnak vücudun diğer dokularıyla kıyaslandığında arsenik konsantrasyonunun en yüksek olduğu bölgelerdir. İnorganik arsenik zehirlenmesinin ölçülmesinde daha çok saç kullanılmaktadır (Yağmur ve Hancı, 2002).

Arsenik zehirli ve kanser yapıcıdır. Uzun süreyle yüksek derişimlerde arsenikli içme suyu kullanımı birçok sağlık sorununa yol açabilir. Bunların en olağan görülenleri ise pigmentasyon değişimleri (Şekil 1.5), deri ve akciğer kanserleridir.



Şekil 1.5. Bangladeş bölgesinde arsenikli suların neden olduğu deri lezyonları

Doğada oksijen, kükürt ve klor ile bileşik halde bulunan arseniğin besinlerde ve suda bulunması sinir sistemi, mide-bağırsak ve cilt dokularına zarar vermektedir. Yüksek miktarda solunması akciğer ve solunum yollarında yaralara sebep olmaktadır. Akciğer kanserine kadar varabilmektedir. Düşük düzeylerde arseniğe maruz kalmak bulantı, kusma ve ishale, el ve ayaklarda karıncalanmaya yol açarken, daha uzun sürede ciltte siğiller ortaya çıkabilmektedir. Besin yoluyla alınması ise mesane, böbrek, karaciğer ve akciğer kanserine yol açabilir. Arsenik ayrıca böbrek, karaciğer, kalp, beyin gibi yumuşak dokulara dağılabilir. Kronik arsenik maruziyeti spesifik dermal etkilere yol açabilir (Duker vd., 2005).

Arseniğin sağlık etkilerinin, dozajına ve maruz kalma süresine bağlı olduğu düşünölmektedir. Diyare ve kramp gibi spesifik olmayan gastrointestinal etkiler; anemi ve beyaz kan hücrelerinin sayısındaki azalma gibi hematolojik etkiler, polinöropati ve ensefalopati (beyin rahatsızlığı) gibi nörolojik etkiler, kardiyovasküler etkiler ve karaciğer büyümesi (hepatomegaly) gibi etkiler haftalar veya aylar sonra arseniğin yüksek dozajlarına (0,04 mg/kg/gün) maruz kalındığında ortaya çıkabilir. Kronik arsenik maruziyeti spesifik dermal etkilere yol açabilir. Arseniğin, 6 ay-3 yıl yüksek dozajlarda (0,04 mg/kg/gün veya 40 µg/kg/gün) veya 5-15 yıl düşük dozlarda (0,01 mg/kg/gün) mideye alınımı ile yaygın veya lekeli hiperpigmentasyon göröldüğü rapor edilmiştir. İnorganik arsenik ağızdan yüksek dozlarda alındığında (>60 mg/L) ölümlle sonuçlanabilir (URL-4, 2001). En fazla etkilenen organlar; sindirim sistemi, dolaşım sistemi, karaciğer, böbrek, sinir sistemi ve diğer hassas dokular ve kalp'tir (Duker vd., 2005).

İnorganik arsenik bileşiklerine uzun süre maruz kalındığında üst solunum yolunda, burun bölmelerinin delinmesi, larenjit, faranjit ve bronşit gibi rahatsızlıklar meydana gelebilir. Bu rahatsızlıklar izabe endüstrisinde çalışan işçilerde sıklıkla görülmektedir. Genellikle bu tip üst solunum yolu rahatsızlıkları havadaki inorganik esaslı üç değerlikli arseniğin m³ başına birkaç yüz mikrogram olduğu durumlarda oluşur (WHO, 1981).

İzabe endüstrisinde bulunabilen inorganik arsenik bileşiklerinin kanserojenik potansiyeli epidemiyolojik çalışmalarla kanıtlanmıştır. Bir çalışmada maruz kalınan kümülatif arsenik miktarı ile akciğer kanseri riski arasında lineer bir ilişki olduğu belirtilmiştir. Bu durum arseniğin içme suyu ve ilaç alınmasıyla on yıllık bir dönemde birkaç gram alınmasıyla meydana gelebilir (WHO, 1981).

Önemli bir konuda inorganik arseniğin solunmasıyla akciğer kanser riskinin artmasıdır. Bu etki özellikle madenlerde, kimyasal fabrikalarda arseniğe maruz kalan işçilerde şiddetli olur. Fakat madenler ve kimyasal fabrikaların yakınında yaşayanlarda da bu etki görülmektedir (URL-5, 2006). İnorganik arsenik bileşikleri insan sinir sisteminde kronik etkiler oluşturabilir. Bu etkiler sonucu duyu kayıpları ve beyin ile ilgili anormallikler oluşabilir. Önemli miktarda arseniğin yayıldığı kömür yakan güç santralleri civarında yaşayan çocuklarda orta derecede duyu kaybı meydana geldiği belirtilmiştir.

İnorganik As(III) bileşikleri kan sistemi üzerinde etkili olduğundan son yirmi otuz yıldan beri çeşitli lösemi türlerinin tedavisinde kullanılmaktadır. Bunun için kullanılan günlük doz birkaç miligramdır. Triparsamik gibi organik arsenik bileşikleri ile tedavinin başlıca merkezi sinir sisteminde olmak üzere sebep olduğu yan etkileri vardır. Bunlar beyin ve görme fonksiyonlarının zayıflaması gibi yan etkilerdir (WHO, 1981).

Potansiyel olarak etkilenen ülkeler; Arjantin, Şili, Meksika, Hindistan, Bangladeş, Kuzey Çin, Tayvan, Vietnam, Macaristan ve Batı A.B.D'dir. En kötü yeraltı suyu kirliliği durumu, Hindistan ve Bangladeş olarak bilinmektedir (WHO, 1981).

Doğal dengeyi bozan kirleticiler arasında yer alan arsenik, gerek doğada serbest halde bulunabilmesi ve gerekse canlı yapıda oluşturduğu değişik toksik etkileri nedeniyle insan ve hayvan sağlığı açısından önem taşımaktadır. Bu nedenle İçme sularındaki izin verilebilir As miktarı her ülkede düzenlenmiştir. WHO, içme ve kullanma sularında 10 µg/L'ye kadar arsenik bulunabileceğini, 50 µg/L'den daha yüksek miktarlarda arsenik içeren suların ise kesinlikle kullanılmaması gerektiğini bildirmiştir. Amerika'da çevre koruma acentesi, 1992'de içme sularındaki maksimum arsenik seviyesini 50 µg/L'den 10 µg/L'ye düşürmüştür. Yine Avrupa'da da aynı şekilde 10 µg/L'dir. EPA sınır değeri 2001'de 50

$\mu\text{g/L}$ 'den $10 \mu\text{g/L}$ 'ye indirmiştir. Türkiye'de içme sularındaki sınır düzeyi (TS 266, 1984) $50 \mu\text{g/L}$ olarak verilmiş ancak Doğal, Kaynak, Maden ve İçme suları Tıbbi Suların İstihsalı, Ambalajlanması ve Satışı hakkında yönetmelikte bu değer $10 \mu\text{g/L}$ 'ye düşürülmüştür (Oruç, 2004). Tablo 1.5'de içme sularında maksimum izin verilebilir arsenik seviyeleri gösterilmiştir.

Tablo 1.5. Arseniğin maksimum kirlilik seviyesi (Rahman, 2002).

Ülke	$\mu\text{g/L}$
WHO	10
USEPA	10
Kanada	25
Japonya	10
Avrupa Birliği	10
Almanya	10
Türkiye	10

1.2.4. Arsenik Analiz Yöntemleri

Analiz, esas olarak maddenin bileşim ve saflığını belirleme işlemidir. Arsenikli çözeltilerin analizi; kimyasal ve spektroskopik analiz olmak üzere çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilir. Daha kolay ve pratik olması, hassasiyeti, analiz için fazla miktarda numune gerektirmemesi gibi nedenlerden dolayı spektroskopik yöntemler daha çok kullanılmaktadır.

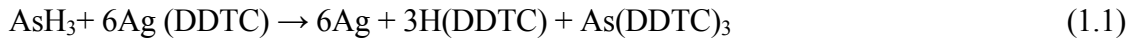
Kimyasal analiz, kimyasal reaksiyonlarla yapılır. Spektroskopi, bir madde-elektromanyetik ışın etkileşmesi sonucunda ışının karakterindeki (şiddet, absorplama, yayılma, dağılma, yansıma, saçılma vs.) değişiklikleri belirleme ve yorumlama esasına dayanır. Etkileşme esnasında madde (atom, molekül) bir enerji düzeyinden diğer bir enerji düzeyine geçişler yapabilir. Bu değişikliklerin ölçülmesi spektroskopinin esasını oluşturur (Duran, 2000).

Arsenikli çözeltilerin analizi; Gutzeit metodu, Gümüş Dietilditiyokarbomat Spektrofotometrik Yöntemi, Hidrür Sistemli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, İndüktif Bağlantılı Plazma Emisyon Spektrometresi gibi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilir.

Gutzeit metodu; çok hassastır. Metot çinkonun katalitik reaksiyonu altında hidrojenin arsenik bileşiklerine etkisi ile arsinin meydana getirilmesine dayanır. Meydana gelen arsin, civa klorür ile reaksiyona girer ve renkli bir bileşik oluşturur. Reaksiyon alkali veya asidik

bir çözeltide meydana gelir. Oluşan renk lekесinin uzunluğunun ve koyuluğunun standart lekelerle mukayesinden arsenik miktarı tayin edilir (Furman, 1962).

Gümüş Dietilditiyokarbomat Spektrofotometrik Yöntemi; Bu metot 0,001 mg/L ile 0,1 mg/L arsenik içeren sulara uygulanır. Arsenik analizi 0,1 mg/L As içeren 350 mL çözeltiyle yapılmaktadır. Suyun redoks potansiyeline ve pH'ına bağlı olarak bulunan As(III) ve/veya As(V)'in reaksiyon düzeneğinin erleninde öncelikle As(V)'in As(III)'e indirgenmesi ve daha sonra asidik çözelti içerisinde çinko yardımıyla arsenik trihidrüre (arsine) indirgenmesine dayanmaktadır. Arsin, kloroform veya piridindeki gümüş dietilditiyokarbomat çözeltisine absorplanır. Koloidal olarak dağılan gümüşün meydana getirdiği pembemsi kırmızı rengin, absorpsiyon eğrisinin en yüksek değerinde (yaklaşık olarak 540 nm dalga boyunda) fotometrik olarak ölçülür. Koloidal gümüşün meydana geldiği reaksiyon Eşitlik 1.1'de gösterilmiştir. Bu yöntemle tayin edilebilen minimum As miktarı 1 µg/L'dir (TS 3581, 1996).



Absorpsiyon Spektrometresi (AAS); ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Bu ilkeye göre madde konsantrasyonu tayini yapmada kullanılan cihazlar atomik absorpsiyon spektrofotometreleridir.

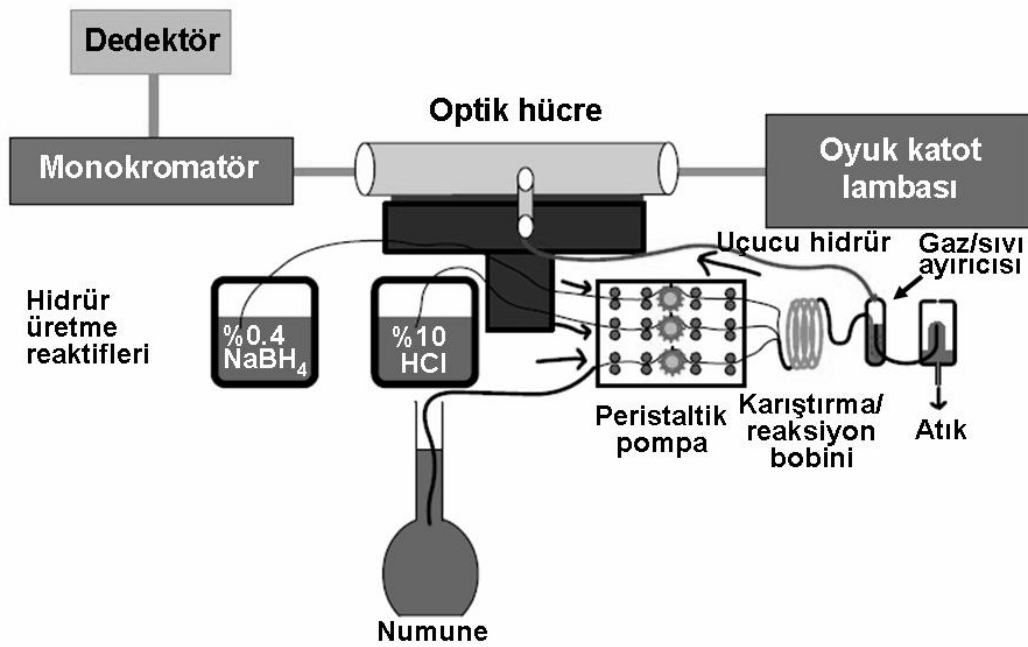
Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı ışığı yapan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür (URL-6, 2008).

Hidrür Sistemli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HG-AAS); özellikle düşük konsantrasyonlarda arsenik belirlemek için tercih edilen bir metottur. HG-AAS avantajları, yüksek hassasiyet ve interferanslarla ilgili matrisin olmamasıdır (Zhou vd., 1997).

Periyodik tablonun IV-A, V-A ve VI-A gruplarında bulunan elementlerin oluşturduğu uçucu hidrürlerden yararlanılarak bu elementlerin AAS yöntemi ile analizleri yapılabilir (Şekil 1.6). Analizi yapılacak elementi AsH₃, BiH₃, H₂Se, SnH₄ gibi gaz halinde hidrürünü oluşturarak örnek çözeltisinden ayırmak birçok engellemeyi önler (Şekil 1.7) (URL-7, 2000).



Şekil 1.6. HGAAS cihaz görünümü



Şekil 1.7. Hidrür oluşturma düzeneği (URL-7, 2000).

Hidrür Atomlaştırma (HG); bir atomlaştırma yönteminden çok numune gönderme tekniğidir. Arsenik içeren çözelti ve hazırlanmış olan NaBH_4 ve HCl çözeltileri bir karıştırıcı içine pompalanır. NaBH_4 çözeltisi ile arsenik içeren çözelti reaksiyona girer. Böylece arsin gazı oluşur. Üretilen arsin gazı, argon gazı ve ısıtılmış T şekilli adsorpsiyon hücreleri kullanılarak gaz-sıvı ayırıcısına taşınır. Sıvı kısım gaz kısımdan ayrılır. Uçucu hidrür optik hücreye gider. Burada ilgili elementin SbO , SeO , AsO gibi atomları üretilir. Çözeltinin As konsantrasyonu okunur (Zhou vd., 1997).

Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GFAAS); hidrür sistemi olmaksızın çalışabilir. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde 5-50 µL gibi küçük hacimlerde numune atomik absorpsiyon spektrometresindeki optik ayağa yerleştirilir. Elektrik fırını, kurutma ve atomlaştırma adımı için tüpü ısıtmak için kullanılmaktadır. İlgili elementi içeren Hallow katot lambasından çıkan ışık demeti tüp içinden geçerek dedektör tarafından absorplanan ışık miktarını ölçmektedir. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle karşılaştırıldığında, atomların büyük çoğunluğu grafit tüpünün içinden geçerek ışık demeti içinde ayrışıp buharlaştığı için daha hassas ve dedeksiyon limiti daha düşüktür. Fakat tek element analizleri için kullanılır, ölçüm hızı düşüktür ve bazı elementler için imkansızdır (Höl, 2005).

İndüktif Bağlantılı Plazma Emisyon Spektrometresi (ICP-OES ve ICP-MS);

ICP-OES'de, plazmadan kaynaklanan enerji, elektronunu daha yüksek bir enerji seviyesine çıkarır. Elektron tekrar eski seviyesine dönerken karakteristik bir ışık yayar. Yayılan ışık miktarı konsantrasyonla orantılıdır. ICP-OES oldukça pratiktir ve düşük derişim seviyelerinin tayininde oldukça güçlü bir metottur. ICP-OES ICP-MS'e göre daha az kullanılan bir tekniktir ve çoklu element örneklerinin karşılaştırılmalı analizlerinde kullanılırlar. ICP-MS kadar hassas bir yöntem değildir. Tayin edilebilir arsenik limiti ppb seviyelerine inmektedir.

ICP-MS (İndüktif Bağlantılı Plazma-Kütle Spektrometre), plazmadan kaynaklanan enerji elektronunu kabuğun dışına atar. Böylece pozitif yüklü analit iyonu oluşur. İyonlar kütle spektrometresi ile ayrıştırılarak ölçülür. Ölçülen iyon miktarı analit konsantrasyonu ile orantılıdır. ICP-MS tekniği çok hassas bir yöntemdir. Bu teknik, AAS ve ICP-OES'nin tayin becerilerinin çoğuna ve daha fazlasına sahiptir; çok daha geniş çalışma aralığı, daha duyarlı ölçümler, periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunun tayin edilebilmesi gibi avantajları vardır. Tayin edilebilir arsenik limiti ppt seviyelerine inmektedir. ICP-MS'in dezavantajı ise plazmada (⁷⁵As) ile aynı kütleyle sahip argon klorür (⁴⁰Ar³⁵Cl)'e bağlı olarak yüksek oranda klorürün ayrışmasıdır (Hung vd., 2004). Bu cihazlarda arseniğin hidrür buharlarını oluşturarak analiz yapılmasını sağlayan Hidrür Sistemi de bulunmaktadır.

1.2.4.1. Arsenik Türlemesi Yöntemi

Kimyasal türleme çalışmaları analitik kimyanın yaygın bir araştırma alanı olup bir elementin toksisitesinin anlaşılabilmesi için türleme çalışmaları önemlidir. Genelde bir elementin çevresel ve sağlık etkisini değerlendirmek için toplam element derişimi kullanılmaktadır. Ancak daha detaylı yorum yapılabilmesi için ve bir elementin farklı kimyasal formları farklı toksiteye sahip olduğu için türleme çalışmaları yapılmalıdır (Höl, 2005).

Arsenik türlemesi için en yaygın ayırma tekniği Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC)'dir. HPLC inorganik ve organik bileşiklerin çoğu için uygulanabilir. Ayrıca arsenik türlerinin ayrılması için yaygın olarak kullanılır. Kimyasal yapı ve arsenik türlerinin yüküne göre farklı HPLC kolonları vardır; İyon çifti kromatografi (İÇ-HPLC), Ters faz kromatografi (TF-HPLC), İyon değişim kromatografi (ID-HPLC) (Zou, 2007).

İÇ-HPLC kolonları, nötr ve iyonik arsenik türlerinin rutin analizleri için uygulanır. Arsenik türlerinin etkili ayırımı, iyon çifti reaktifi, akış hızı, iyonik güç ve özellikle akışkan fazın pH'sı gibi parametrelere bağlıdır. Bu yöntemde çözünen iyonları içeren hareketli faza iyon çifti oluşturabilecek zıt yüklü bir iyon ilave edilir. Oluşan iyon çifti, bileşii nötral kılar, sulu hareketli fazdan organik faza geçişini sağlar. TF-HPLC kolonları, çoklu matris karışım örnekleri için uygundur. Fakat bu tip kolonların ekstraksiyon sırası ekstrakte edilecek bileşii değişimi için hassastır. ID-HPLC kolonları diğer HPLC kolonları ile karşılaştırıldığında daha az bir seçiciliğe sahiptir. Fakat daha yüksek tamponlama kapasitesine sahip ve geniş pH değerlerinde kararlıdır (Kumaresan ve Riyazuddin, 2001).

İki veya daha fazla HPLC kolonunun kombinasyonu ile ayırma kapasitesi artırılabilir ve analiz zamanı kısaltılabilir. HPLC'nin diğer bir avantajıda kolondan ekstrakte edilip ayrılan bileşikler bir sonraki ayırma için ve diğer analiz teknikleriyle analiz için kolayca bir arada toplanabilir. Örneğin HPLC-HG-AAS ve HPLC-HG-ICP-MS sistemleriarsenik analizleri için çok yaygın kullanılırlar (Zou, 2007).

Hansen vd. (1992), arsenik türlemesi için HPLC-AAS ikili sistemini kullanmışlardır. As(III), As(V), MMA (Monometilarsonat) ve DMA (Dimetilarşinat)'ı, birbirinden ve organik polimerik anyon değiştirme kolonu üzerine enjekte edilen katyonik arsenik bileşiklerinden ayırmayı başarmışlardır. Hareketli faz olarak pH 10,3'de 0,1 M karbonat kullanılmıştır. Hakala ve Pyy (1992), HPLC-HG-AAS kullanarak ürün örneklerinden

As(III), As(V), MMA (Monometilarsinat) ve DMA (Dimetilarsinat)'ı, hareketli faz olarak pH 6'da 20 mM fosfat ve 10 mM TBA ile C₁₈ ters faz kolonunu kullanarak ayırmışlardır. HPLC-HG-ICP-AES çok az çalışmada kullanılmıştır. Rauret vd. (1991), As(III), As(V), MMA ve DMA türlerini ayırmak için pH 6,75'de fosfat ile silika bazlı anyon değiştirme kolonlarını kullanmışlardır.

İyon değişim kromatografisi (ID-HPLC), iyon halinde bulunan bileşiklerin ayrılmasında kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte sabit faz pozitif veya negatif yüklü asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içeren katı bir dolgu maddesidir (Çıtak, 2006). Ricci vd. (1981), HG-AAS-ID-HPLC ile arsenik türlerini birbirinden ayırmayı başarmışlardır. As(III), As(V), MMA ve DMA ve p-aminofenilarsinat (p-APA)'ın ayırması As(III) ve DMA durumunda Na₂B₄O₇ ve As(V), MMA ve p-APA'ın ayrılması için ise hareketli faz olarak Na₂B₄O₇ ve NaHCO₃ karışımı kullanılmıştır.

1.2.5. Arsenik Giderim Yöntemleri

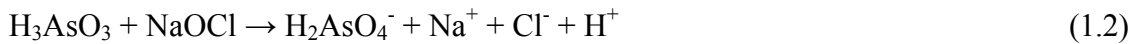
Biyolojik arıtma yöntemleri ile giderimleri mümkün olmayan metallerin atık sudan gideriminde iyon değişimi, ters osmoz, adsorpsiyon, kimyasal çöktürme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler içerisinde kimyasal çöktürme ve membran prosesleri özellikle düşük metal içeriğine sahip atık sular için pahalı ve yetersiz olmaktadır. Kimyasal çöktürme metal gideriminde sıklıkla tercih edilmekle birlikte büyük alan gereksinimi ve çoklu havuz konfigürasyonuna gerek duyulması gibi dezavantajlara da sahiptir (Zhou vd., 1999). Adsorpsiyon yöntemi ile metal giderimi ise, uygun ve etkili bir yöntem olmakla beraber adsorban olarak kullanılan materyallerin bazılarının pahalı oluşu nedeniyle yaygın olarak kullanılamamaktadır. Son yıllarda metal gideriminde kullanılacak etkin, temin edilmesi kolay, bol bulunabilen, doğal nitelikli materyallerin, çeşitli endüstriyel yan ürünlerin kullanım olanakları araştırılmıştır. Örneğin, alüminyum tesisi katı atığı (kırmızı çamur) ve zeolit gibi materyaller çeşitli araştırmacılar tarafından atık sular arsenik gideriminde adsorban olarak denenmiş ve bu materyaller kullanılarak etkin olarak arsenik gideriminin mümkün olabileceği belirlenmiştir (Bilgin ve Balkaya, 2003).

1.2.5.1. Oksidasyon

Oksidasyon sulardan tek başına arsenik uzaklaştırma yöntemi değildir fakat diğer prosesleri optimize etmek için kullanılır. As(III), As(V)'den daha toksik ve daha kararsızdır. As(III) pH <9,2'de yüksüzdür (Şekil 1.3.). Geleneksel yöntemler As(III)'ün uzaklaştırılmasında etkin değildir ve bu nedenle uzaklaştırma proseslerinin çoğu oksidasyon adımını içerir (Fujimoto, 2001; Na vd., 2007).

Suda arsenit (AsO_2^-) veya arsenat (AsO_4^-) iyonları şeklinde bulunan arsenik, sudaki çözülmüş oksijenin etkisiyle daha çok arsenat iyonuna dönüşür. Arsenat iyonlarının arıtımında çöktürücü metal iyonları ile daha dayanıklı kompleksler oluşturması nedeniyle bu dönüşüm istenen bir olaydır (Zaw ve Emett, 2002).

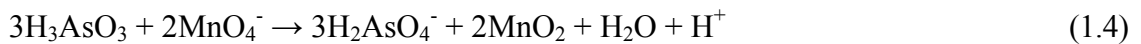
Arseniğin oksidasyon hızı çözülmüş oksijenin konsantrasyonuna bağlıdır. Bu yüzden su saf oksijen yerine hava ile doyurulduğu zaman oksidasyon hızı daha yavaşlar. Klorin, permanganat, ozon ve hidrojen peroksit ilavesi arseniğin oksidasyon hızının artmasına yardım eder. Klorin, arsenik için hızlı ve etkili bir oksidanttır. Ancak klorin, organik maddelerle reaksiyona girdiğinde zararlı yan ürünler oluşturabilir. Eğer klorin oksidasyonu yeraltı suyuna uygulanırsa, yan ürünlerin toksiklik riski yüzey sularından daha az olacaktır. Toprak doğal filtre görevi gördüğü için yeraltı sularında organik madde daha azdır. Arsenitin oksidasyonu için tipik klorin dozajı 0,8-2 mg/L'dir. As(III)'ün klorinle oksidasyon tepkimesi Eşitlik 1.2'de verilmiştir (EPA 600, 2001).



Oksidant olarak ozon yaygın kullanılmaktadır (Fujimoto, 2001). As(III)'ün ozon ile oksidasyon tepkimesi Eşitlik 1.3'de verilmiştir (EPA 600, 2001).



Potasyum permanganat, gelişmekte olan ülkelerde kullanılan bir diğer oksidanttır. As(III)'ün Potasyum permanganat ile oksidasyon tepkimesi Eşitlik 1.4'de verilmiştir (EPA 600, 2001).



Ayrıca oksidant olmaksızın arsenitin oksidasyon hızının arttığı başka birkaç seçenek de vardır. Arsenitin oksidasyon hızında önemli bir artış güneş ışığına maruz kaldığında

gözlemlenmiştir. Çünkü ultraviyole ışınım, oksijen varlığında arseniğin oksidasyonunu kolaylaştırır. Ayrıca çözeltinin sıcaklığının artırılması veya soğutulması arsenitin oksidasyon hızının artırılmasına yardım eder (Johnston ve Heijnen, 2001).

1.2.5.2. Kireçle Çöktürme

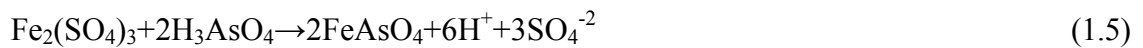
Kireçle çöktürme, metal tuzları ile koagülasyona benzer bir süreçtir. Kireç (Ca(OH)_2) hidrolize olur ve kalsiyum karbonat oluşturmak için karbonik asit ile birleşir ve arsenik uzaklaştırmak için bir adsorbent olarak hareket eder. Asıl uzaklaştırma mekanizması yumuşatma esnasında oluşan Mg(OH)_2 katılarına üzerine arseniğin adsorbe olmasıdır (Newcombe, 2003).

Yaygın ve ekonomik yöntem olan kireçle yumuşatma işleminde suyun pH değeri sönmüş kireçle 10,5 üzerine getirildiğinde arsenat %95 oranında yumuşatma ile uzaklaştırılabilir. Dezavantajı toksik çamur üretmesi ve pH değerinin tekrar ayarlanması gereğidir. Bu yöntemle arsenit As(III) giderimi olmaz (İkizoğlu, 2008).

1.2.5.3. Koagülasyon/Filtrasyon

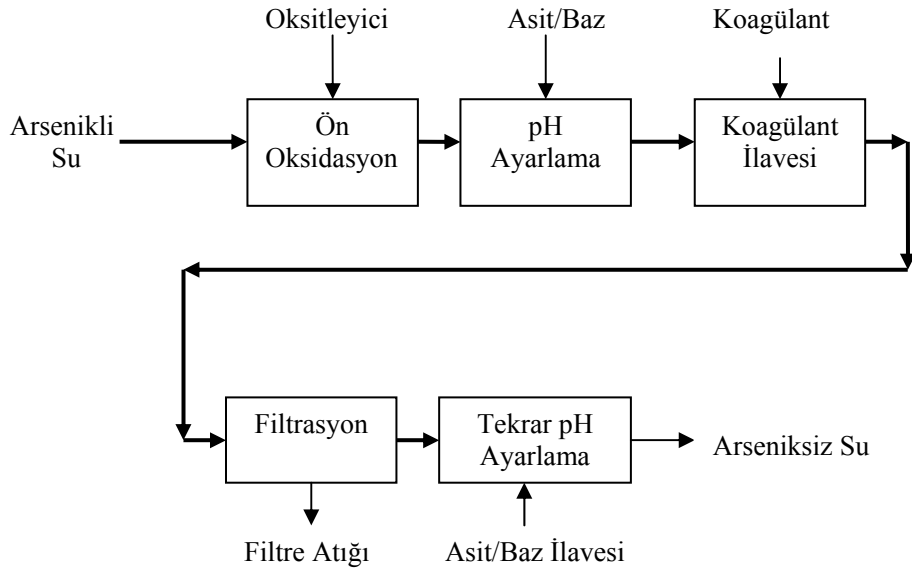
Sıvı içindeki küçük katı taneciklerin çökebilecek veya süzölebilecek büyüklükte flok oluşturması için süspansiyona bir kimyasal madde ilavesi (AlCl_3 , FeCl_3 vs.) yapılır. Bu işleme koagülasyon denir (Thirunavukkarasu, 2002).

Alum ve demir (III) tuzları, içme suyundan arsenik uzaklaştırmada koagülant olarak denenmiş ve bunların uzaklaştırma performansları incelenmiştir. Bu tuzlarla arsenit giderimi düşük olduğundan ön oksidasyon uygulanmalıdır. Alüminyum tuzları kullanıldığında %90 arsenat giderimi sağlanırken %50 arsenit giderimi sağlanmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda, ferrik iyonları ile alüminyum sülfatın arsenik uzaklaştırmadaki etkinlikleri karşılaştırıldığında, ferrik klorürün daha verimli olduğu bulunmuştur. Laboratuvar deneyleri, ferrik klorür ile arsenik uzaklaştırmının (%82), alüminyum sülfat ile arsenik uzaklaştırmaya göre 2,5 kez daha verimli olduğunu ortaya çıkarmıştır. Demir (III) tuzları ile çöktürmede Eşitlik 1.5'de görüldüğü gibi arsenat ferrik arsenat (FeAsO_4) olarak çöker.



Koagülasyon proseslerinde; koagülant dozajı, türbidite, pH, çözeltideki anyon ve katyonlar, karıştırma, zeta potansiyeli, sıcaklık etkili olan faktörlerdir (Thirunavukkarasu, 2002).

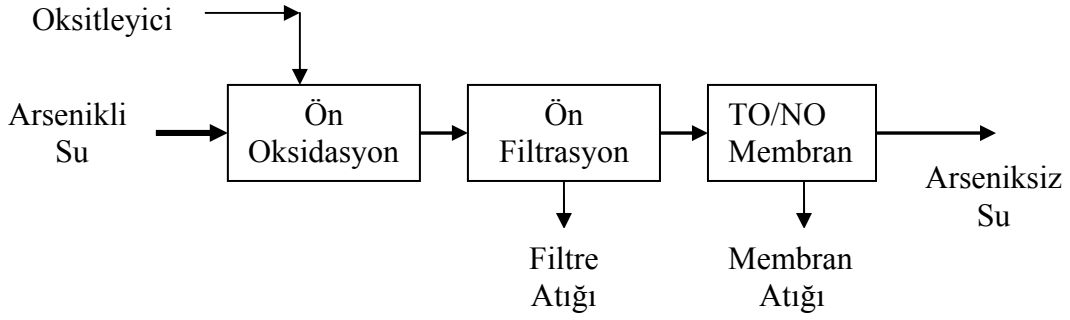
Şekil 1.8’de görüldüğü gibi koagülasyon ilavesinden sonra çöken kısımlar filtrasyondan geçirilerek sudan ayrılır.



Şekil 1.8. Koagülasyon/filtrasyon arsenik uzaklaştırma blok akış diyagramı (URL-8, 2003).

1.2.5.4. Membran Prosesi

Membran prosesi, su ve küçük moleküllerin geçişine izin verirken daha büyük molekül ve partiküllerin geçişine izin vermez. Membran prosesinin uzaklaştırma etkinliği pH'a bağlı değildir fakat taşınacak maddenin moleküler boyutuna bağlıdır. Ters osmoz ve nanofiltrasyon gibi yüksek basınç membranları çözünmeyen arsenik uzaklaştırılması için uygun gözenek boyutuna sahiptir (Fujimoto, 2001). Şekil 1.9’da membran prosesi akım şeması gösterilmiştir.

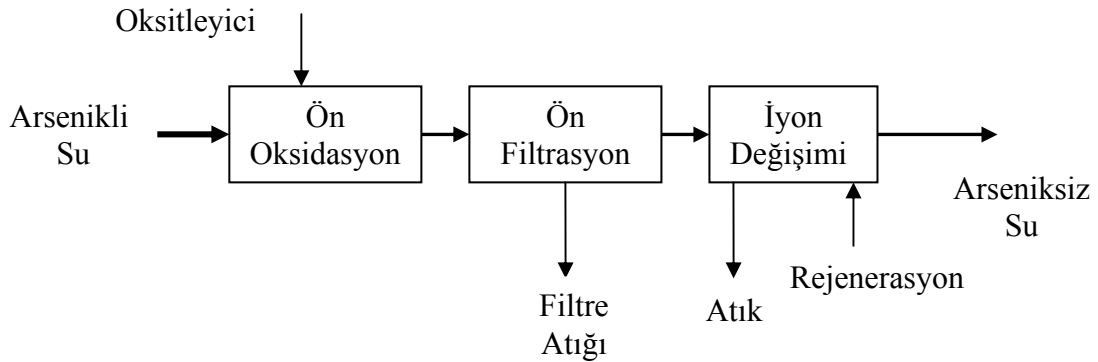


Şekil 1.9. Membran proses akım şeması (URL-8, 2003).

Membranların kirletilmesi bu prosesin birincil dezavantajıdır. Organik madde, demir ve manganez gibi maddeler membranları kirletebilir. Bu yüzden membran prosesinde bu kirliliği önlemek için işlenmemiş suyun ön muamelesi gereklidir. Membran prosesi diğer uzaklaştırma yöntemlerinden pahalıdır (Fujimoto, 2001).

1.2.5.5. İyon Değişimi ve Adsorpsiyon Yöntemleri

İyon değişimi; genellikle suyun sertliğini gidermede kullanılır. Fakat bazı iyon değiştirici reçineler arsenik uzaklaştırma için etkili bir şekilde kullanılır. Anyon türlerinin uzaklaştırılması için kullanılan kuvvetli baz anyon değiştirici reçineler arsenik uzaklaştırmada sık sık kullanılır. Bu reçineler pH 2,2 üzerinde negatif yüklü olan arsenat uzaklaştırmada etkilidir. Negatif yüklü arsenat, reçinenin yüzeyi üzerine kuvvetli bir şekilde adsorblanır ve çözeltilerden etkili bir şekilde uzaklaştırılır. Ancak arsenit reçine ile uzaklaştırılmaz çünkü onun çözeltideki yüksüz formu pH 9,2 altındadır. Bu yüzden su arsenit içeriyorsa daha iyi bir uzaklaştırmanın yapılabilmesi için ön oksidasyon gereklidir (Şekil 1.10) (Fujimoto, 2001).



Şekil 1.10. İyon değiştirme ile arsenik uzaklaştırma proses akım şeması

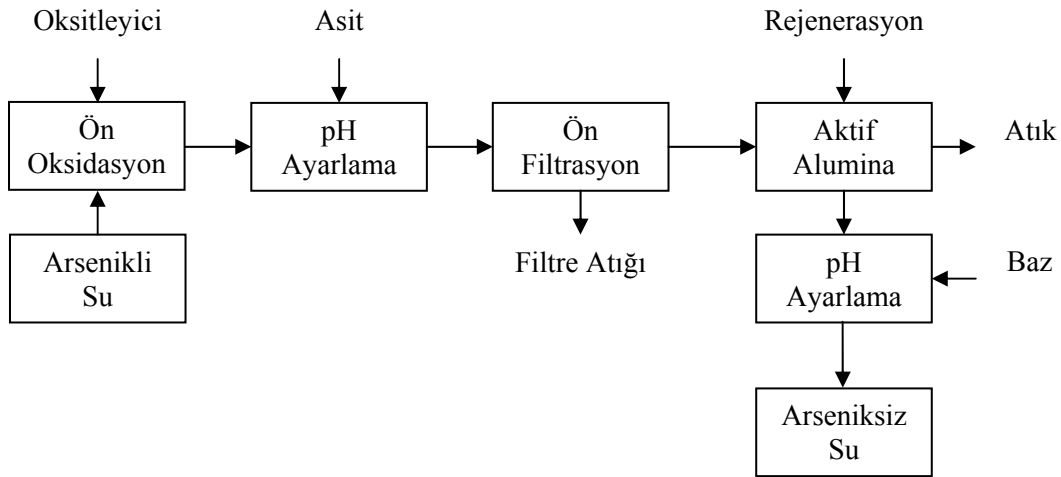
Aktif alümina; Al₂O₃ kimyasal bileşimine sahip poroz, granüler bir materyal olarak kullanılmaktadır (URL-9, 2003). Düşük pH'larda (<pH 5,5) aktif alumina ile arsenik uzaklaştırma işleminde yüksek uzaklaştırma verimleri elde edilmiştir (Thirunavukkarasu, 2002).

İçme suyunda bulunan ve bulunması muhtemel iyonların aktif alümina üzerine tutunma etkinlikleri $OH^- > H_2AsO_4^- > Si(OH)_3O^- > F^- > HSeO_3^- > TOC > SO_4^{2-} > H_3AsO_3$ olarak verilmektedir (URL-8, 2003).

Burada aktif alümina üzerine en fazla OH⁻ iyonları tutunmaktadır. Bu yüzden pH arttıkça adsorpsiyon verimi düşmektedir. Yine yukarıdaki iyonların tutunma etkinliklerinden görüleceği gibi H₃AsO₃'ün aktif alumina yüzeylerine tutunması çok zordur ve bir ön oksidasyon işlemi gereklidir.

Aktif alümina ile arsenik uzaklaştırma işleminde temas süresi, pH, su içerisinde bulunan diğer iyonlar ve arseniğin bulunuş formu (As(III) veya As(V)), arsenik uzaklaştırma verimine etki eden parametrelerdir (Thirunavukkarasu, 2002).

Şekil 1.11'de görüldüğü gibi proses akım şemasında öncelikle bir oksitleyici reaktif kullanılarak As(III), As(V)'e oksitlenmesi gereklidir. Daha sonra OH⁻ iyonları uzaklaştırma verimini düşürdüğünden pH'ı düşürmek için ortama asit ilave edilir. Su ön filtrasyondan geçirilir ve aktif alumina ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilir.

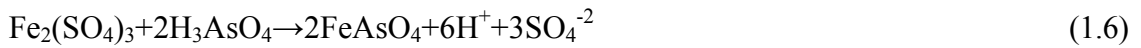


Şekil 1.11. Aktif alumina ile arsenik uzaklaştırma proses akış şeması (URL-8, 2003).

Granüler Ferrik Hidroksit (GFH); GFH sentetik olarak elde edilir. Nem içeriği %45, tane porozitesi %75, tane boyutu 0,32-1 mm'dir. GFH her iki arsenik formunda uzaklaştırmak için kullanılır. Ferrik arsenit bileşikleri oluşarak ferrik hidroksit tanelerinin yüzeyine arsenik adsorplanır. Thirunavukkarasu vd. (2003), GFH ile yaptıkları çalışmada pH 6-7 aralığında 6 saatte %96 verimle As(V)'i 5 µg/L daha düşük değerlere indirebilmişlerdir. GFH ile As uzaklaştırmada pH daha az etkilidir ve aktif alümina'dan daha yüksek kapasiteye sahiptir. GFH'nin kullanılmasında dezavantajlardan biri yüksek maliyetidir (Manoharan, 2002).

Demir (Fe⁰); suda kendiliğinden korozyon yoluyla yüksek derecede tepkimeye girdiği için önemli bir adsorbenttir. Fe⁰ korozyona uğradığı zaman yüzeyde As gibi metalloidlerin adsorbe olabileceği FeOOH üretilir (Newcombe, 2003). Fakat uzaklaştırma prosesi yavaştır (Tablo 1.6) (Cumbal, 2004).

Genellikle demir ile arsenat türlerini uzaklaştırmak için 3 mekanizma vardır. Bunlardan biri çöktürme ile uzaklaştırmadır ve pH<3 durumunda mekanizmanın daha iyi çalıştığı düşünülmektedir. Burada Fe(III) mevcudiyetinde Eşitlik 1.6'da görüldüğü gibi arsenat FeAsO₄ olarak çöker. Serbest enerji oluşum değeri (ΔG°) -184,616 kcal/mol olarak belirlenmiştir.



Fe(III) ile As(III) türlerinin termodinamik olarak reaksiyonu mümkün olmasına rağmen ferrik arsenit bileşiği henüz tanımlanamamıştır. Bu yüzden çözüldüğüden uzaklaştırmak için arseniğin +5 formunda olması gereklidir.

Diğer mekanizma birlikte çökme ve adsorpsiyondur. Birlikte çökme, adsorpsiyon yolu ile hidroksit fazı içine çözünebilir arsenik türlerinin girmesi olarak tanımlanır. Son olarak adsorpsiyon, çözünebilir arsenik ve katı oksihidroksitlerin yüzey bölgeleri arasında yüzey komplekslerinin oluşması şeklindedir. Eşitlik (1.7-1.8)'de gösterilmektedir (Nanor, 1999).

Arsenat sorpsiyonu;



Arsenit sorpsiyonu;



1.2.5.6. Arsenik Uzaklaştırma Teknolojilerinin Değerlendirilmesi

Arsenik uzaklaştırma teknolojileri; yüksek uzaklaştırma etkinliği, genel coğrafi uygulanabilirlik, diğer atık su muamele teknolojileriyle uyumluluk ve proses güvenilirliğine sahip olmalıdır.

Sulardan arsenik uzaklaştırmak için çeşitli prosesler kullanılmaktadır. Çoğu çalışmada, çöktürme (Clara ve Magalhães, 2002), koagülasyon (Wickramasinghe vd., 2004), kireçle çöktürme (EPA 816, 2002), ters osmoz (Mondal vd., 2006; Chan ve Dudeney, 2008), iyon değişimi (Korngold vd., 2001; Anirudhan ve Unnithan, 2007) ve adsorpsiyon (Mohan ve Pittman, 2007) ile sulardan arsenik uzaklaştırılmıştır (Tablo 1.6).

Tablo 1.6. Uygulanan bazı arsenik uzaklaştırma teknolojilerinin avantaj ve dezavantajları

Teknoloji	Metot	Avantajları	Dezavantajları
Adsorpsiyon	Aktif Alümina	<ul style="list-style-type: none"> As(V) uzaklaştırılması iyi Ticari elde edilebilir Ucuz materyal 	<ul style="list-style-type: none"> As(III) uzaklaştırılması zayıf pH ayarlaması gereklidir Kullanılmış rejenerat problemi
	İyon Değişirme	<ul style="list-style-type: none"> Arsenik (V) uzaklaştırılması iyi İyi tanımlanmış proses 	<ul style="list-style-type: none"> As(III) uzaklaştırılması yok Rejenerasyon tortu problemi Yüksek işletme ve bakım masrafları
	Granüler Ferrik Hidroksit	<ul style="list-style-type: none"> As(V) ve As(III) uzaklaştırılması İyi gelişmiş proses 	<ul style="list-style-type: none"> Kullanılmış materyallerin bertarafı
	Demir (Fe ⁰)	<ul style="list-style-type: none"> As(V) ve As(III) uzaklaştırılması 	<ul style="list-style-type: none"> Uzaklaştırma prosesi yavaş Kullanılmış rejenerat problemi
Koagülasyon ve Birlikte Çöktürme	Ferrik Klorür	<ul style="list-style-type: none"> As(V) ve As(III) uzaklaştırılması Geniş uygulama kullanımı 	<ul style="list-style-type: none"> pH hassas proses Proses eğitim ve disiplin gerektirir. Toksik çamur oluşumu
	Alüminyum Sülfat	<ul style="list-style-type: none"> As(V) uzaklaştırılması çok iyi Büyük ölçekli uygulamalar için iyi gelişmiş teknoloji Düşük kimyasal maliyetleri 	<ul style="list-style-type: none"> As(III) uzaklaştırılması zayıf pH hassas proses Toksik çamur oluşumu Küçük ölçekli uygulamalar için ekonomik değil.
	Kireçle çöktürme	<ul style="list-style-type: none"> Kimyasallar ticari olarak elde edilebilir 	<ul style="list-style-type: none"> pH ayarlaması gereklidir
Membran	Ters Osmoz	<ul style="list-style-type: none"> As(V) uzaklaştırılması çok iyi Toksik katı atık yok 	<ul style="list-style-type: none"> As(III) için etkinlik çok az Büyük hacimlerde atık üretimi Pahalı proses
	Nanofiltrasyon	<ul style="list-style-type: none"> As uzaklaştırılması iyi Küçük ölçekli uygulamalar için uygulanabilir. 	<ul style="list-style-type: none"> pH hassas proses Toksik çamur oluşumu Proses için eğitim ve disiplin.

Her bir teknolojinin avantaj ve dezavantajları vardır. Metal tuzları ile koagülasyon ve kireçle çöktürme geçmişte en yaygın kullanılan arsenik uzaklaştırma teknolojileridir. Koagülasyon prosesleri bazen arsenik uzaklaştırma seviyelerini 10 µg/L altına indiremez (Johnston vd., 2001). Bu muamele tekniği küçük sistemler için uygulanmaz ve atık depolama problem olabilir. Membran prosesleri ise diğer metotlardan daha pahalıdır (Manoharan, 2002). Ters osmoz ve nanofiltrasyon arsenik uzaklaştırmada kullanılır fakat fazla enerji gereksinimi vardır ve As(V) uzaklaştırması As(III)'e göre daha iyidir. Daha yüksek arsenik giderimi için As(III) As(V)'e oksitlenmesi gerekir. Ancak oksidasyon ajanları membranların çoğu için zararlıdır. İyon değiştirme prosesleriyle yüksek arsenik uzaklaştırılması elde edilir. Fakat reçineler pahalıdır ve prosesin performansı ortamda bulunan sülfat, nitrat varlığından fazla etkilenir. Bu teknikler arasında adsorpsiyon, basitliği ve rejenerasyon potansiyeli ile en yaygın olarak kullanılan yöntemdir (Zhang vd., 2004). Eğer adsorbent ucuz ve kullanımı kolaysa adsorpsiyon etkili bir teknolojidir.

1.2.5.7. Arsenik Uzaklaştırma Etkinliğini Etkileyen Faktörler

Arsenik türleri, pH ve birlikte bulunan iyonlar arsenik uzaklaştırma etkinliğini etkileyen faktörlerdir.

Arsenik türleri; herhangi bir yöntem ile sulardan arsenik uzaklaştırmada oldukça önemlidir. İnorganik arsenik iki formda oluşur, As(III) ve As(V). Arsenit pH<9 olduğu durumlarda baskın olarak yüksüz (H_3AsO_3) şeklinde bulunduğu için daha az etkili bir şekilde uzaklaştırılır. Bütün teknolojiler arsenatı arsenitten daha etkili bir şekilde uzaklaştırır. Bu yüzden eğer arsenit yeraltı sularında baskın ise istenilen konsantrasyonları elde etmek için arsenata oksidasyonu gereklidir. İndirgenmiş şartlar altında yeraltı sularında arsenik(III) mevcuttur (Zhang ve Hideaki, 2005).

pH etkisi; sulu çözeltilerdeki baskın arsenik türleri çözeltinin pH'sına bağlıdır. Arsenat için kararlı türler ve pH değerleri; H_3AsO_4 (pH 0–2), $H_2AsO_4^-$ (pH 2–7), $HAsO_4^{2-}$ (pH 7–12) ve AsO_4^{3-} (pH 12–14) ve arsenit için kararlı pH türleri; H_3AsO_3 (pH 0–9), $H_2AsO_3^-$ (pH 10–12), $HAsO_3^{2-}$ (pH 13) ve AsO_3^{3-} (pH 14)'dür (Zhang ve Hideaki, 2005).

Birlikte bulunan iyonların etkisi; sülfat, silikat ve ayrıca askıda kalan katılar gibi inorganik kirleticilerinde ortamda bulunması arsenik uzaklaştırmasını engelleyebilir. Sülfat iyon değiştirme prosesinde arsenikle beraber adsorblanır ve ayrıca silikatta adsorblanabilir (Reddy, 2004).

1.3. Adsorpsiyon

Bir katı materyalin yüzeyine gaz veya sıvı moleküllerin yapışması adsorpsiyon olarak adlandırılır. Adsorpsiyon, herhangi sıcaklık ve basınç altında oluşan bir yüzey olayıdır (Keller ve Staudt, 2005). Eğer adsorplanan moleküller sıvı veya gaz fazına geri dönerse bu olaya da desorpsiyon denir. Adsorplanan ve desorplanan moleküller arasında bir denge gözlenebilir. Buda adsorpsiyon dengesi olarak adlandırılır.

Adsorbent; iç yüzeyleri ve dış yüzeyi olan katı fazdır ve gaz veya sıvı fazların moleküllerine maruz kalır.

Adsorbat; Katı maddenin yüzeyine veya porlarına adsorbe olan moleküllerdir. Adsorpsiyon katı fazın yüzeyine sıvı veya gaz moleküllerinin transferidir ki ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon katı fazın yüzeyine yapışan moleküllerin sıvı veya gaz faza geri dönmesidir ve endotermik bir olaydır (Keller ve Staudt, 2005).

Adsorpsiyon, cevher zenginleştirme, mikroorganizmalar yardımıyla ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu, atık sularındaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak arıtımı işlemi, içme suyunda aktif karbon adsorpsiyonu ile THM (trihalometanlar) ve DOM (doğal organik maddeler) giderimi gibi alanlarda kullanılmaktadır. Cevher zenginleştirme açısından; liç işleminde metalin çözüldüğü katı faza alınmasında (aktif karbon üzerine adsorpsiyon) önemlidir (Keller ve Staudt, 2005).

1.3.1. Adsorpsiyon Özellikleri

Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Adsorpsiyon prosesi, atık sularındaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır (Türkmen, 2003).

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen iki tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

Fiziksel Adsorpsiyon; Adsorbe edilen malzeme zayıf van der Waals kuvvetleri yardımı ile yüzeyde tutulmaktadır. İşlem tersinirdir ve işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen iyonlar kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyon işleminin tersine, yüzeyde derişimin azalmasını gösteren “negatif adsorpsiyon” ile de sıklıkla karşılaşılır. Bu işlem “desorpsiyon” olarak

isimlendirilmektedir. Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya işlem şartları (adsorbe edilen, sıcaklık, basınç, derişim) negatif adsorpsiyona yol açar. Her iki türlü yüzey olayları (yüzey derişimi artışı ve azalması) “sorpsiyon” terimi ile ifade edilmektedir (Beyhan, 2003).

Kimyasal Adsorpsiyon; Adsorbat iyonlarının adsorbent yüzeyine kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorpsiyon şeklidir. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının (derişim, sıcaklık, basınç, vb.) değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir.

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için adsorplama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Adsorbantın yüzey özellikleri arasında adsorpsiyon işlemini etkileyen en önemli parametre yüzey alanıdır ve artan yüzey alanı ile adsorpsiyon miktarı artış gösterir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler veya çok ufak parçalara bölünmüş katılar yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadırlar. Spesifik yüzey alanı 10 ile 1500 m²/g arasında değişen değişik gözenekli malzemeler adsorbent olarak kullanılabilir (Beyhan, 2003).

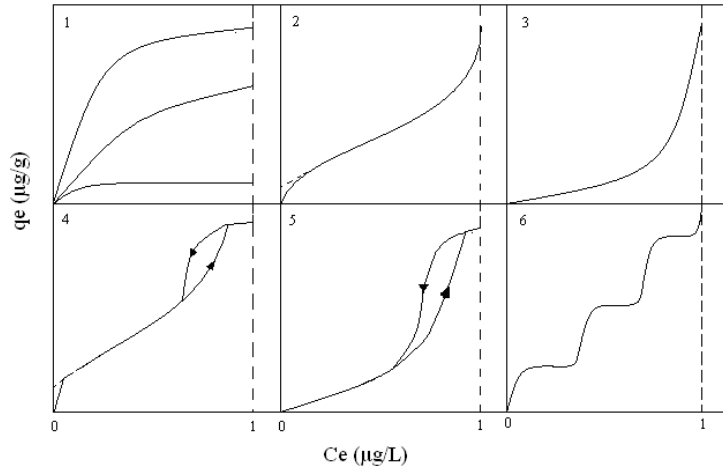
Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmenin bir yolu adsorplanan moleküllerinin IR spektrumlarının incelenmesidir. Spektrumun dalga boyunda herhangi bir değişiklik yoksa kimyasal bir değişme yoktur. Yani adsorpsiyon fiziksel bir adsorpsiyondur. Farklı dalga boylarında yeni pikler elde edilmiş ise, bu yeni kimyasal bağların meydana geldiğini gösterir. Bu durumda adsorpsiyonunun kimyasal bir adsorpsiyon olduğu sonucuna varılabilir.

1.3.2. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzemektedir. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, çözeltideki adsorplanan maddenin derişimi denge konumuna erişinceye kadar azalır. Diğer bir deyişle çözeltideki çözünenler, adsorplayıcı

yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar, çözeltilerden yüzeye adsorpsiyon sürer. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişiminde bir değişiklik olmaz (Yıldız, 2004).

Adsorplanan madde miktarının konsantrasyon ile değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Adsorbent ve adsorbatın bulunduğu sabit sıcaklıktaki bir sistemde eğer gaz moleküllerinin adsorpsiyonu söz konusu ise adsorplanan madde miktarının basınçla, eğer sıvı haldeki moleküllerin adsorpsiyonu söz konusu ise adsorplanan madde miktarının derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Araştırmacıların genelde buhar fazından adsorpsiyon için geliştirmiş oldukları izotermelerden bazıları çözeltilerden adsorpsiyon için de geçerlidir. Bu izotermeler altı gruba ayrılır (Şekil 1.12). Şekildeki C_e denge konsantrasyonunu gösterir. Şekildeki $C_e = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığında izoterm eğrileri dikey yükselmeye başlar. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir (Ersoy, 2000).



Şekil 1.12. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi (Ersoy, 2000).

Şekil 1.12’de verilen adsorpsiyon izoterm tipleri aşağıda açıklanmaktadır;

1) Tip 1 izotermeler genellikle C_e eksenine göre konkavdır. Düşük derişimlerde adsorplanan miktar önce hızla yükselir, sonra bir düzlüğe ulaşılır. Düşük konsantrasyonlarda moleküler boyutta gözeneklerin dolması, yüksek konsantrasyonlarda ise daha büyük mikro gözeneklerin dolması gerçekleşir.

2) Tip 2 izotermi önce C_e eksenine göre konkav sonra hemen hemen lineer ve son olarak ta bu eksene göre konveksdir. Konsantrasyon artışıyla adsorpsiyon miktarı artar. Bu tip izotermelere gözeneksiz veya makro gözenekli yapılarda karşılaşılr (Dönmez, 2006).

3) Az rastlanan bir izoterm tipidir. Tip 3 izotermi C_e eksenine konvektir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır (gözeneksiz karbon üzerine su buharı adsorpsiyonu).

4) Mikro (-20 Å) ve mezo gözenekli (20-50 Å) endüstriyel adsorbanlarla elde edilen adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olup kılcal yoğunlaşma daha fazladır. Bu izoterm tipine az rastlanır (Ersoy, 2000).

5) Adsorplama gücü düşük olan mezo gözenekli (20-50 Å) katılardaki adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Tip 5 izotermi başlangıçta konvektir ve yüksek konsantrasyonlarda konvekslikten uzaklaşır. Tip 3 izoterminde olduğu gibi adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermine uymaktadır.

6) Tip 6 izotermi basamak şekline benzediği için basamak izotermi olarak da adlandırılır. Basamaklı ve çok tabakalı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (Dönmez, 2006).

Deneyisel yoldan elde edilen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon işlemi için bu eşitliklerden bir ya da bir kaç uygun olmaktadır. Aşağıda, çözülden adsorpsiyon için ifade edilen genel adsorpsiyon denklemi (Eşitlik 1.9) ve buna bağlı olarak türetilmiş diğer çok kullanılan adsorpsiyon denklemlerinden kısaca bahsedilmiştir.

Genel Adsorpsiyon Denklemi;

$$\frac{q_e}{Q} \left[\frac{\frac{q_e}{Q}}{1 - \left(\frac{q_e}{Q}\right)^n} \right] e^{-2a \left(\frac{q_e}{Q}\right)} = KC_e \quad (1.9)$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

q_e : Denge halindeki çözültide adsorbent miktarı (μg veya g)

Q : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi

n : Boyut oranı (adsorbat molekülü ile çözücü molekülü kesit alanlarının oranı)

a : Adsorbat molekülleri arasındaki yanıl etkileşim katsayısı

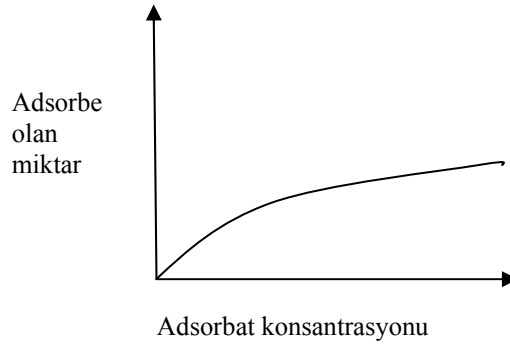
C_e : Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözültide kalan madde konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)

K : Düşük konsantrasyonlarda katı yüzeyine adsorplanan molekülün adsorplanma enerjisi ile ilgili katsayı (katı yüzeyi ile adsorbatın yapısına ve sıcaklığına bağlıdır).

Langmuir İzotermi: Langmuir izotermi adsorbentin yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle bir etkileşim içinde olmaz.

Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır (Şekil 1.13). Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır (Beyhan, 2003).



Şekil 1.13. Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır.

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur,
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya

sahip kabul edilir,

- Adsorpsiyonun derecesi, yüzeydeki bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz.

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği çıkarmıştır;

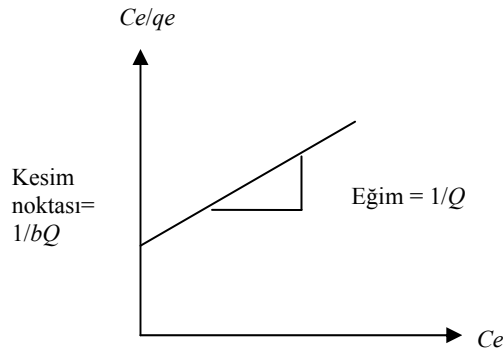
$$q_e = \frac{Q \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (1.10)$$

Eşitlik 1.10 lineer duruma getirilmek için tekrar düzenlenirse $y=ax+b$ şeklinde ifade edilebileceği görülebilir (Eşitlik 1.11).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \times Q} + \frac{1}{Q} C_e \quad (1.11)$$

Burada; b : Langmuir izotermi sabitidir.

Sonuç olarak bir adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa $1/q_e$ değerine karşı $1/C_e$ değerleri noktalandığında Şekil 1.14' deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da a ve b sabit değerleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesim noktasıdır (Beyhan, 2003).



Şekil 1.14. Langmuir izotermi

Freundlich İzotermi: Freundlich (1926), adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Bu izoterm denklemini sadece fiziksel adsorpsiyon için geçerli olup yüzeye adsorbe olan moleküller arasında hiçbir etkileşimin olmadığı kabul edilir (Beyhan, 2003).

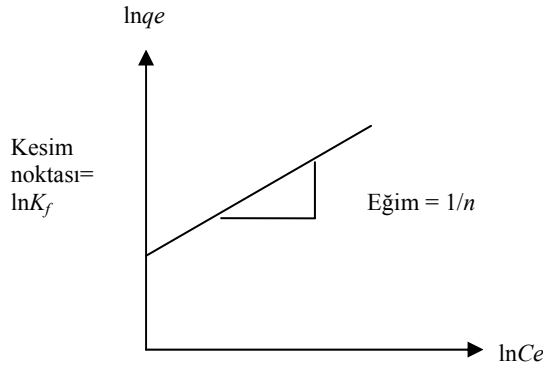
Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$q_e = K_f \times (C_e)^{1/n} \quad (1.12)$$

Eşitlik 1.12 lineer duruma ($y=ax+b$) getirilmek için tekrar düzenlenirse (Eşitlik 1.13)

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.13)$$

K_f : Freundlich izotermi sabiti



Şekil 1.15. Freundlich izotermi

Böylece, $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ noktalandığında eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa Şekil 1.15'deki gibi bir doğru elde edilir. Burada n ve K_f sabitleri doğrunun eğimi ve eksen kesim noktalarından belirlenir. Eksenler logaritmik ölçekte dir.

Langmuir ve Freundlich izotermelerinin tamamı atıksu uygulamalarında adsorpsiyon verilerini analiz etmede kullanılmaktadır. Genelde, Langmuir denklemleri karışık çözelti veya seyreltik çözeltilerde Freundlich denklemindeki kadar iyi uygulanamazlar (Beyhan, 2003).

Frumkin izotermi: Genel adsorpsiyon denkleminde boyut oranı $n=1$ alındığında aşağıda verilen Frumkin denklemi (Eşitlik 1.14) elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının \ln 'i alındığında ise lineer bir doğru denklemi (Eşitlik 1.15) elde edilir.

$$\left[\left(\frac{q_e}{Q} \right) \right] e^{-2a \left(\frac{q_e}{Q} \right)} = K C_e \quad (1.14)$$

$$\ln \left[\left(\frac{\frac{q_e}{Q}}{C_e \left(1 - \frac{q_e}{Q} \right)} \right) \right] = \ln K + 2a \left(\frac{q_e}{Q} \right) \quad (1.15)$$

Modifiye Frumkin izotermi: Genel adsorpsiyon denkleminde boyut oranı n , 1'den farklı ise aşağıda verilen Modifiye Frumkin denklemi (Eşitlik 1.16) elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının \ln 'i alındığında ise lineer bir doğru denklemi (Eşitlik 1.17) elde edilir.

$$\left[\left(\frac{\frac{q_e}{Q}}{1 - \left(\frac{q_e}{Q} \right)^n} \right) \right] e^{-2a \left(\frac{q_e}{Q} \right)} = KC_e \quad (1.16)$$

$$\ln \left[\left(\frac{\frac{q_e}{Q}}{C_e \left(1 - \left(\frac{q_e}{Q} \right)^n \right)} \right) \right] = \ln K + 2a \left(\frac{q_e}{Q} \right) \quad (1.17)$$

Flory-Huggins izotermi: Genel adsorpsiyon denkleminde boyut oranı $n=2$ ve yanıl etkileşim katsayısı $a=0$ alındığında aşağıda verilen Flory-Huggins denklemi (Eşitlik 1.18) elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının \ln 'i alındığında ise lineer bir doğru (Eşitlik 1.19) elde edilir.

$$\left[\left(\frac{\frac{q_e}{Q}}{1 - \left(\frac{q_e}{Q} \right)^2} \right) \right] = KC_e \quad (1.18)$$

$$\ln \left[\left(\frac{\frac{q_e}{Q}}{1 - \left(\frac{q_e}{Q} \right)^2} \right) \right] = \ln K + \ln C_e \quad (1.19)$$

1.3.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözültide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır.

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.

3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (URL-10, 2006).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz (Başbüyük ve Forster, 2003).

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır (Başbüyük ve Forster, 2003);

Yalancı birinci derece lineer reaksiyon hız eşitliği;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.20)$$

Yalancı ikinci dereceden lineer reaksiyon hız eşitliği ise;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.21)$$

şeklinde ifade edilir (Eşitlik 1.21). Burada;

k_1 : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/µg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (µg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (µg/g)

$\ln(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla k_1 , k_2 değerleri hesaplanır. Deneylelerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun hız denklemleri ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunabilir.

1.3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R : Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

K : Denge sabiti

denkleminde ΔH değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Nollet vd, 2003). Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (1.22)$$

Eşitlik 1.22 yardımı ile bulunan K aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur (Eşitlik 1.23) (Dakiky vd, 2002).

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (1.23)$$

$$\ln K = \left(\frac{\Delta S^{\circ}}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^{\circ}}{R} \times \frac{1}{T} \right) \quad (1.24)$$

Eşitlik 1.24 kullanılarak, $\ln K$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve kesişim noktası da ΔS° 'i verecektir (Nollet vd., 2003).

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

1.3.5. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbent yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü ve pH değeri ve sıcaklıktır (URL-10, 2006).

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır (URL-9, 2008).

Tane boyutu, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorpsiyon hızı, tane boyutu azaldıkça artmaktadır.

Adsorpsiyonun en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyon ortamındaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür (Yılmaz, 2007).

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biride pH değeridir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir (URL-9, 2008).

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir. Adsorbent, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorblar. Adsorbent ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Zamanla adsorpsiyon hızında azalma eğilimi gösterir (Yılmaz, 2007).

1.3.6. Adsorpsiyon ile Arsenik Uzaklaştırılması

Adsorpsiyon, basitliği ve rejenerasyon potansiyeli ile sulardan arsenik uzaklaştırmak için en yaygın olarak kullanılan yöntemdir (Zhang vd., 2004). Eğer adsorbent ucuz ve kullanımı kolaysa adsorpsiyon etkili bir teknolojidir. Kalay oksit (Manna ve Ghosh, 2007), modifiye kırmızı çamur (Genç-Fuhrman vd., 2004; Zhang vd., 2008), yulaf kabuğundan hazırlanmış aktif karbon (Chuang vd., 2005), alümina-modifiye zeolit (Qiu ve Zheng, 2007), doğal demir minerali (Guo vd., 2007), pizolit (Pereira vd., 2007), sentetik götit (Lakshminathiraj vd., 2006), muskovit ve biyotit mika (Chakraborty vd., 2007), demir(III) fosfat (Lenoble vd., 2005), demir oksit yüklü curuf (Zhang ve Hideaki, 2005), sıfır değerlikli demir (Bang vd., 2005), modifiye aktif karbon (Hong vd., 2008) gibi adsorbentler arsenik uzaklaştırmak için geliştirilmişlerdir.

Örneğin, aktif karbon ve aktif alümina kullanarak As uzaklaştırma çalışmaları yapılmıştır. Aktif karbonlar gözenekli yapısından dolayı yüksek adsorpsiyon özelliğine sahiptir. Ancak bu adsorbentleri kullanarak ppm seviyesinde arsenik içeren sulardan arsenik uzaklaştırılması zordur (Nishida vd., 2004). Aktif alümina kolonları kullanarak yeraltı sularından arsenik başarılı bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Fakat As(III) uzaklaştırılması zayıf ve pH ayarlaması gereklidir. Sıfır değerlikli demir (Fe^0) ile arsenik uzaklaştırılabilir. Fakat uzaklaştırma prosesi yavaş ve kullanılmış rejenerat problemi vardır

(Cumbal, 2004). GFH her iki arsenik formunda uzaklaştırmak için kullanılır. GFH'de pH daha az hassastır ve aktif alüminadan daha yüksek kapasiteye sahiptir. GFH'nin kullanılmasında dezavantajlardan biri yüksek maliyetidir.

1.4. Anyon Giderici Olarak Çift Tabakalı Hidroksitler (ÇTH)

Çevremizde insan sağlığına zararlı olabilecek yüksek seviyede oksianyonlar bulunmaktadır. Son yıllarda çift tabakalı hidroksitler (ÇTH) olarak bilinen anyonik killer oldukça ilgi görmektedir. ÇTH doğal olarak oluşabildikleri gibi basit ve ekonomik olarak da sentezlenebilirler. ÇTH'nin yapısı pozitif yüklü brusit tabakalarına dayanır ve pozitif yükler iç bölgedeki anyonlar ile dengelenir. ÇTH oldukça zayıf iç tabaka bağlarına sahiptirler. ÇTH'nin en önemli özelliği yüksek yüzey alanı ve yüksek anyon değiştirme kapasitesidir (Ulibarri vd., 2001; Bruna vd., 2006).

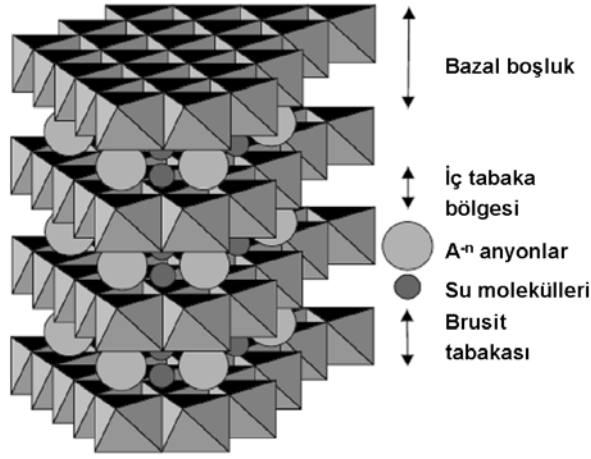
ÇTH, katalizör, fotokimya, elektrokimya, polimerizasyon, manyetizasyon, tıp bilimi ve çevresel uygulamalar gibi kullanım alanlarına sahiptir. Ayrıca kimyasalların üretiminde, redoks proseslerinde ve asit-baz proseslerinde katalizör olarak kullanılırlar (Ulibarri vd., 2001; Ferreira vd., 2004; Li ve Duan, 2005; Centi ve Perathoner, 2008; Koch, 1998). Çeşitli alkali çözeltiler ve tuz çözeltileri veya bu çözeltilerin karışımı oksianyon yüklü ÇTH'in desorpsiyonu için başarılı bir şekilde kullanılır (Toraishi vd., 2002).

Çevre kirliliği son zamanlarda önemli bir konu olarak ortaya çıktığı için ÇTH'i kullanarak çevresel kirliliğinin uzaklaştırılması oldukça dikkat çekmektedir.

1.4.1. ÇTH'in Kompozisyonu ve Yapısı

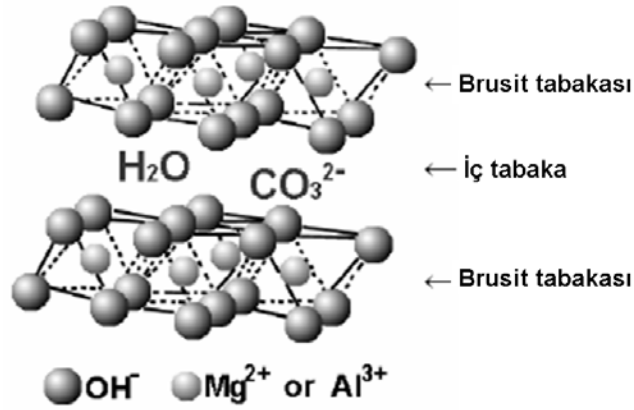
Genel formülü $[M_{1-x}^{+2} M_x^{+3}(\text{OH})_2]^{+x} A_{x/m}^{-m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ olan ÇTH doğal olarak oluşabilen anyonik killerdir. M^{+2} ve M^{+3} sırasıyla 2 ve 3 değerlikli katyondur. X değeri $M^{+3}/(M^{+2}+M^{+3})$ molar oranına eşittir ve $0,2 < x < 0,33$ arasında değerler alır (Yang vd., 2007). A^{-m} (NO_3^- , SO_4^{2-} ve CO_3^{2-}) gibi iç tabaka bölgesindeki anyonları gösterir (Lazaridis vd., 2003; Tamura vd., 2006; Ferreria vd., 2006). M^{+2} (Mg^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} vs.) ve M^{+3} (Al^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} vs.) iyonları benzer iyonik çapa sahiptirler (Seron ve Delorme, 2008). ÇTH'in anyon değiştirme kapasitesi ve yük yoğunluğu M^{+2}/M^{+3} oranı ile kontrol edilebilir (Ferreria vd., 2004). ÇTH'in yapısı Şekil 1.16'da gösterilmektedir. Bazal boşluk, brusit tabakasının ve içtabaka bölgesinin toplam kalınlığıdır. M^{+2} veya M^{+3} 'ün oktahedral birimleri sınırsız

tabakalar oluşturmak için köşelere dağılmışlardır. Bu tabakalar birbirlerine hidrojen bağlarıyla bağlanır (Goh vd., 2008).



Şekil 1.16. Çift tabaka hidroksitlerinin şematik görünümü

$M^{+2}=Mg^{+2}$ ve $M^{+3}=Al^{+3}$ olduğu zaman genel formülü $[Mg_6Al_2^{+3}(CO_3)(OH)_{16}.4H_2O]$ olan hidrotalsit üretilir (Seida ve Nakano, 2000). Magnezyum ve alüminyum'un seyreltik sulu çözeltisinin birlikte çökmesiyle kolayca sentezlenebilir. Hidrotalsit mineralinin kristal yapısı Şekil 1.17'de gösterilmektedir. Hidrotalsit, magnezyum ve alüminyum hidroksit tabakalarını içerir ve pozitif yüklüdür. Yük dengesi için tabakalar arasında anyon mevcudiyeti gereklidir. Bu anyonlar yaygın olarak CO_3 'lardır. Net pozitif yük brusit tabakasının arasındaki iç tabaka bölgesindeki anyonlarla telafi edilir. Bazı hidrojen bağlı su molekülleri bu iç tabaka bölgesindeki serbest bölgede oluşabilir (Nishida vd., 2004). Yapısına farklı iyonlar ilave edilerek modifiye edilebilir (Palmer vd., 2008). Örneğin mineralin yapısındaki Al^{+3} iyonları yerine Fe^{+3} iyonları ile sentez yapılırsa Sjögrenit $[Mg_6Fe_2^{+3}(CO_3)(OH)_{16}.4H_2O]$ minerali elde edilir (Frost ve Erickson, 2004; Choudhary vd., 2005).



Şekil 1.17. $[\text{Mg(II)}_{1-x}\text{Al(III)}_x (\text{OH})_2]^{+x} [(\text{CO}_3^{2-})_{x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{-x}$ hidrotalsitin kristal yapısı

1.4.2. ÇTH'in Sentez Yöntemleri

ÇTH laboratuvarında kolay bir şekilde sentezlenebilir. ÇTH'i hazırlamak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları birlikte çöktürme, üre hidroliz yöntemi ve hidrotermal metottur.

1.4.2.1. Birlikte Çöktürme

En basit ve en yaygın sentez yöntemidir (Yang vd., 2005; Kang vd., 2005; Gillman, 2006; Li ve Zhou, 2006). Bu metot ile ÇTH oluşturmak için anyon içeren M^{+2} ve M^{+3} sulu çözeltilerinin etkileşimi gereklidir.

Düşük doygunlukta birlikte çökmeye, istenilen oranda 2 veya 3 değerlikli metal tuzları çözelti karışımlarının, istenilen iç tabaka anyonlarının bir sulu çözelti içeren karıştırıcı içine yavaş ilavesiyle gerçekleşir. İkinci bazik çözelti daha sonra istenilen pH elde etmek için eş zamanlı karıştırıcı içine ilave edilir. Yüksek doygunlukta birlikte çöktürmede ise iç tabaka anyonu içeren bazik çözelti içine tuz çözeltileri karışımı ilave edilir. Yüksek doygunlukta çökeltme genellikle daha az kristalin malzeme oluşturur.

Sentez prosesi esnasında pH 11,5-12 arasında olması hidrotalsit üretimi için önemlidir. Eğer $\text{pH} > 12$ olursa Al^{+3} iyonları çözünür. $\text{pH} < 11,5$ olursa çöktürme işlemi her zaman tamamlanamaz (Wright, 2002).

1.4.2.2. Üre Hidroliz Yöntemi

ÇTH'in sentezinde üre hidroliz metodu da kullanılmaktadır. Üre (CO(NH₂)₂), zayıf baz karakteristiği, suda yüksek çözünürlüğü ve hidroliz olma hızı gibi özelliklere sahiptir. Uygun anyon mevcudiyetinde hidroksitler veya çözünmeyen tuzlar gibi metal iyonlarını çöktürmek için etkili bir ajandır (Costantino vd., 1998; Oh vd., 2002; Ogawa ve Kaiho, 2002; Pagano vd., 2003; İyi vd., 2004). Bu metodu kullanarak kısa zamanda kaliteli kristalli ÇTH hazırlamak için optimum şartlar; üre/metal iyon çözeltisinde katı üre çözünmesiyle elde edilir. 3 boyunlu flask içine 100 mL deiyonize su ve 20 mL metal tuzları çözeltisi (Mg⁺²+Al⁺³=1 mol/L) (Mg/Al=2) ve üre (üre/(Mg⁺²+Al⁺³))=3,3 ilave edilir. 25°C'de 18-48 saat karıştırılır. Sonuçta iyi kristalli homojen boyutta malzemeler üretilir (Pagano vd., 2003).



Üre prosesinin hidrolizi 2 adımdan oluşur. Birinci adımda (Eşitlik 1.25) amonyum siyanat (NH₄CNO) oluşur ve sonraki adımda (Eşitlik 1.26) siyanat hızlı bir şekilde amonyum ve karbonata hidrolize olur. Bu reaksiyonlar sıcaklığa bağlı olarak pH 9'da gerçekleşir. Bu pH metal hidroksitlerin çoğunun çökmesi için uygun pH'dır (Rives, 2001).

1.4.2.3. Hidrotermal Yöntem

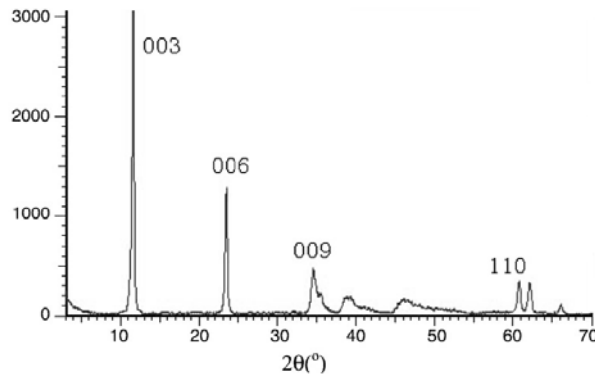
Genellikle ÇTH için düşük afiniteli organik anyon türlerinin iç tabakalara girmesi gerekli olduğu zaman ve iyon değişimi ve çöktürme yöntemlerinin uygulanmadığı zaman kullanılmaktadır (Bravo-Suárez vd., 2004; Kovanda vd., 2005). Bu metot etkilidir çünkü çözünmeyen magnezyum ve alüminyum hidroksitler ana çözelti olarak kullanıldığı için yalnızca istenen organik anyonlar hidrotermal şartlar altında içtabaka yüzeyinde oluşabilir.

Hidrotermal metotta; birlikte çöktürme metodunda elde edilen süspansiyon, teflon kaplı paslanmaz çelik bir kaba koyulur ve 18 saat 120-200°C'de bekletildikten sonra filtrelenir ve 80°C'de kurutulur. Hidrotermal sentez metoduyla parça boyutu ve dağılımını kontrol etmek mümkündür. Sıcaklık materyalin kristal yapısında etkilidir. Hidrotermal muamele uzadıkça su içeriği azalır. Hidrotermal proses, düzenli kristal yapılar için 120°C ve düzensiz kristal yapılar için 100°C sıcaklıkta uygulanır (Labajos vd., 1992).

1.4.3. ÇTH Karakterizasyonu

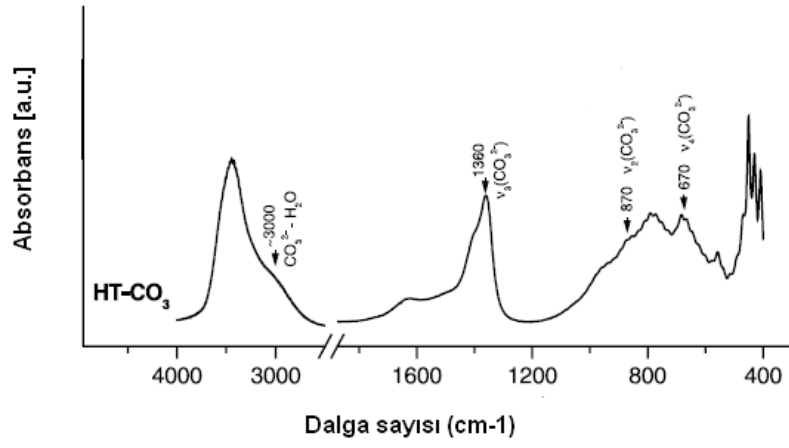
ÇTH'i karakterize edebilmek için kullanılan birçok analitik teknik vardır. Rutin analizlerde sıklıkla X-Ray Difraktometresi (XRD), Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR) kullanılır (Allada, 1999; Nakahira vd., 2007). Diğer rutin analizler, tarayıcı elektron mikroskop (SEM) ve iletici elektron mikroskop (TEM) ile yapılmaktadır (Tao vd., 2006; Wang vd., 2008; Rivera vd., 2008).

XRD ile incelenen örnekler toz halinde elde edilir. ÇTH'in tipik XRD örneği Şekil 1.18'de gösterilmektedir. Düşük 2θ değerlerinde keskin bazal yansımalar (001) ard arda sıralanmış bazal boşluklar ile uyumludur. Diğer taraftan oldukça zayıf bazal yansımalar daha yüksek 2θ değerlerinde gözlenmiştir (Zhang vd., 2004; Carja vd., 2005).

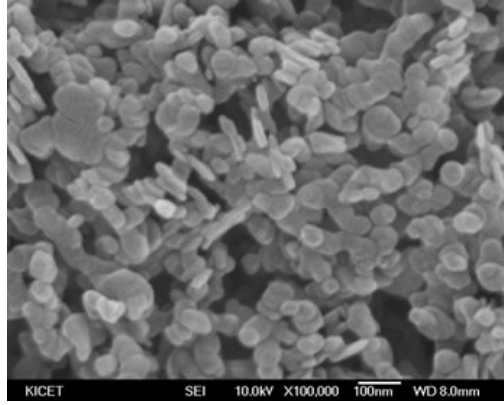


Şekil 1.18. MgAl-CO₃ XRD örnek görünümü.

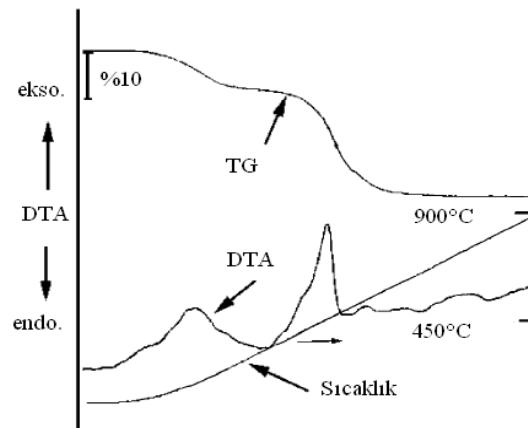
FTIR spektroskopisi ÇTH'in karakterize edilmesi için diğer kullanışlı bir yöntemdir. Bu metod iç tabakadaki yük dengeleyici anyon varlığını, anyonlar ile oluşmuş bağların tipini ve onların yerleşimini belirlemek için kullanılır. Örneğin en yaygın inorganik anyonlar için IR görüntüsünde (Şekil 1.19) (1350-1380) (ν_3), 850-880 (ν_2) ve 670-690 (ν_4)'deki pikler CO₃⁻² belirtir (Kustrowski, 2004; Panda vd., 2008). ÇTH'in morfolojisi SEM (Şekil 1.20) ve TEM ile gözlemlenirken termal özellikleri yaygın olarak TG ve DTA (Şekil 1.21) kullanılarak belirlenmektedir (Toraishi vd., 2002). ÇTH düz, pürüzsüz, hekzagonal formda şekillenmiştir ve kristaller üst üste binmiştir. Diğer fizikokimyasal metotlar elemental analiz, yüzey alanı ve porozite analizlerini içerir (Kang vd., 2005).



Şekil 1.19. ÇTH'in FTIR Spekra örneği



Şekil 1.20. Çift Tabakalı Hidroksitlerin SEM görüntüsü.



Şekil 1.21. MgAl-CO₃ DTA ve TG örnek görünümü

1.4.4. Oksianyonların ÇTH Üzerine Adsorpsiyonu

ÇTH yüksek yüzey alanı ve yüksek anyon değiştirme kapasitesinin yanında çeşitli anyon türlerinin ulaşabileceği esnek iç tabaka bölgesine sahiptir. Genelde ÇTH'le sulu ortamdan kirleticilerin uzaklaştırılmasını kontrol etmek için 2 farklı mekanizma vardır: yüzey adsorpsiyonu ve iç tabaka anyon değişimi (Mohan ve Pittman, 2007).

Adsorpsiyon izotermleri adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için çok önemlidir. Çünkü izotermler adsorbentlerle adsorbatların nasıl etkileştikleri hakkında bilgi verir. ÇTH oksianyon adsorpsiyonu için en yaygın kullanılan izotermler Langmuir>Freundlich>modifiye Langmuir>Redlich-Peterson şeklinde sıralanabilir (Goh vd., 2008).

ÇTH ile oksianyon adsorpsiyonunun deneysel sonuçlarını analiz etmek için kullanılan modeller arasında birinci derece kinetik en yaygın olarak kullanılan modellerdir. Kinetik modeller su muamele proses dizaynı ve optimizasyonu için önemlidir (Shahrivari, 2005).

Genellikle ÇTH ile yapılan zamana bağlı adsorpsiyon testlerinde başlangıçta hızlı ve daha sonra yavaş bir şekilde dengeye ulaşıldığı görülmektedir. ÇTH'in zamana bağlı As(III) ve As(V) adsorpsiyonu üzerine birkaç çalışma yapılmıştır.

ÇTH'in oksianyon adsorpsiyonu üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Bhaumik vd., 2005). Son yıllarda çevre kirliliğine neden olan arsenit (Manju ve Anirudhan, 2000; Ye vd., 2005; Yang vd., 2006), arsenat (Lazaridis vd., 2002; Doušová vd., 2003; Kiso vd., 2005; Liu vd., 2006; Chang vd., 2007), selenit (Das vd., 2002; Yang vd., 2005), selenat (Shahrivari, 2005), kromat (Kovanda vd., 1999; Lazaridis vd., 2004), fosfat (Das vd., 2006; Frost vd., 2007), borat (Ay vd., 2007) ve nitrat (Frost ve Musumeci, 2006; Hosni ve Sraira, 2007) gibi oksianyonlar anyonik bir kil olan ÇTH ile sulardan uzaklaştırılabilmektedir.

1.4.5. ÇTH Üzerine Oksianyonların Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

pH, adsorbent dozajı, sıcaklık, kalsinasyon ve parça boyutu gibi faktörler ÇTH ile oksianyon adsorpsiyonunu etkileyen faktörlerdir.

1.4.5.1. pH

ÇTH ile oksianyon adsorpsiyonu üzerine pH etkisi oksianyonların ve ÇTH'in tipine bağlıdır. $pH > pH_{syn}$ olduğu zaman ÇTH'in yüzeyi negatif yüklüdür. Bu yüzden daha yüksek pH değerlerinde oksianyonlar ÇTH yüzeyi tarafından itilecektir. $pH < pH_{syn}$ durumunda ise ÇTH yüzeyi pozitif yüklüdür ve oksianyonların adsorpsiyonu bu durumda gerçekleşir. Ancak çok düşük pH'larda ($pH < pH_{syn}$) ÇTH'lerin yapılarındaki kararlılık bozulur ve adsorpsiyon azalır. ÇTH'in ana metalleri düşük pH'larda çözeltilmeye geçebilir. Daha yüksek pH'larda ($pH > pH_{syn}$) OH^- iyonlarının rekabet edici özelliğinden dolayı adsorpsiyon olumsuz etkilenir (Szekeres vd., 2005; Yang vd., 2005).

1.4.5.2. Adsorbent Dozajı ve Sıcaklık

Adsorpsiyon sistemlerinde adsorbat uzaklaştırmak için uygun adsorbent dozajını belirlemek uygulamanın uygun maliyetli olması için önemlidir. Bir çalışmada başlangıç konsantrasyonu 18 mg/L bor konsantrasyonunda %92 verim için 2,5 g/L HT gerekmektedir. HT adsorbent olarak kullanıldığında adsorbent dozajının artmasıyla bor uzaklaştırılması lineer olarak artmaktadır fakat maksimum uzaklaştırma kapasitesi yalnızca %33'dür (Ferreira vd., 2006).

Sıcaklıktaki değişim bazı adsorbatlar için adsorbentin denge kapasitesini değiştirecektir. Genellikle basit adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik olduğundan sıcaklık artışı ile adsorbat uzaklaştırılması azalır. Kalsine ve kalsine olmayan ÇTH üzerine As(V) adsorpsiyonu ekzotermik bir prosesdir (Yang vd., 2005). ΔH^0 negatif değeri adsorpsiyonun ekzotermik doğasını doğrular (Das vd., 2002).

1.4.5.3. Kalsinasyon

ÇTH ile oksianyon adsorpsiyonunu etkileyen diğer bir ana faktör ÇTH'in sentezi esnasında kalsinasyondur (Chibwe ve Jones, 1989; Hibino ve Tsunashima, 1998). ÇTH termal olarak 200°C ve daha düşük sıcaklıklarda bileşenlerine ayrılarak yalnızca yüzey suyunu kaybederken, 250-450°C arasında karbondioksit ve suyu kaybeder (Hibino vd., 1999). 450-500°C kalsine olmuş ÇTH, tabaka yapısını kaybeder ve yüksek termal kararlılıkta büyük yüzey alanı, küçük kristal boyutu ile aktif metal kompozitleri oluşur. Bu

kalsine ürün rehidrasyon ile tekrar üretilebilir. 900°C üzerindeki sıcaklıklarda $MgAl_2O_4$ oluşur ve ÇTH'in kafes yapısı tamamen bozunur ve yeniden üretilemez (Palmer vd., 2008). Kalsine ÇTH ile oksianyon adsorpsiyonu kalsine edilmemiş ÇTH'den daha yüksektir. Bu iki ürün arasındaki davranış farklılıklarından biri kalsine edilmemiş ürünün yüzey alanıdır. Diğeri ise kalsine olmuş ÇTH'in iç tabakasında kalsine edilmemişden daha az CO_3 anyonu mevcuttur (Yang vd., 2005). Ayrıca kalsine edilmiş ÇTH kullanılacaksa yüksek baziklik gerekir (Goh vd., 2008).

1.4.5.4. Tane Boyutu

ÇTH'in tane boyutları adsorpsiyon çalışmalarının çoğunda incelenmemiştir. Partikül karakteristiği difüzyon kontrollü modellerde önemli bir parametredir.

Birkaç çalışmada ÇTH'in tane boyutu azalmasının oksianyon adsorpsiyon hızı üzerine önemli bir etkisi olduğu belirtilmiştir. Fakat oksianyon kapasitesi üzerine etkisizdir (Lazaridis vd., 2004 (Mg-Al- CO_3); Yang vd., 2006 (kalsine Mg-Al- CO_3)).

Yang vd., (2006), tarafından yapılan deneylerle As(V) adsorpsiyon kapasitesinin ÇTH tane boyutundan bağımsız olduğunu göstermiştir. Daha küçük tane boyutu, daha yüksek adsorpsiyon hızı sağlar ve dengeye kısa zamanda ulaşılır.

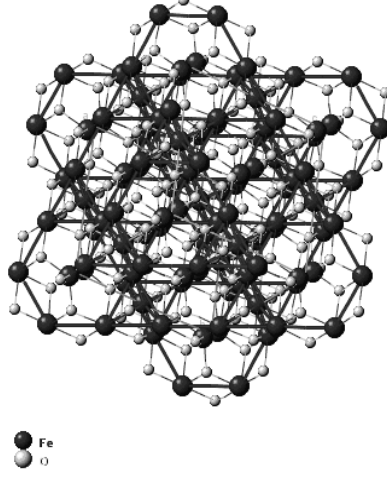
1.5. Manyetit

Nano boyutlu demir oksitler, büyük yüzey alanı ve küçük boyutlarıyla sulardan arsenik uzaklaştırmak için ideal bir adsorbenttir. (Cong, 2004).

Manyetit siyah, ferromanyetik demir oksittir. 2 veya 3 değerlikli demir içerdiği için diğer demir oksitlerin çoğundan farklıdır. Manyetit doğal çevrede mineral olarak bulunur. Ayrıca kimyasal proseslerle de oluşabilir. Manyetit, hematit ve maghemit en yaygın demir oksitlerdir. Ve onların fiziksel özellikleri ve kristal yapıları benzerdir. Elektronik, optik elektronik ve biyomedikal uygulamalarda kullanılır. Çevresel uygulamalarda manyetit nanopartikülleri çoğu kirleticiler için etkili bir sorbenttir.

Manyetit yüzey merkezli kübik bir hücre ile ters spinel ($MgAl_2O_4$) kristal yapıya sahiptir. Birim hücre uzunluğu 0,839 nm'dir. Birim hücre O^{2-} anyonu, Fe^{+3} ve Fe^{+2} kationundan oluşur. Manyetitin kimyasal formülü Fe_3O_4 'dür. Ancak daha çok $FeO.Fe_2O_3$

olarak bulunur (Şekil 1.22). Fe^{+3} 'lerin yarısı ve Fe^{+2} 'lerin hepsi oktahedral olarak düzenlenmiştir (Cong, 2004).



Şekil 1.22. Manyetitin kristal yapısı (URI-11, 2009).

1.5.2. Nanomanyetit Sentezleme Yöntemleri

Sentetik olarak manyetit nanopartikülleri iki temel prosesle oluşur; boyut küçültme ve sulu çöktürme. Manyetit tozlarının boyut küçültmesi bilyalı değirmenler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu metotta nanopartikül oluşturmak için 500-1000 saat gibi uzun öğütme periyotlarına ihtiyaç vardır. Bu yüzden bu metot son zamanlarda yerini sulu çöktürme metoduna bırakmıştır. Nanomanyetit oluşturmak için sulu çöktürme metodu, Fe(II) oksidasyonu ve iyonik ve iyonik olmayan surfaktantlar ile suda mikroemülsiyon oluşumunu içerir. Ancak nanomanyetit oluşturmak için en yaygın sentetik metot bazik ortamda sulu 2 ve 3 değerlikli demir tuzlarının birlikte çöktürülmesidir (Haris, 2002).

1.5.3. Manyetitin Adsorpsiyonda Kullanım Özellikleri

Demir oksitler üzerine arsenit ve arsenat adsorpsiyonu kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleşir ve geri dönüşümlü değildir. Demir oksitlere arsenik sorpsiyonu, demir oksitlerin yüzeyindeki Fe atomlarına arsenik adsorplanmasını kapsar (Pedersen, 2006).

Yüksek kristalizasyon enerjisinden dolayı demir oksitler doğal çevrede ve endüstride çok küçük kristaller olarak oluşur. Bu yüzden yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu sayede çözünmeyen iyonlar, moleküller ve gazlar için etkili bir sorbent olarak kullanılabilir.

Bir diğerk metot ise metalik demir Fe^0 içeren kirli suların arındırılması için demir oksitler kullanılır. Bu proses oldukça pahalıdır. Ve başlıca kromat ve UO_2^{+2} uzaklaştırmak için kullanılır (Cong, 2004).

1.5.4. Manyetitin As Adsorpsiyonundaki Önemi

Amorf sulu ferrik oksit ($FeOOH$), schwertmannite ($Fe_{16}O_{16}(OH)_y(SO_4)_z.nH_2O$), zayıf kristalin sulu ferrik oksit (Ferrihidrit, $Fe_3HO_8.4H_2O$), götit ($\alpha-FeOOH$) ve manyetit (Fe_3O_4) sulardan arsenik uzaklaştırmak için kullanılır (Zaw ve Emmett, 2002; Thirunavukkarasu vd., 2003).

Çoğu demir oksitler ince toz halinde elde edilirler ve bu demir oksit formları $As(V)$ ve $As(III)$ için güçlü afiniteye sahiptir. Fakat filtrasyon ile katı/sıvı ayırımında zorluklara neden olur. Bu yüzden kolon adsorpsiyon çalışmaları için uygun değildir.

Thirunavukkarasu vd. (2003), demir oksit kaplı kum ile içme sularından arseniği 5 $\mu g/L$ 'den daha az seviyelere indirmeyi başarmışlardır.

Sorpsiyon metotlarının tümünde demir oksit yüzeyi ve arsenik etkileşimi birincil mekanizmadır. Nanoboyutlu demir oksitler yüksek yüzey alanı ve manyetik özelliğinden dolayı sulardan arsenik uzaklaştırmak için etkili bir sorbenttir. Manyetik özellik su muamelerinde katı/sıvı ayırımına yardımcı olur.

Nanoboyutlu demir oksitler, çok küçük boyutları ve büyük yüzey alanından dolayı farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Onlar çok yüksek yüzey alanına sahip olduğu için arsenik iyonları için sorbent olarak büyük potansiyele sahiptir. Ancak yalnızca birkaç çalışma, nanoboyutlu demir oksitlerin arsenik sorpsiyonundaki davranışını anlayabilmek için gerçekleştirilmiştir (Wakui vd., 2002; Cong, 2004; Yun Liu, 2006; Mayo vd., 2007; Shipley, 2007).

1.6. Manyetik Çekirdeklenme

Çift tabakalı hihroksitler ince boyutlu olduğundan katı sıvı ayırımı için klasik filtrasyon tekniklerinin uygulanması zordur. Manyetik filtrasyon adsorpsiyon sonrası çözeltinin ayrılması için uygun bir yöntemdir. Manyetik partiküller sulu çözeltilerden kirleticilerin adsorplanmasında kullanılabilir ve adsorpsiyon sonrası basit manyetik ayırma prosesi ile ortamdan ayrılabilir (Oliveira vd., 2003; Yuan vd., 2009).

Su muamele proseslerinde partiküllerin manyetik filtre ile ayrılabilmesi için oldukça yüksek manyetik alınganlık gerekmektedir. Bunun için manyetik çekirdek partiküllerinin kullanılması teknolojisi geliştirilmiştir.

Çekirdeklenme olayında, manyetik olmayan adsorbentler kimyasal prosesler ile manyetik çekirdeklenme ile manyetik materyallere çevrilebilir (Eskandarpour vd., 2007).

Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde çekirdeklenme ile farklı özelliklerde adsorbent üretiminde araştırıldığı görülmektedir. Fakat bu konuda çok sınırlı çalışmalar mevcuttur (Lenoble vd., 2002; Oliveira vd., 2002; Zhang vd., 2007).

Eskandarpour vd. (2007), yaptıkları bir çalışmada manyetik çekirdekli Shwertmannit ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$) mineralini sentezleyerek sulardan flor ve fosfat uzaklaştırılmasını incelemişlerdir.

1.7. Literatür Özeti

1.7.1. Arsenik Giderimi

Son yıllarda çözeltilerden arsenik giderimi üzerine oldukça yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar temel olarak atık suların rehabilitasyonu (Singh vd., 1996; Navarro ve Alguacil, 2002; Solozhenkin vd., 2003; Yang vd., 2005) ve içme sularının arıtılması (Singh ve Pant, 2004; Kuriakose vd., 2004; Lenoble vd., 2005; Gillman, 2006; Guo vd., 2007; Zhang vd., 2008) üzerine yoğunlaşmış bulunmaktadır.

Araştırmalarda genellikle arsenik gideriminde; flokülasyon-mikrofiltrasyon (Han vd., 2002), çöktürme (Clara ve Magalhães, 2002), koagülasyon (Wickramasinghe vd., 2004), membran prosesi (Mondal vd., 2006; Chan ve Dudeney, 2008; Shih, 2005), iyon değişimi (Korngold vd., 2001; Anirudhan ve Unnithan, 2007), biyolojik prosesler (Katsoyiannis ve Zouboulis, 2004) ve adsorpsiyon (Mohan ve Pitman, 2007) gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Flokülasyon ve mikrofiltrasyon yönteminde ferrik klorür ve ferrik sülfat kullanılan çalışmalarda oldukça başarılı sonuçlar elde edilmektedir. Han vd. (2002), tarafından yapılan çalışmada koagülasyon ve mikrofiltrasyon ile arsenik uzaklaştırılması incelenmiştir. Ferrik klorit ve ferrik sülfat, koagulant kullanılmış ve mikrofiltrasyon öncesi koagülasyon yapılmıştır. Ayrıca az miktarda katyonik polimerik flokülant ilavesinde mikrofiltrasyon esnasında akışkanların geçirgenliğini sağlamaktadır. Diğer

membran prosesleri olan ters osmoz ve nanofiltrasyon, flokülasyon ve mikrofiltrasyon ile karşılaştırıldığında mikrofiltrasyon için gerekli enerji düşük ve akışkanlık yüksektir. Mikrofiltrasyonda por büyüklüğü flokların parça büyüklüğüne bağlıdır. Por boyutu flok boyutundan büyük olduğu zaman bu floklar bu porlardan geçebilir. Ve arsenik uzaklaştırma etkinliği azalır. Çalışmada 0,22 ve 1,22 µm boyutlu porlar kullanılmış ve 0,22 µm'lik porun daha iyi arsenik adsorpladığı görülmüştür. Wickramasinghe vd. (2004), tarafından yapılan çalışmada; ferrik iyonları ile koagülasyon ve ardından filtrasyonun, arsenik konsantrasyonunu etkili bir şekilde azalttığı test edilmiştir. Ve 10 µg/L sınır değerinin altına indirme başarılmıştır. Polielektrolit koagülant ilavesi mikrofiltrasyon ile filtrelemede akışkanlığı kolaylaştırmıştır. Deneysel çalışmalarda, Amerika Kolarado ve Bangladeş yeraltı suları ile çalışmalar yapılmıştır. Arsenik adsorpsiyon prosesinde Freundlich modeline uyulmuştur. Elde edilen çalışma sonuçlarında demir bileşiklerinin arseniğe karşı yüksek afinitesinin çöktürmede etkili olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

Arsenik(III ve V) uzaklaştırılmasında biyolojik proseslerden de yararlanılmıştır. Proseste bakteriler (*Gallionella ferruginea* ve *Leptothrix ochracea*) kullanılmıştır. Kullanılan yeraltı sularındaki başlangıç Fe konsantrasyonu 2,8 mg/L ve arsenik konsantrasyonu <1 µg/L'dir. Deneysel Plexiglas kolonu kullanılarak bakteriler filtrasyon kolonunda biriktirilmiştir. Sonuçta mikroorganizmalar Fe(II)'i demir oksit bileşiklerine dönüştürmekte ve Fe oksit bileşiklerini de arsenik uzaklaştırmada adsorbent olarak kullanılmakta ve ortamda sürekli üretilmektedir. Ayrıca mikroorganizmalar tarafından As(III) As(V)'e oksitlenmektedir. Başlangıç As konsantrasyonu 200 µg/L iken arseniğin %95'i uzaklaştırılmıştır. Bu prosesin diğer fizikokimyasal proseslerden avantajı, kimyasal reaktif tüketiminin olmaması, daha ekonomik ve çevreye daha dost bir proses olmasıdır (Katsoyiannis ve Zouboulis, 2004).

Adsorpsiyon ile arsenik giderimi çalışmaları incelendiğinde birçok adsorbentin çalışmalarda konu edildiğini görmekteyiz. Bunlardan bazıları; kalay oksit (Manna ve Ghosh, 2007), modifiye kırmızı çamur (Genç-Fuhrman vd., 2004; Zhang vd., 2008), yulaf kabuğundan hazırlanmış aktif karbon (Chuang vd., 2005), alümina-modifiye zeolit (Qiu ve Zheng, 2007), doğal demir minerali (Guo vd., 2007), pizolit (Pereira vd., 2007), sentetik götit (Lakshmiathiraj vd., 2006), muskovit ve biyotit mika (Chakraborty vd., 2007), demir(III) fosfat (Lenoble vd., 2005), demir oksit yüklü slag (Zhang ve Hideaki, 2005), sıfır değerlikli demir (Bang vd., 2005), modifiye aktif karbon (Hong vd., 2008), Manyetit ve nanomanyetit (Cong, 2004, Yean vd., 2005, Mayo vd., 2007, Shipley, 2007) ve

hidrotalsit (Kovanda vd., 1999; Manju ve Anirudhan, 2000; Lazaridis vd., 2002; Doušová vd., 2003; Bhaumik vd., 2005; Kiso vd., 2005; Yang vd., 2005; Liu vd., 2006; Yang vd., 2006; Gillman, 2006) olarak verilebilir.

Doğal demir cevherleri üzerine yapılan çalışmalarda arseniğin demire karşı olan afinitesinden faydalanılarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Zang vd. (2004), yaptıkları çalışmada doğal demir cevherlerinin, kirletilmiş sulardan arsenik uzaklaştırılmasında etkinliğini incelemiştir. Deneylede pH, adsorbent dozajı, kontak zamanı, arsenik konsantrasyonu test edilmiştir. Hematit içeren demir cevherlerinin çok etkili olduğu bulunmuştur. Çalışmada langmuir izoterm modeli kullanılmıştır. Silikat ve fosfatın mevcudiyetinin arsenik üzerine negatif etkisinin olduğu fakat sülfat ve kloritin ise adsorpsiyonu çok az da olsa artırdığı görülmüştür. Silikatın negatif etkisi pH 5’de azaltılmaktadır. Fosfatın negatif etkisi ise daha yüksek adsorbent dozajı kullanarak azaltılabilmektedir. Deneyle, 1 mg/L As(V) içeren 100 mL çözeltiye 5 g/L adsorbent dozajı ilave edilerek 250 mL konik flaskta 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak sabit hızda gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en iyi adsorpsiyonun en yüksek yüzey alanıyla elde edilmediği görülmüştür. Dış yüzey alanından çok iç porozitenin önemli olduğu anlaşılmıştır. As(V); 5 g/L adsorbent dozajı kullanılarak ve pH 4,5-6,5’da 1 mg/L’den 0,01 mg/L’den aşağıya indirilmiştir.

Matis vd. (1999), yaptıkları çalışmada, götit partikülleri ile As(V) sorpsiyonu ve onların flokülasyonunu incelemiştir. Götit, α -Demir(III) hidroksi-oksit mineralidir. Hematitten sonra en yaygın demir mineralidir. Çalışmada götit sentetik olarak yapılmış ve deneylede 1 g/L kullanılmıştır. As(V) stok çözeltisi (10 mg/L) ve 0,1 mg/L katyonik polielektrolit (Zetag 92) kullanılmıştır. 300 K’de 30 dak. 100 dev/dak. manyetik karıştırıcıda pH 5’de sürekli karıştırılmıştır. %100 arsenik uzaklaştırma gerçekleştirilmiştir. Burada götiti diğer adsorbentlerle karşılaştırdığımızda hem anyonları hem katyonları uzaklaştırması avantajıdır.

Wang ve Reardon (2001), kirletilmiş sudan arsenik uzaklaştırılması için siderit doldurulmuş kolonları kullanmışlardır. Kolonda yukarıya doğru bir akış olmakta ve Fe(II) Fe(III)’e oksitlenmekte ve Fe(III) oksihidroksitler oluşmaktadır. Fe(III) oksihidroksitler üzerine birikmiş olan arsenik bileşikler uzaklaştırılmaktadır. As konsantrasyonu 1 mg/L’den 0,005 mg/L’den daha düşük değerlere indirilmiştir. Sonuç olarak sideritin, arsenik uzaklaştırmada etkili olduğu görülmüştür.

Karschunke vd. (2000), sulardan arsenik uzaklaştırmak ve flokülant ve diğer reaktiflerin sarfiyatından kaçınmak için, demir hidroksiti, oksijene doymuş suda katı demir materyallerinin doğal korozyonu ile üretmişlerdir. Demir hidroksit partikülleri üzerine adsorblanan arsenat ise sedimentasyon ve filtrasyon ile kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Basit ve ucuz bir yöntemdir

Reddy (2004), yaptığı çalışmada, demir oksitle kaplı sünger taşı (pomza) ile sulardan As(III) ve As(V) uzaklaştırmayı başarmıştır. Çalışmada sülfat, klorit, nitrit, nitrat ve fosfat arsenik uzaklaştırma kapasitesini azaltırken kalsiyumun arsenik uzaklaştırmada etkili olmadığı görülmüştür.

Nano ölçekli demiroksitlerin As adsorpsiyonu ile ilgili çok az çalışma mevcuttur (Wakui vd., 2002; Cong, 2004; Yean vd., 2005; Mayo vd., 2007; Shipley, 2007).

Shipley (2007), düşük nanomanyetit katı konsantrasyonlarıyla çözeltilerden arseniğin >%90 uzaklaştırmayı başarmıştır.

Mayo vd. (2007), tarafından yapılan bir çalışmada manyetit (Fe_3O_4) nanopartikülleri ile arsenik adsorpsiyonu gözlenilmiştir. Bu çalışmada As(III) ve As(V)'in adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları üzerine Fe_3O_4 partikül boyutu incelenmiş, parça boyutu 300 nm'den 12 nm'ye azaldığında As(III) and As(V) için adsorpsiyon kapasitelerinin 200 kat arttığı görülmüştür.

Tüm bu çalışmalar göstermektedir ki Fe ve Fe mineralleri As gidermede demirin arseniğe karşı yüksek afinitesinden dolayı etkin birer adsorbent olma özelliği göstermektedir.

Diğer taraftan arseniğin sulu çözeltilerde anyonlar şeklinde bulunması özelliğini göz önüne alan ve bu özelliğini kullanarak uzaklaştırmayı amaçlayan çalışmalarda geliştirilmektedir. Bu çalışmaların merkezinde çok iyi bir anyon değiştirme kapasitesine sahip ÇTH gelmektedir (Chang vd., 2007; Yang vd., 2005; Gillman, 2006). Bu ÇTH'in bor, kromat, selenyum, fosfat gibi anyonların uzaklaştırılmasında etkin olduğu çeşitli çalışmalarda ortaya konulmuştur (Hourı vd., 1999; Yang vd., 2005; Kuzawa vd., 2006; Ferreira vd., 2006; Ay vd., 2007). Hidrotalsit üzerine arsenik adsorpsiyonunda genellikle HT'nin tane boyutu (Yang vd., 2006), değişebilir anyon tipi (Toraishi vd., 2002; Carja vd., 2008), kavurma sıcaklığının (Goh vd., 2008) As adsorpsiyonu üzerine etkisi çalışılmaktadır.

Kovanda vd. (1999), yaptıkları çalışmada 350-550°C'de kalsine sentetik hidrotalsit ile arsenat uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Başlangıç arsenat konsantrasyonu 0,002 mol/L,

20°C ve doğal pH'da deneyler gerçekleştirilmiştir. 450°C'de kalsine edilmiş hidrotalsit ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir.

Manju ve Anirudhan (2000), ise sulardan As(III) uzaklaştırmak için Mg-Al-CO₃ kullanmışlardır. Kontak zamanı, karıştırma hızı, As(III) konsantrasyonu, pH ve sıcaklık etkileri test edilmiştir. 150 mg/L başlangıç konsantrasyonu için pH 8,5'da %70,2 uzaklaştırma elde etmişlerdir.

Son zamanlarda HT'nin yanında FeHT olarak ifade edilen ve HT yapısına Fe koyulmasıyla üretilen sjögrenit yapısının As uzaklaştırmada kullanımı üzerine kısıtlı sayıda çalışma vardır (Nishida vd., 2004; Ye vd., 2005; Chang vd., 2007 ve Nakahira vd., 2007).

Chang vd., (2007), Mg-Fe-NO₃-HT kullanarak 270 dakikada 588 µg/L arsenat konsantrasyonu 20,06 µg/L'ye indirmeyi başarmışlardır.

Nishida vd. (2004), yaptıkları çalışmada Mg-Fe-CO₃-HT (Mg⁺²/Fe⁺³=2) kullanarak başlangıç arsenik konsantrasyonu 10 mg/L olan çözeltiyi 1 saat içinde 0,13 mg/L'ye ve 18 saat içinde 0,098 mg/L'ye indirmeyi başarmışlardır. Mg⁺²/Fe⁺³=4 olduğu durumda ise 10 mg/L başlangıç çözeltisi 1 saat içinde 2,48 mg/L'ye ve 18 saat içinde ise 0,95 mg/L'ye indirilmiştir. Buradan Mg⁺²/Fe⁺³ oranının ne kadar önemli olduğu anlaşılmaktadır. Bu oran artıkça Fe içeriği ve uzaklaştırma verimi artmaktadır.

Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde çekirdeklenme ile farklı özelliklerde adsorbent üretiminde araştırıldığı görülmektedir.

Lenoble vd. (2002), yaptıkları bir çalışmada killeri, götit ve amorflu demir hidroksit gibi basit materyallerle ve titanyum(IV), demir(III) ve alüminyum(III) ile destekleyerek arsenik gideriminde kullanmışlardır. Bu matrisler bentonit ve onun montmorillonitik fraksiyonundan sentezlenmiştir. Amorflu demir hidroksit, arsenit ve arsenat için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Götit, titanyum ve demir ile desteklenmiş killerin adsorpsiyon kapasitelerinin arsenat için benzer fakat arsenit için farklı olduğu görülmüştür.

Oliveira vd. (2002), yaptıkları çalışmada aktif karbonu demir oksit ile destekleyerek sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Aktif karbon/Fe oksit karışımı, kloroform ve fenol için yüksek adsorpsiyon kapasiteleri göstermiştir.

Zhang vd. (2007), çalışmalarında aktif karbonu demir oksit ile destekleyerek sulardan arsenik uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Aktif karbon/Fe oksit karışımının aktif karbon'dan çok daha iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

1.7.2. Arsenik Kirlenmesi

Ülkemizde arsenik kirlenmesi üzerine çeşitli araştırma çalışmaları bulunmaktadır (Çolak vd., 2003; Güngörmüş ve Haydar, 2006; Doğan ve Doğan, 2007; Gemici vd., 2008; İkizoğlu, 2008).

Kütahya-Emet bölgesi bor rezervleri açısından ülkemizin önemli bölgelerinden biridir. Bu bölgede bor minerali olarak Kolemanit killi bir ortamda oluşmuş olarak bulunmaktadır (Çolak vd., 2003; Doğan ve Doğan, 2007). Dünyadaki rezervlerin %72 sinin ülkemizde olduğu bor madeni rezervinin %34'ü Kütahya Emet bölgesinde bulunmaktadır.

Bu cevher oluşumu diğer bor yataklarının arsenik içermesiyle farklılık göstermektedir (Helvacı ve Alonso, 2000). Cevher içerisinde realgar ve orpiment gibi arsenik minerallerinin bulunduğu ve 1200-2400 µg/L değerinde arsenik içerdiği bildirilmiştir. Oluşum içerisinde arsenik minerallerinin bulunması yeraltı sularında önemli miktarlarda arsenik bulunmasına neden olmaktadır (Çolak vd., 2003). Yapılan araştırmalarda Doğan ve Doğan (2007), bölgenin içme suyu ve yeraltı suyu içerisinde sırasıyla (0,067-0,106) mg/L ve (8,9-107) mg/L miktarlarda arsenik bulunduğu bildirmektedirler.

İlçenin içme suyu kaynaklarının bu kirlenmiş sularla beslenmesi nedeniyle önemli oranlarda arsenik içerdiği söz konusu edilmektedir (Gemici vd., 2004). Bu nedenle farklı alternatif arayışlarla daha uzak ve temiz su arayışları yapılmaktadır (Oruç, 2004).

Tüm bunların yanı sıra arsenik mineralleri içeren bu cevherin işletilmesi, zenginleştirilmesi ve borik asit gibi ara ürüne dönüştürme işlemleri sırasında oluşan atık suların arsenik kirlenmesine neden olması söz konusudur (Gemici vd., 2008). Bu atık suların yeraltı ve yerüstü sularının sızmasında önemli arsenik kirlenmesine neden olabilmektedir (Doğan ve Doğan, 2000; Çolak vd., 2008).

Bu kirlenmenin temizlenmesi mevcut teknolojik yöntemlerle mümkün gözükmemektedir (Johnston ve Heijnen, 2001; Mohan ve Pittman, 2007). Ancak herhangi bir çalışmanın konu üzerine yeterince yapılmadığı görülmüştür.

1.8. Çalışmanın Gerekçesi ve Amacı

Kullanma ve içme sularının insan ve hayvan sağlığına zarar vermemesi için içerisinde bulunabilecek zararlı maddelerden temizlenmiş olması gerekir. Günümüzde kısıtlı da olsa suların arsenik uzaklaştırmak için çeşitli adsorbentler kullanılmıştır. Bu çalışmada,

ülkemizin ve dünyanın çeşitli bölgelerindeki içme sularında görülmekte olan arsenik kirliliğine, çeşitli adsorbentlerle çözüm bulunması amaçlanmıştır.

Ülkemizde arsenik kirlenme potansiyeli bulunmakta ve bu kirlenme cevher mineralleriyle bağlantılı olarak gelişmektedir. Buna örnek olarak Emet/Hisarcık bölgesinde bulunan bor cevherlerinin arsenikli mineral içermesi ve kaynak/proses suları üzerinde borun yanında arsenik kirlenmesine sebep olması gösterilebilir (Çolak vd., 2003; Doğan ve Doğan, 2007).

Arsenik çevresel ve insan sağlığı yönünden en önemli kirleticilerden biri olarak kabul edilmektedir. WHO tarafından 10 µg/L gibi çok düşük oranlarda içme sularında bulunmasına izin verilmektedir. Bu nedenle hem arsenik kirlenmesinin engellenmesi hemde içme/kullanma sularındaki arseniğin arıtılması önem arz etmektedir.

Arsenik arıtımının çok farklı yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemlerin genel olarak birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Ancak genel olarak en yaygın parametre kirlenme dereceleri (As konsantrasyonu) ve temizleme amacı (içme suyu olarak kullanılıp kullanılmadığı) olarak görülmektedir. Genellikle düşük kirlenme durumunda ve içme suyu arıtımında son işlem olarak adsorpsiyon tercih edilmektedir (Torrens, 1999).

Arsenik çözeltilerde/sularda genellikle oksianyonlar şeklinde bulunması nedeniyle diğer pek çok kirleticiden farklı bir özellik kazanmaktadır. Bu nedenle arsenik için kullanılacak adsorbentin anyon tutma karakterli bir adsorbent olması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Adsorpsiyon için farklı özelliklerde adsorbentler denenmekle beraber son yıllarda NM ve HT gibi özel yapılarda üretilen malzemelerin adsorpsiyonu üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar incelendiğinde HT yapısının modifiye edilerek FeHT yapısının arsenik giderimi üzerine daha olumlu sonuçlar vereceği yapılan çok az sayıdaki çalışmada görülmüştür. Ancak bu çalışmaların detaylı olarak yapılmadığı bilinmektedir.

Genel olarak adsorpsiyonla ilgili çalışmalar gözden geçirildiğinde son yıllarda hibrit adsorbentlerin daha fazla dikkat çektiği görülmektedir. Burada amaç adsorpsiyon özelliğinin yanında adsorbente farklı bir karakteristik özellik kazandırarak kullanımını kolaylaştırmaktır. Manyetik özellik kazandırarak çözeltilerden uzaklaştırılabilir özellik elde etmek de bu yönde bir çalışma olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda bu amaçla da çeşitli araştırmalar yapılmaktadır.

Adsorpsiyonda temel olarak kirleticinin temizlenmesini etkileyen önemli faktörlerin başında çözeltinin içerisinde bulunabilecek diğer iyonların olumlu ve olumsuz etkisi gelmektedir. Bazı durumlarda diğer iyonların varlığında adsorpsiyon başarıyla

gerçekleşmemektedir. Bir adsorbent iki farklı kompozisyonda çok farklı sonuçlar verebilmektedir.

Tüm bu değerlendirmeler göz önüne alınarak bu çalışmada;

Emet/Hisarcık bölgesindeki arsenikli bor cevherinin sebep olduğu arsenikli kaynak sularının arsenikten temizlenebilirliğini araştırılmıştır.

Temizleme işleminde yöntem olarak adsorpsiyon yöntemi adsorbent olarak ise manyetik olarak çekilebilir özellik kazandırılmış modifiye yapılı çift tabakalı hidroksit kullanılıp kullanılmayacağı ve kullanılması durumunda adsorpsiyon karakteristiklerinin belirlenmesi ve bu bölgedeki kirlenmede ortamda bulunan bor iyonlarının adsorpsiyon üzerine olumlu/olumsuz etkilerinin detaylı olarak belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada ayrıca kullanılan adsorbentlerin As adsorpsiyon mekanizmasının ortaya koyulması ve manyetik olarak tutulabilirliğinin belirlenmesi de düşünülmüştür.

Çalışma sonunda; içerisinde önemli oranlarda bor iyonu içeren çözeltilerden arseniğin giderimi için manyetik özelliği de bulunan, ortamdaki inorganik arseniğin tüm türlerini etkin bir şekilde sağlıklı içme suyu standartlarına indirebilen bir adsorbentin üretilebilirliği ortaya konmuş olacaktır.

Ayrıca çift tabakalı hidroksitlerin arsenik adsorpsiyonundaki gerçekleşen mekanizma daha detaylı olarak ortaya konularak açılacaktır.

Böylece antropojenik kirlenme açısından dünyada belkide tek örneği Türkiye’de bulunan borlu çözeltilerdeki arsenik kirlenmesinin giderimi için etkin bir adsorbentin geliştirilmesi sağlanabilecektir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, çift tabakalı hidroksit olarak bilinen ve sentetik olarak hazırlanmış Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT), nanomanyetit çekirdekli FeHT (FeHT-NM) ve ticari olarak elde edilen nanomanyetit ile suların arsenat ($As(V)$) ve arsenit ($As(III)$) uzaklaştırılması incelenmiştir. Çift tabakalı hidroksit (ÇHT) olan FeHT ve FeHT-NM birlikte çökeltme metodu ile sentezlenmiştir. Elde edilen malzemeler XRD, XRF, IR, TEM, SEM, TGA ve DTA analizleri ile karakterize edilmiştir. Çözelti pH'sının etkisi, başlangıç $As(V)$ ve $As(III)$ konsantrasyonu ve adsorbent dozajı kinetik çalışmalarla test edilmiştir. Adsorpsiyon hızları ve izotermeler kesikli testler ile gerçekleştirilmiştir. Gerçek çözeltilerden arsenik uzaklaştırılması incelenmiş ve çözeltilerin karakterizasyon işlemleri iyon kromatografisi yöntemiyle yapılmıştır. Gerçek çözeltilerden arsenik uzaklaştırmada borun etkisi de araştırılmıştır ve borlu suların arsenik uzaklaştırmasının NM çekirdekli FeHT ile yapılabileceğinin ortaya çıkartılması amaçlanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon sonrası FeHT-NM'in manyetik özelliklerini belirlemek için manyetik ayırma testleri yapılmıştır.

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan Adsorbentler ve Çözeltiler

Deneylerde adsorbent olarak kullanılan nano boyutlu manyetit Sigma Aldrich'den alınmıştır. Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT) ve nanomanyetit çekirdekli Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT-NM) çöktürme metodu ile sentezlenmiştir.

Tez çalışmasında kullanılmak üzere farklı yerlerden farklı arsenik ve bor içerikli suların numuneleri alınmıştır. Bu çözeltiler tez çalışmasında kullanılmak üzere plastik kaplarda saklanmıştır.

2.1.2. Kullanılan Reaktifler

Deneylerde, analitik saflıkta kimyasal maddeler ve saf su kullanılmıştır. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler cam balon jöjelerde saklanmıştır. Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri

Kimyasal Adı	Formül	Mol.Ağ. (g/mol)	Üretici	Saflık (%)
Demir (II,III) oksit	Fe ₃ O ₄	231,54	Sigma	98
Hidroklorik Asit	HCl	1L=1,19 kg	Merk	37
Sodyum Hidroksit	NaOH	40	Mechem	≥99
Demir (III) klorür	FeCl ₃ .6H ₂ O	270,3	Carlo Erba	97
Magnezyum klorür	MgCl ₂ .6H ₂ O	203,31	Carlo Erba	98
Sodyum Karbonat	Na ₂ CO ₃	105,99	Merk	≥99,5
L-askorbik asit	C ₆ H ₈ O ₆	176,12	Sigma	99
Potasyum İyodür	KI	166,01	Merk	≥99,5
Sodyum tetrahidritborat	NaBH ₄	37,83	Kimetsan	
Sodyum arsenat dibazik heptahidrat	AsHNa ₂ O ₄ .7H ₂ O	312,02	Sigma	
Sodyum arsenit	NaAsO ₂	129,91	Sigma	
Borik Asit	H ₃ BO ₃	61,83	Merk	99,5

2.1.3. Kullanılan Cihazlar

Tez kapsamında kullanılan cihazlar Tablo 2.2’de verilmiştir. Kullanılan adsorbentlerin karakterizasyonu X-Işını Difraktometre (XRD), X-ışınları Floresans (XRF), Infrared (IR), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Termal Gravimetri Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) cihazları ile yapılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcı kullanıldıktan sonra

santrifüj ile katı sıvı ayırımı yapılmış ve HGAAS ile analiz edilmiştir. Tezde kullanılan çözeltilerin komple kimyasal analizi iyon kromatografisi ile yapılmıştır.

Tablo 2.2. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan cihazlar

Cihazın Adı	Model	Marka
Masa Üstü Santrifüj	NF 400	Nüve
X-Işını Difraktometre (XRD)	DMAX IIIC	Rigaku
Tane Boyut Analiz Cihazı	SZ-3600	Malvern
Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı	Nova 4000E	Quantachrome
Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)	JSM-6335F	JEOL
Geçirimli Elektron Mikroskop (TEM)	2100 HRTEM	JEOL
Hidrür Sistemi	FIAS 100	Perkin Elmer
Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)	A400	Perkin Elmer
Orbital Çalkalayıcı	SI-100T	Wiggen Hauser
pH Metre	Orion 5 Star	Thermo
İndüktif Bağlantılı Plazma Emisyon Spektrometresi(ICP-OES)	Spectro Genesis	Spectro
Manyetik Karıştırıcı	Ele-RHS7	Ikamag
Hassas Terazî	PA2114C	Ohaus
Infrared (IR)	Spectrum One	Perkin Elmer
X-ışınları Floresans (XRF)	WD-XRF	Rigaku
Etüv	Venticell 22	MMM-Goup
TG/DTA	Simultaneous	Setaram
İyon Kromatografisi	IC100	Dionex
Manyetik Duyarlılık	MS2B	Bartington
Manyetik Ayırıcı	L-1	Frantz Canister

2.2. Yöntem

Bu bölümde adsorbent sentez yöntemi, kullanılan adsorbentlerin ve gerçek çözeltilerin karakterizasyon yöntemleri, çözeltiden arsenik ve bor tayini yöntemi ve adsorpsiyon deneylerinden ve manyetik ayırma testlerinden bahsedilmiştir.

2.2.1. Adsorbent Sentez Yöntemi

Çevre kirliliği son zamanlarda önemli bir konu olarak ortaya çıktığı için ÇTH'yi kullanarak çevresel kirliliğinin uzaklaştırılması oldukça dikkat çekmektedir. ÇTH doğal olarak oluşabildikleri gibi basit ve ekonomik olarak da sentezlenebilirler. (Ulibarri vd., 2001; Bruna vd., 2006). ÇTH'yi hazırlamak için bazı yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları birlikte çöktürme (Yang vd., 2005), üre hidroliz yöntemi (Pagano vd., 2003) ve hidrotermal metottur (Dupin vd., 2004; Kovanda vd., 2005). Çift Tabakalı Hidroksitlerin sentezinde birlikte çöktürme yöntemi en basit ve en yaygın sentez yöntemidir (Kang vd., 2005; Gillman, 2006). Bu metot ile ÇTH oluşturmak için anyon içeren M^{+2} ve M^{+3} sulu çözeltisinin etkileşimi gereklidir.

2.2.1.1. Fe-Hidrotalsit Sentezi

Fe-Hidrotalsit (FeHT) sentezinde, Mg/Fe oranı genelde 2-3 yada 4 olacak şekilde ayarlanır. Bu çalışmada Mg/Fe oranı 2,46 olacak şekilde sentez yapılmıştır. Bu oran azaldıkça Fe içeriği artmaktadır. Demirin arseniğe karşı afinitesinin yüksek olmasından dolayı da uzaklaştırma artar. ÇTH'in anyon değiştirme kapasitesi ve yük yoğunluğu M^{+2}/M^{+3} oranı ile kontrol edilebilir (Ferreria vd., 2004). Sulardan arsenik uzaklaştırmak için adsorbent olarak kullanılacak FeHT sentezinde uygulanan yöntem aşağıda verilmiştir.

Malzemenin sentezi Wright (2002) tarafından kullanılan yöntemle gerçekleştirilmiştir. FeHT sentezinde öncelikle 18,3 g ($MgCl_2 \cdot H_2O$) + 4,24 g ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) karışımı 200 mL suda çözülmüştür (çözelti 1): 32 g NaOH + 5,72 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ karışımı 4 L suda çözülmüştür (çözelti 2). Çözelti 2, çözelti 1 içine yavaşça karıştırılmıştır. pH 11,5-12 arasına NaOH ve HCl ile ayarlanmıştır. Süspansiyon karışımı 15 dakika 4000 dev/dak. hızda beyaz katı elde etmek için Nüve NF 400 marka cihazla santrifüjlenmiş, sıvı

uzaklaştırılmıştır. Nemli kek 2 L temiz su ile dolu cam şişe içine biriktirilmiş ve 80°C'de 20 saat kurutulmuştur. Katı kek havanda öğütülmüş ve Fe-Hidrotalsit elde edilmiştir.

2.2.1.2. Nanomanyetit Çekirdekli Fe-Hidrotalsit Sentezi

Manyetik partiküller sulu çözeltilerden kirleticilerin adsorplanmasında kullanılabilir ve adsorpsiyon sonrası basit manyetik ayırma prosesi ile ortamdan ayrılabilir (Oliveira vd., 2003; Yuan vd., 2009). Manyetik çekirdekli adsorbent ile arsenik uzaklaştırılmasında kuvvetli manyetik özellik taşıyan çekirdek malzemesinin kullanılması gerekir. Manyetit minerali, kuvvetli manyetik özelliği ve uygunluğu nedeniyle en yaygın kullanılan manyetik çekirdek malzemesidir (Karapınar, 2003). Tez çalışmasında çöktürme yöntemi ile nanomanyetit çekirdekli adsorbent (FeHT-NM) sentezlenerek sulardan arsenik uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır.

32 g NaOH + 5,72 g Na₂CO₃.10H₂O karışımı 4 L suda çözülmüştür. Bu karışımın pH'sı 11,5-12'ye NaOH ve HCl ile ayarlanmıştır. 1 g nanomanyetit karışıma ilave edilmiştir. 10 dakika manyetik karıştırıcıda karıştıktan sonra 18,3 g (MgCl₂.H₂O) + 4,24 g (FeCl₃.6H₂O) karışımı 200 mL suda çözülmüştür. Ve bu karışım önceki çözeltiliye ilave edilmiştir. pH 11,72 olarak ölçülmüştür. Karışım oda sıcaklığında çökmeye bırakılmıştır. Suyu birkaç kez uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen nemli kek 80°C'de 20 saat kurutulmuştur. Katı kek havanda öğütülmüş ve nanomanyetit çekirdekli Fe-Hidrotalsit elde edilmiştir.

2.2.2. Adsorbent Karakterizasyonu

Adsorbentleri karakterize edebilmek için birçok analitik teknik kullanılmıştır. Rutin analizlerde X-Ray Difraktometresi (XRD) kullanılmıştır (Allada, 1999; Nakahira vd., 2007). Diğer rutin analizler infrared spektrometresi (IR), X-ışınları Floresans (XRF), tarayıcı elektron mikroskop (SEM), transmisyon elektron mikroskop (TEM), Termal Gravimetri Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ile yapılmıştır (Tao vd., 2006; Wang vd., 2008; Rivera vd., 2008). Ayrıca tane boyut analizi, yüzey alan ölçümü ve manyetik duyarlılık ölçümleri de adsorbentlerin karakterizasyonu için yapılmıştır.

2.2.2.1. Kimyasal ve Minaralojik Analiz

Adsorbentlerin komple kimyasal analizlerini belirlemek amacıyla alınan örneklerin X-ışınları Floresans (XRF) incelemeleri MTA Analiz Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Selüloz ile 15 dakika homojen öğütülen adsorbent numuneleri pres ile disk haline getirilerek Rigaku marka XRF cihazlarında numune yapısına uygun programlarda okunarak değerlendirilmiştir.

Adsorbentlerin mineralojik bileşimini belirlemek amacıyla alınan örneklerin X-ışınları difraksiyonu (XRD) incelemeleri KTÜ Fizik Bölümü katı hal fiziği laboratuvarında Rigaku marka DMAX IIIC model X-ışınları difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD incelemelerinde aletsel koşullar şunlardır: Anot:Cu (Cu $K_{\alpha}=1,54059 \text{ \AA}$), Filtre:Ni, Gerilim:35 kV, Akım:15 mA, Ganyometre hızı:2°/dak., Kağıt hızı: 2cm/dak., Duyarlılık: 4,102, Zaman sabiti: 1 sn, Ölçüm aralığı: 20: 2°-60°. ASTM kartları yardımıyla Hidrotalsit ve Nanomanyetit mineralleri belirlenmiştir.

2.2.2.2. Tane Boyut Dağılım Analizi

Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden biride tane boyutudur. Tane boyutu, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorpsiyon hızı, parça boyutu azaldıkça artmaktadır. Fakat adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisizdir (Yang vd., 2006; Yılmaz, 2007).

Tezde kullanılan adsorbentler oldukça ince tane boyutuna sahip oldukları için FeHT ve FeHT-NM numunelerine lazerli tane iriliği analizi, NM numunesine ise lazer tekniği ile mikron altı tane boyutu analizi yapılmıştır. Bir miktar numune etil alkol içerisinde koyulmuş ve 20 şiddetinde ultrasonik karıştırıcıda 10 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra karışımdan bir miktar alınarak etil alkol içinde seyreltilmiş ve lazer tekniğiyle çalışan Malvern Nanosize SZ-3600 cihazında numunenin tane iriliği ölçülmüştür.

2.2.2.3. Yüzey Alanı Ölçümü

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için adsorplama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Adsorbentin yüzey özellikleri arasında adsorbsiyon işlemi etkileyen en önemli parametre yüzey alanı değeridir (Beyhan, 2003).

Nanoboyutlu demir oksitler, nano boyutlu olmayan demir oksitlerden bin kat daha fazla yüzey alanına sahip olduğu için arsenik içeren çeşitli iyonlar için sorbent olarak büyük potansiyele sahiptir (Mayo vd., 2007; Shipley, 2007).

Malzemenin birim ağırlığı veya kütlesi başına düşen yüzey alanı, birim yüzey alanı olarak tanımlanabilir. Yüzey alan değerleri azot gazının numune yüzeyine adsorplanması ile tespit edilir. Adsorbentlerin yüzey alan ölçümleri, Quantachrome Instruments marka Nova 4000E model yüzey alanı cihazında yapılmıştır. Ön hazırlık aşamasında FeHT numunesi etüvde 100°C'de 16 saat, cihazın degas bölümünde ise 105°C'de yaklaşık 17 saat bekletilmiştir. FeHT-NM numunesinde ise 100°C'de 16 saat, cihazın degas bölümünde ise 105°C'de yaklaşık 5 saat bekletilmiştir. NM numunesinin ise BET yüzey alan ölçümü yapılmıştır.

2.2.2.4. SEM İncelemeleri

Malzeme araştırmalarında en çok kullanılan alet elektron mikroskopudur (SEM). Bununla en büyük nedeni, numune hazırlama işleminin çok kolay oluşu ve hatta bazı durumlarda numune hazırlamanın gerekmediğidir (Aydın, 2002).

Adsorbentlerin elektron mikroskopisi yardımıyla morfolojik özellikleri belirlenmiştir. Adsorbentlerin SEM incelemeleri JEOL/JSM-6335F (Taramalı Elektron Mikroskop) kullanılarak Marmara Tübitak Araştırma Merkezinde incelenmiştir. Numuneler önce toz haline getirilmiş ve çok ince (yaklaşık 3 Å/saniye) iletken malzemeyle (Au) kaplanarak incelenebilir hale getirilmiştir. Hazırlık basamaklarından geçtikten sonra numune Elektron Mikroskopunda incelenmeye hazır hale gelmiştir. Numunenin yapısına göre değişmekte olan vakum süresi beklenmiştir (ortalama 30 dakika). Vakum süresi tamamlandıktan sonra numunenin yüzey şeklinin resmi alınmıştır.

2.2.2.5. TEM İncelemeleri

Yüksek ayırma gücü ve yüksek büyütme isteyen çalışmalarda geçirimli elektron mikroskopu (TEM) kullanmak gerekir (Aydın, 2002).

Tez çalışmasında çöktürme yöntemi ile manyetit çekirdekli adsorbent (FeHT-NM) sentezlenerek sulardan arsenik uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. FeHT-

NM sentezinin gerçekleşip gerçekleşmediğini görebilmek için yüksek büyütme gerektiğinden incelemeler TEM ile yapılmıştır.

Manyetit çekirdekli adsorbent için TEM incelemeleri JEOL-2100 TEM (200 kV'da) kullanılarak Marmara Tübitak Araştırma Merkezinde incelenmiştir. Çok küçük miktardaki toz numunesi (FeHT-NM) etanol içinde ultrasonik olarak dağıtılmış ve daha sonra bir damla süspansiyon, bakır kaplı bir karbon film üzerine damlatılmıştır. Mikroskop incelemesi sonrasında malzemenin fotoğrafları çekilmiştir.

2.2.2.6. Sıfır Yük Noktası Tayini

Çalışmalar, deneysel araştırmalarda kullanılan materyallerin sahip oldukları yüzey yüklerinin arsenik iyonu giderimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

Malzemenin pH_{syn} değeri, Pecenyuk (1999) tarafından kullanılan yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem için farklı pH'larda (pH 3-4-6-7-8-9-10-11-12) 0,1 M derişime sahip NaCl çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltileri hazırlamakta kullanılan saf su çözünmüş CO_2 uzaklaştırmak için kaynatılmıştır. pH ayarlamak için 0,1 M HCl ve 0,5 M NaOH kullanılmıştır. 100 mg adsorbent 20 mL hacimli farklı pH'lardaki 0,1 M'lık NaCl çözeltilerine ilave edilmiştir. 50 mL erlen meyerler 48 saat oda sıcaklığında çalkalanmış ve adsorbentin dibe çökmesi için bekletilmiştir. Ve son pH ölçülmüştür. NaCl çözeltisinin pH'ının adsorbentle temasından sonra hiç değişmediği nokta olan pH_{syn} belirlenmiştir.

2.2.2.7. Infrared Spektroskopisi Tayini

IR spektroskopisi adsorbentlerin karakterize edilmesi için diğer kullanışlı bir yöntemdir. Bu metot iç tabakadaki yük dengeleyici anyon varlığını, anyonlar ile oluşmuş bağların tipini ve onların yerleşimini belirlemek için kullanılır. Ayrıca fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmenin en iyi yolu adsorplanan moleküllerinin IR spektrumlarının incelenmesidir. Gazın fiziksel adsorpsiyona uğradığı bir sıvı çözeltisindeki IR spektrumu ile katı yüzeyde adsorpsiyonu sonucu verdiği IR spektrumları karşılaştırılır. Spektrumun dalga boyunda herhangi bir değişiklik yoksa kimyasal bir değişme yoktur. Yani adsorpsiyon fiziksel bir adsorpsiyondur. Farklı dalga boylarında yeni pikler elde edilmiş ise, bu yeni kimyasal bağların meydana geldiğini gösterir. Bu durumda adsorpsiyonunun

kimyasal bir adsorpsiyon olduğu sonucuna varılır (Yılmaz ve Atalay, 2001). Tez kapsamında IR analizleri bu amaç için yapılmıştır.

Adsorbent numunelerinin IR analizleri Perkin-Elmer Spectrum One spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Analiz için önce adsorbent örneklerinden KBr (~ %1 w/w) ile katı diskler hazırlanmıştır. Bunun için 105°C’de kurutulmuş spektroskopik amaçlı KBr’den yaklaşık 1 g tartılmıştır. Bunun üzerine, -200 mesh boyutuna öğütülmüş ve 100°C’de kurutulmuş numunelerden 1,5-2 mg tartılarak ilave edilmiştir. Daha sonra karışım bir agat havanda iyice homojen oluncaya kadar öğütülerek karıştırılmıştır. Bu karışımdan uygun miktarda numune alınarak disk hazırlama aparatı kullanılarak 8 ton/cm²’lik hidrolik pres ile 1 cm çaplı diskler hazırlanmıştır. Daha sonra disk cihaza yerleştirilerek bilgisayarda değerlendirilmiştir. Bütün ölçümler 350-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.8. TGA ve DTA Analizi

Deneyisel çalışmalarda FeHT ve FeHT-NM örneklerinin termal davranışlarını incelemek amacıyla TGA ve DTA analizleri Setaram marka eşzamanlı TG/DTA cihazında N₂ ortamında, 25°C-900°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında ölçülerek belirlenmiştir.

2.2.2.9. Manyetik Alınganlık Ölçümü

Adsorbentlerin manyetik alınganlık testleri Bartington marka MS2B model cihazıyla yapılmıştır. Ölçümler düşük (0,46 kHz) ve yüksek (4,65 kHz) frekanslarda yapılmıştır.

2.2.3. Gerçek Çözelti Karakterizasyonu

Bu çalışmada farklı yerlerden alınan su numunelerinin analizleri gerçekleştirilmiştir. Gerçek çözelti karakterizasyonu iyon kromatografisi (F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄⁻³, SO₄⁻²) kullanılarak MTA Maden Analizler ve Teknolojileri Dairesi’nde incelenmiştir. Gerçek çözeltilerin kimyasal ve bor analizleri ise KTÜ Jeoloji Bölümünde İndüktif Bağlantılı Plazma Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) kullanılarak incelenmiştir.

2.2.4. Çözeltiden Arsenik Tayini

Arsenik çözeltilerinin analizi; kimyasal ve spektroskopik analiz olmak üzere çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilir (Duran, 2000). Spektroskopik yöntemler içerisinde AAS ucuz ve pratik olması sebebiyle daha çok kullanılmaktadır (Hung vd., 2004). Bu çalışmada çözeltiden arsenik tayini, Hidrür Sistemli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Perkin Elmer AAnalyst 400) ile 193 nm dalga boyu kullanılarak yapılmıştır (Maiti vd., 2004 ve Li ve Zhou, 2006). Hidrür sistemli AAS ile arsenik tayini en yaygın kullanılan yöntemdir Anthemidis vd., 2005). Arseniğin düşük derişim seviyelerinin tayininde bu yöntem kullanılarak element uçucu hidrürleri haline dönüştürülerek tayin edilmektedir. Hidrür oluşturma yöntemi genellikle tayinin duyarlılığını arttırmaktadır (Höl, 2005). Gerçek çözeltilerin arsenik analizi ise HG-ICP-OES kullanılarak yapılmıştır. Numuneler analiz öncesi ön indirgeme işleminden sonra analiz edilmiştir. ICP-OES ile yapılan analizlerde insan ve çevre sağlığı açısından risk oluşturabilecek ağır metal (Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, Co, Pb, Zn, Al) konsantrasyonları saptanmıştır. 50, 100, 300, 500, 1000 µg/L'lik Al, B, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn elementlerini içeren standart çözeltiler hazırlanmıştır ve bu standartlarla cihazda kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Kalibrasyon doğrusu kullanılarak numunelerin analizi yapılmıştır.

2.2.4.1. Adsorpsiyon ve Gerçek Çözeltilerden As Tayini

Adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen sıvı numunelerin arsenik konsantrasyonları hidrür sistemli atomik adsorpsiyon spektrometresinde (Perkin Elmer AAnalyst 400) analiz edilmiştir. Gerçek çözeltilerin arsenik analizi HG-ICP-OES kullanılarak yapılmıştır.

Arsenik analizi öncesi arsenik çözeltilerine indirgen reaktiflerle (KI+Askorbik asit) ön indirgeme işlemi yapılmıştır. As(V)'in As(III)'e indirgenebilmesi için KI ve Askorbik asit yaygın olarak kullanılmaktadır (Drehaus ve Jekel, 1992; Pozebon vd., 1998).

Hidrür yönteminde analiz edilecek As içeren numunelerden alınan 5 mL üzerine 1 mL %10'luk karışım (KI ve askorbik asit) ilave edilerek %10'luk HCl ile hacim 8 mL'ye tamamlanmıştır.

%10 (v/v) Hidroklorik Asit (HCl) Çözeltisinin Hazırlanması; 100 mL derişik HCl alınmış ve saf su ile hacim 1 L'ye tamamlanmıştır.

%10 (m/v) Potasyum İyodür (KI) ve Askorbik Asit Çözeltisinin Hazırlanması; 5 g KI ve 5 g askorbik asit tartılmış ve hacim saf suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır.

%0,4 (m/v) Sodyum Borhidrür (NaBH_4) Çözeltisinin Hazırlanması; 4 g NaBH_4 ve 1g NaOH tartılmış ve hacim saf suyla 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması; Standart olarak 3 adet arsenik çözeltisi hazırlanmıştır. Standart çözeltiler ilk olarak hazırlanan 10 mg/L arsenik ana stok çözeltisinden 10, 50, 100 $\mu\text{g/L}$ As çözeltisi olacak şekilde 100 mL hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden 5 mL alınarak üzerine 1 mL KI ve askorbik asit karışımı ilave edilerek %10'luk HCl ile hacim 8 mL'ye tamamlanmıştır.

Numunelerin ön indirgenmesi ve cihazın kalibrasyonundan sonra arsenik içeren çözelti ve hazırlanmış olan NaBH_4 ve HCl çözeltileri bir karıştırıcı içine pompalanır. NaBH_4 çözeltisi ile arsenik içeren çözelti reaksiyona girer. Böylece arsin gazı oluşur. Üretilen arsin gazı, argon gazı ve ısıtılmış T şekilli adsorpsiyon hücreleri kullanılarak gaz-sıvı ayırıcısına taşınır. Sıvı kısım gaz kısımdan ayrılır. Uçucu hidrür optik hücreye gider ve çözeltinin As konsantrasyonu okunur (Zhou, 1997).

2.2.5. Çözeltiden Bor Tayini

Bu çalışmada çözeltiden bor tayini, İndüktif Bağlantılı Plazma Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) kullanılarak yapılmıştır. Arsenik analizi öncesi bor çözeltilerine herhangi bir ön indirgeme işlemi yapılmamıştır. ICP-OES birçok üstünlüğü olan bir yöntemdir. Birçok elementin aynı anda tayininde kullanılan analitik metotlardan birisidir. Düşük derişim seviyelerinin tayininde güçlü bir analitik metottur (Uğurlu, 2006). Elde edilebilen yüksek sıcaklık nedeniyle, çok kararlı bileşikler bile plazma sıcaklığında atomlarına ayrışırlar. Ayrıca alevin kullanıldığı absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi yöntemlerinde, oksijenin yüksek kısmi basıncı nedeniyle toprak alkali elementleri ve bor gibi bozunmayan oksit ve hidroksit radikaller oluşturan elementlerin analizinde duyarlık düşüktür. Fakat argon gazı ile oluşturulan plazmada bu elementlerin atomlaştırılmasında böyle bir sorun yoktur (Karaman, 2007).

2.2.6. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde adsorbent olarak NM, FeHT ve FeHT-NM kullanılmıştır. Bu adsorbentlerin, arsenik yüzeyleri ile etkileşimleri incelenmiş ve buna bağlı olarak arseniğin adsorptif davranışının mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır.

Deneyler için öncelikle As(V) ve As(III) stok çözeltileri hazırlanmıştır. 0,173 g NaAsO_2 , 100 mL saf suda çözülmüştür. Böylece 1000 mg/L konsantrasyonlu As(III) stok çözeltisi hazırlanmıştır. $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 60°C’de 30 dakika kurutulmuştur. 0,416 g $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzu 100 mL saf suda çözülerek saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır. Böylece 1000 mg/L konsantrasyonlu As(V) stok çözeltisi hazırlanmıştır. Ve stok çözeltiler ağzı kapalı balon jodelerde muhafaza edilmiştir. Test çözeltilerinin pH değerleri hidroklorik asit ve sodyum hidroksit ile ayarlanmış ve dijital pH metre ile (Thermo Orion 5 Star) ölçülmüştür.

Adsorbentler üzerine As(V) ve As(III)’ün adsorpsiyon mekanizması incelenmiştir. Deneyin niteliğine göre hazırlanmış arsenik/adsorbent çözelti karışımı 50 mL’lik erlen meyerlerde sıcaklık kontrollü bir çalkalayıcıda (Wiggen Hauser SI-100T) 200 dev./dak. hızda ve oda sıcaklığında (25°C) çalkalanmıştır. Çalkalama işleminden sonra, örnekler belirli süre ve devirlerde santrifüj edilerek ve katı sıvı ayırımı yapılmıştır. Berrak sıvı kısım cam tüplerde muhafaza edilerek gerekli analizler için kullanılmıştır. Adsorpsiyon hızları ve izoterm kesikli testler ile incelenmiştir. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller değerlendirilmiştir. Freundlich ve Langmuir izotermi, adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Ayrıca gerçek çözeltilerden arsenik uzaklaştırılması incelenmiştir. Tez çalışmasında kullanılması düşünülen gerçek çözelti yüksek B_2O_3 ve aynı zamanda önemli oranlarda arsenik (As) içerdiğinden (Arslan, 1999; Acarkan, 2002) gerçek çözeltilerden arsenik uzaklaştırmada borun etkisi de araştırılmıştır. Adsorbent örnekleriyle gerçek çözeltilerden As(V) ve As(III) uzaklaştırılmasında bor konsantrasyonunun etkisi, farklı bor konsantrasyonları ile 300 $\mu\text{g/L}$ arsenik konsantrasyonunda, 180 dakika süreyle çalkalanarak incelenmiştir. Bor konsantrasyonu değiştikçe As(V) ve As(III) konsantrasyonunun değişip değişmediği araştırılmıştır. Ayrıca adsorbent örnekleriyle gerçek çözeltilerden arsenik uzaklaştırılmasında dozajın etkisi, farklı adsorbent dozajında 180 dakika süreyle çalkalanarak incelenmiştir. Tablo (2.3-2.7)’de adsorbent yüzeyinde arsenat (As(V)) ve arsenit (As(III)) adsorpsiyonu üzerine deneysel parametreler verilmiştir.

Tablo 2.3. FeHT ile As(V) ve As(III) uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler

Deney Amacı	Süre (dak.)	Başlangıç pH	Başlangıç As Konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)	Adsorbent Dozajı (g/L)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Çalkalama Hızı (dev./dak.)
Kinetik Çalışması	15-30-60-120-180	9	300	10	25	200
pH Çalışması	180	3-5-7-9-12	300	10	25	200
İzoterm Çalışması	180	9	100-300-500-1000-2000	10	25	200
Dozaj Çalışması	180	9	300	0,5-1-5-10-15	25	200
Termodinamik Çalışması	180	9	300	10	25-40-60	200

Tablo 2.4. NM ile As(V) ve As(III) uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler

Deney Amacı	Süre (dak.)	Başlangıç pH	Başlangıç As Konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)	Adsorbent Dozajı (g/L)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Çalkalama Hızı (dev./dak.)
Kinetik Çalışması	15-30-60-120-180	9	300	5	25	200
pH Çalışması	180	3-5-7-9-12	300	5	25	200
İzoterm Çalışması	180	9	100-300-500-1000-2000	5	25	200
Dozaj Çalışması	180	9	300	0,05-0,1-0,5-1-5	25	200
Termodinamik Çalışması	180	9	300	5	25-40-60	200

Tablo 2.5. FeHT-NM ile As(V) ve As(III) uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler

Deney Amacı	Süre (dak.)	Başlangıç pH	Başlangıç As Konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)	Adsorbent Dozajı (g/L)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Çalkalama Hızı (dev./dak.)
Kinetik Çalışması	15-30-60-120-180	9	300	10	25	200
İzoterm Çalışması	180	9	100-300-500-1000-2000	10	25	200

Tablo 2.6. FeHT ve FeHT-NM ile borlu sulardan As(V) ve As(III) uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler

Deney Amacı	Süre (dak.)	Başlangıç pH	Başl. As Konsant. ($\mu\text{g/L}$)	Başl. Bor Konsant. ($\mu\text{g/L}$)	Adsorbent Dozajı (g/L)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Çalkalama Hızı (dev./dak.)
Kinetik Çalışması	15-30-60-120-180	9	300	100-300-500-1000-3000	10	25	200
İzoterm Çalışması	180	9	300	100-300-500-1000-3000	10	25	200

Tablo 2.7. NM ile borlu sulardan As(V) ve As(III) uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler

Deney Amacı	Süre (dak.)	Başlangıç pH	Başl. As Konsant. (µg/L)	Başl. Bor Konsant. (µg/L)	Adsorbent Dozajı (g/L)	Sıcaklık (°C)	Çalkalama Hızı (dev./dak.)
Kinetik Çalışması	15-30-60 120-180	9	300	100-300 500- 1000-3000	5	25	200
İzoterm Çalışması	180	9	300	100-300-500 1000-3000	5	25	200

2.2.6.1. pH Testleri

Metal iyonların adsorpsiyonunda hızlı bir artış çoğu zaman dar bir pH aralığında meydana gelir. Sulu çözelti ile temas halinde olan oksit yüzeyleri hidroksil gruplarına sahiptirler ve bu hidroksil gruplarının iyonlaşması ile oksit yüzeyleri sulu ortamdaki dengeleyici iyonları adsorplayabilirler (Türkyılmaz, 2005). Bu nedenle oksit yüzeylerindeki bu hidroksil grupları adsorpsiyonu kontrol etmede çok önemlidirler.

Arsenik türleri pH ve redoks potansiyelinden güçlü bir şekilde etkilenir (Fujimoto, 2001). Genelde As(V) adsorpsiyonu pH'ya bağımlı iken As(III) adsorpsiyonu daha az bağımlıdır (Manna ve Ghosh, 2007). Deneysel çalışmalarda farklı pH'ya bağlı olarak yapılan deneylerde pH'ın kontrolü için HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

2.2.6.2. İzoterm Testleri

Denge çalışmaları, adsorbentin kapasitesini belirlemede ve özellikle adsorbentin yüzey özelliklerinin açıklanmasında önem taşıyan adsorpsiyon izoterm sabitlerinin tayini için gereklidir. Çünkü izotermeler adsorbentlerle adsorbatların nasıl etkileştikleri hakkında bilgi verir (Goh vd., 2008). Freundlich ve Langmuir izotermeleri, adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için kullanılmıştır (Martinson, 2008).

$$\text{Langmuir eşitliği} \quad q_e = \frac{QbC_e}{1 + bC_e} \quad (2.1)$$

$$\text{Freundlich eşitliği} \quad q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.2)$$

şeklinde verilmektedir. Burada q_e denge halinde birim adsorbent başına adsorbe olmuş As miktarını ($\mu\text{g/g}$), Q tek tabaka kapasitesini, b langmuir izoterm sabitini, C_e adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonunu ($\mu\text{g/L}$), K_f Freundlich sabitini ($\mu\text{g/g}$) ve $1/n$ adsorpsiyon yoğunluğu göstermektedir. Bu denklemlerin lineer formları aşağıdaki gibi yazılabilmektedir (Veli ve Akyüz, 2007);

$$\text{Langmuir formunun lineer formu;} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \times Q} + \frac{1}{Q} C_e \quad (2.3)$$

$$\text{Freundlich formunun lineer formu;} \quad \ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.4)$$

Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleriyle değerlendirilip, eşitlik (2.3-2.4)'den yararlanılarak Langmuir ve Freundlich sabitleri belirlenmiştir ve hangi modelin deneysel verilerle daha iyi uyum sağladığı araştırılmıştır. Ayrıca izotermin şekli, bir adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla kullanılabilir. Boyutsuz ayırma faktörü yada denge parametresi R_L 'ye göre Langmuir izoterminin özelliklerini açıklamak da mümkündür (Kundu ve Gupta, 2007).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5'de R_L , Langmuir sabiti b 'nin bir fonksiyonudur.

<u>R_L değeri</u>	<u>Adsorpsiyon tipi</u>
$R_L > 1$	Uygun değil
$R_L = 1$	Çizgisel
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

2.2.6.3. Kinetik Testleri

Adsorpsiyon kinetiği ile etkin adsorbat-adsorbent temas süresi yani alıkoyma süresinin bulunması amaçlanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği üzerine yapılan çalışmalar kesikli olarak hız kontrollü ve ısıtmalı orbital çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Yalancı birinci derece ve

yalancı ikinci derece kinetik modeller aşağıdaki formüller yardımıyla değerlendirilmiştir (Eşitlik 2.6-2.11).

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır (Başbüyük ve Forster, 2003); Yalancı birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Eşitlik (2.6)'nın $t = 0$ $t = t$ ve $q_t = 0$ $q_t = t$ sınır değerleri için integrali alınırsa

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (2.7)$$

Eşitlik (2.7) elde edilir. Eşitlik (2.7) lineer duruma getirilmek için tekrar düzenlenir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.8)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği ise (2.8)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.9)$$

olarak ifade edilmektedir.

Eşitlik (2.9)'in $t = 0$ $t = t$ ve $q_t = 0$ $q_t = t$ sınır değerleri için integrali alınırsa

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.10)$$

elde edilir ve eşitlik (2.10) lineer duruma getirilmek için tekrar düzenlenirse

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

şeklinde ifade edilir (2.11). Burada;

k_1 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/μg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (μg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı ($\mu\text{g/g}$)

Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun hız denklemleri ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunmuştur.

2.2.6.4. Sıcaklığın Etkisi

Adsorbent yüzeyine arseniğin adsorpsiyon mekanizmasını ortaya koymak için, deneysel yollarla elde edilen verilerin yanında fizikokimyasal model yaklaşımları da gereklidir. Bu sebeple adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler çeşitli adsorpsiyon modellerine uyarlanarak serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG°), adsorpsiyon entalpisi (ΔH°) gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.12)$$

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R : Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

K : Denge sabiti

(2.12) eşitliğinde ΔH değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Nollet vd., 2003). Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.13)$$

Eşitlik (2.13) yardımı ile bulunan K aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunmuştur (Eşitlik 2.12) (Dakiky vd., 2002).

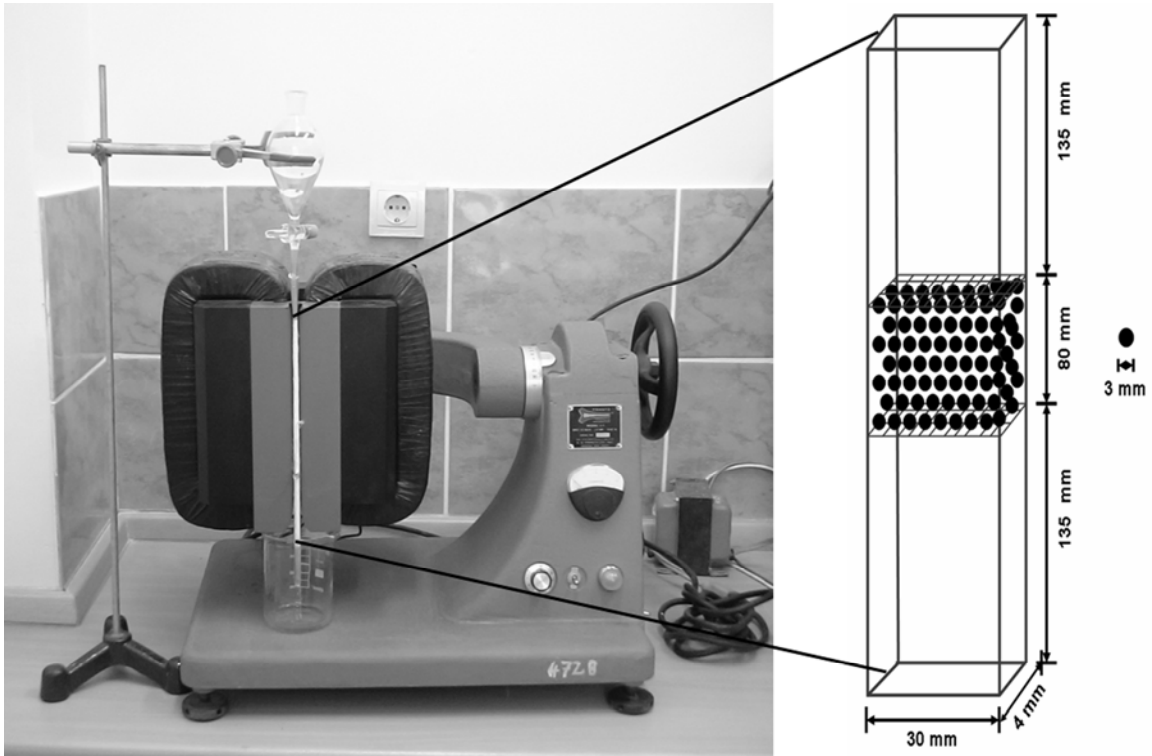
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.14)$$

$\ln K$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ile ΔH° ve kesişim noktası ile ΔS° bulunmuştur.

2.2.7. Manyetik Ayırma Testleri

Tez kapsamında kullanılan FeHT ve NM adsorbentleri arsenik için uzaklaştırma etkinliğine sahiptir. Fakat filtrasyon işleminin zorluklarından dolayı tez çalışmasında çöktürme yöntemi ile nanomanyetit çekirdekli adsorbent (FeHT-NM) sentezlenmiştir. Ve adsorpsiyon sonrası katı/sıvı ayırımının manyetik ayırma ile yapılması düşünülmüştür.

Manyetik ayırma testleri Frantz marka L-1 model manyetik ayırıcı ile yapılmıştır. Testler yüksek manyetik alan şiddetinde yapılmıştır. Manyetik ayırma testleri için plastik bir çubuk kolon (4x30x340 mm) cihaza yerleştirilmiştir. Kolonun içerisinde merkez kısmına çapı 3 mm olan demir bilyalardan hacim $4,3 \text{ cm}^3$ olacak şekilde doldurulmuştur. Kolonun üst kısmına numune beslemek için hızı ayarlanabilir cam bir huni yerleştirilmiştir. Farklı manyetik alan şiddetleri uygulanarak numune kolondan geçirilmiştir. Manyetik alınganlıklarına göre malzemenin bir kısmı kolonda tutulmuştur. Manyetik alan kesildiği zaman ise yıkama ile tutulan kısım yıkama ile kolondan uzaklaştırılmıştır (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Manyetik ayırıcının şematik görünümü

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, çift tabakalı hidroksit olarak bilinen ve sentetik olarak hazırlanmış Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT), nanomanyetit çekirdekli FeHT (FeHT-NM) ve ticari nanomanyetit ile sulardan arsenat ((As(V)) ve arsenit (As(III)) uzaklaştırılması incelenmiştir. Adsorbentlerin karakterizasyonu yorumlanarak adsorpsiyondaki etkileri incelenmiştir. Ayrıca adsorbentler üzerine As(V) ve As(III)'ün adsorpsiyon mekanizması incelenmiştir. Çözelti pH'sının etkisi, başlangıç As(V) ve As(III) konsantrasyonu ve adsorbent dozajı kinetik çalışmalarla incelenmiştir. Adsorpsiyon hızları ve izotermler kesikli testler ile incelenmiştir. Gerçek çözülden arsenik uzaklaştırılması incelenmiş ve çözeltilerin karakterizasyon işlemleri iyon kromatogafi yöntemiyle yapılmıştır. Gerçek çözeltilerden arsenik uzaklaştırmada borun etkisi de araştırılmıştır ve borlu sulardan arsenik uzaklaştırmasının NM çekirdekli FeHT ile yapılıp yapılmayacağını ortaya çıkartılması amaçlanmıştır. Ayrıca adsorbentlerin manyetik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla manyetik ayırma testleri yapılmıştır.

3.1. Adsorbentlerin Karakterizasyonu

Adsorbentleri karakterize etmek için birçok analitik teknik kullanılmıştır. Analizlerde XRD (Nakahira vd., 2007), IR, XRF, SEM, TEM, DTA ve TGA kullanılmıştır (Tao vd., 2006; Wang vd., 2008). Ayrıca tane boyut analizi, yüzey alan ölçümü ve manyetik duyarlılık ölçümleri de adsorbentlerin karakterizasyonu için yapılmıştır.

Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden biri tane boyutudur (Yılmaz, 2007). Ticari olarak alınan 50 nm boyutlu NM numunesine kontrol amaçlı lazer tekniği ile mikron altı tane boyutu analizi yapılmıştır. Buna göre numunenin tane boyutu 804 nm olarak belirlenmiştir. Bunun nedeninin ise tanelerin mıknatıslanma etkisinden dolayı topaklanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. FeHT ve FeHT-NM numunelerine ise lazerli tane iriliği analizi yapılmış olup ortalama tane boyutları sırasıyla 233 µm ve 211 µm olarak belirlenmiştir.

ÇTH üzerine arsenik adsorpsiyonunda tane boyutu, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorpsiyon hızı, tane boyutu azaldıkça artmaktadır. Fakat adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisizdir (Yang vd., 2006). Manyetit üzerine arsenik adsorpsiyonunda ise tane boyutu

küçüldükçe adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Bir çalışmada Mayo vd. (2007), 300 nm boyutlu 2,5 g/L manyetit ile 24 saatte As(III)'ün %25'i ve As(V)'in %28,7'ini uzaklaştırabilirken, 20 nm boyutlu manyetit ile 24 saatte As(III)'ün %90,9 ve As(V)'in %96,5 uzaklaştırabilmişlerdir. Bu çalışmada ise, 50 nm boyutlu 1 g/L manyetit ile 180 dakikada As(III)'ün %96,5 ve As(V)'in %93,8 uzaklaştırılabilmektedir.

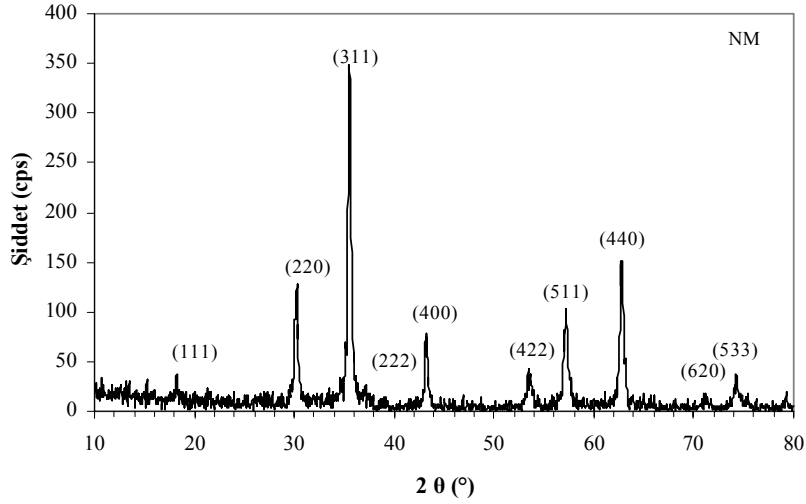
Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için adsorplama kapasitesi yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Adsorbentin yüzey özellikleri arasında adsorpsiyon işlemi etkileyen en önemli parametre yüzey alanıdır (Beyhan, 2003).

FeHT ve FeHT-NM için yüzey alanı cihazında, çok noktalı BET yüzey alanı ölçümü yapılmıştır. NM numunesinin ise BET yüzey alanı ölçümü yapılmıştır.

NM numunesinin yüzey alanı 38,5 m²/g olarak belirlenmiştir. FeHT ve FeHT-NM numunelerinin ise yüzey alanları sırasıyla 1,5 m²/g ve 6,9 m²/g olarak belirlenmiştir. Michalik vd. (2008), yaptıkları çalışmada çöktürme metodu ile pH 11'de sentezledikleri Mg-Al hidrotalsit'in yüzey alanını 4 m²/g bulmuşlardır. Yüzey alanının düşük olmasının sebebinin ÇTH sentezlenirken Mg ve Al tuzlarının hızlı bir şekilde eklenmesinden ve pH'dan dolayı olduğunu gözlemlemişlerdir. ÇTH'in yüzey alanları genelde 5-84 m²/g arasında değişmektedir (Goh vd., 2008).

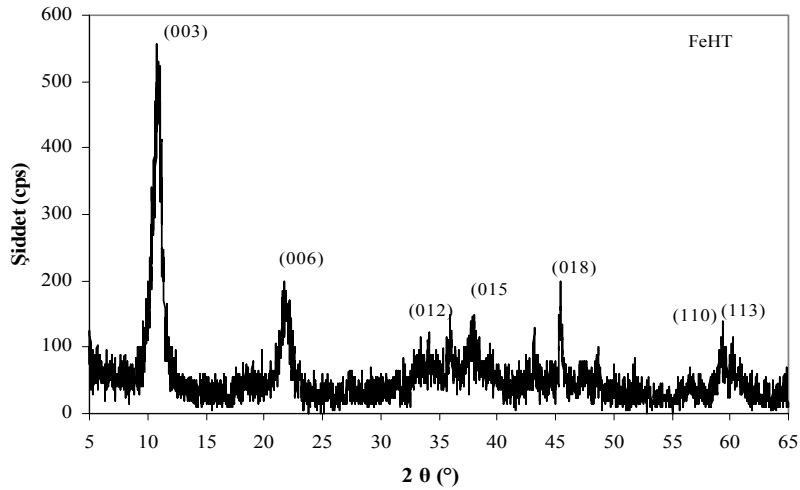
Nanoboyutlu demir oksitler, yüksek yüzey alanına sahip olduğu için arsenik içeren iyonlar için sorbent olarak büyük potansiyele sahiptir (Mayo vd., 2007). Cong (2004), yaptığı çalışmada 20 nm ve 300 nm manyetit yüzey alan değerlerini BET metodu ile sırasıyla 60 m²/g ve 3,7 m²/g olarak belirlemişlerdir.

Adsorbentlerin mineralojik bileşimini belirlemek amacıyla alınan örneklerin X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. NM'in XRD modeli Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Kübik Fe₃O₄ tek bir faz olarak görülmektedir. Soldan sağa 220, 311, 400, 422, 511 ve 440 fazlar manyetit karakteristیک fazıyla uyumludur (Cabrera vd., 2008).



Şekil 3.1. Nanomanyetit'in X-ışını difraktogramı

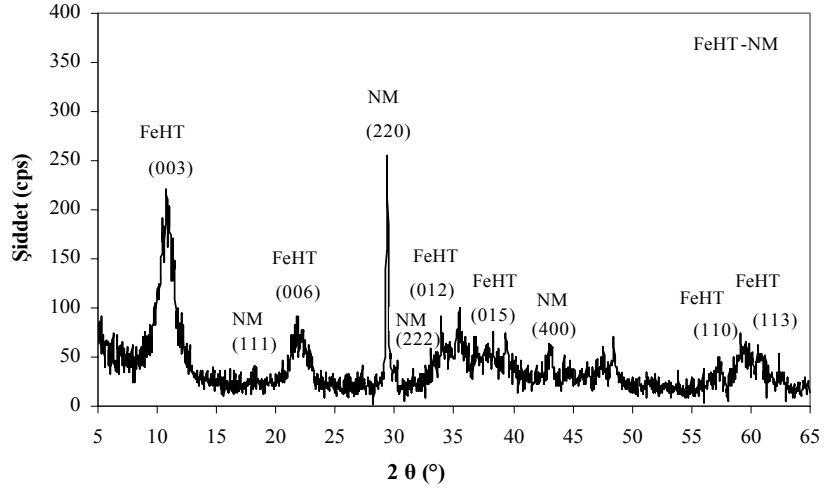
FeHT'nin XRD profili Şekil 3.2'de gösterilmektedir. (003) ve (006) pikleri brusit tabakasının kümelenmesiyle ilgili olarak bazal yansımalara aittir. Diğer pikler bazal olmayan yansımalara aittir. (003) ve (006) piklerinin keskinliği örneğin yüksek derecede kristalliğini ve tabakalı yapıya sahip olduğunu gösterir. Nishida vd. (2004), yaptıkları çalışmada çöktürme yöntemiyle sentezledikleri FeHT için XRD çalışmalarını yapmışlardır. Elde ettikleri pikler bu çalışmada elde edilen piklerle uyum göstermektedir.



Şekil 3.2. FeHT'nin X-ışını difraktogramı

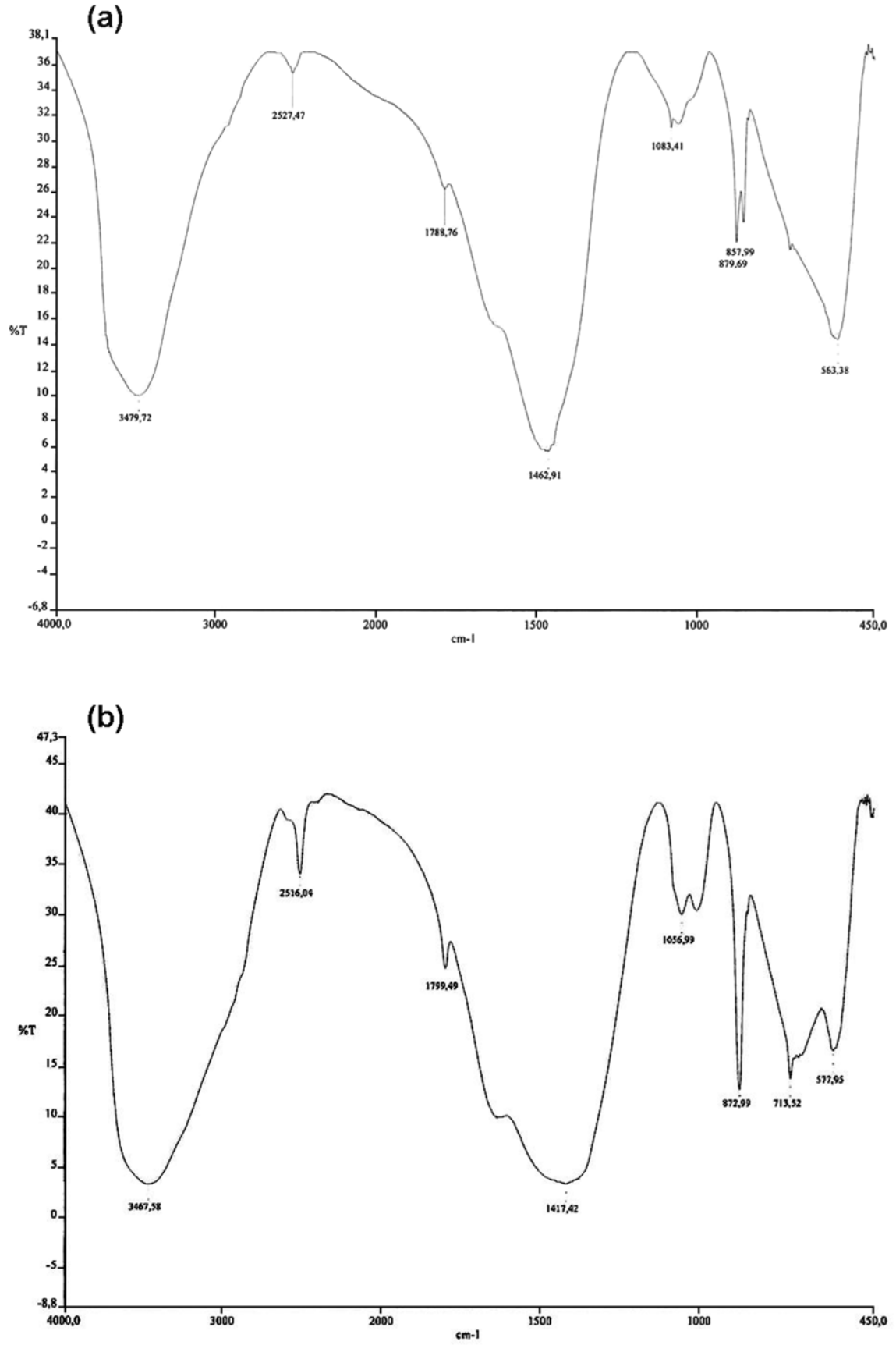
FeHT-NM'in XRD modeli Şekil 3.3'de gösterilmektedir. 220 ve 400 fazlar manyetit karakteristiktir ve (003) ve (006) pikleri brusit tabakasının kümelenmesiyle ilgili olarak bazal yansımalara aittir. Diğer pikler bazal olmayan yansımalara aittir. (003) ve (006) piklerinin keskinliği örneğin yüksek derecede kristalliğini ve tabakalı yapıya sahip olduğunu gösterir. Nishida vd. (2004), yaptıkları çalışmada çöktürme yöntemiyle sentezledikleri FeHT için XRD çalışmalarını yapmışlardır. Elde ettikleri pikler bu çalışmada elde edilen piklerle uyum göstermektedir.

tabakasının kümelenmesiyle ilgili olarak bazal yansımalara aittir. Diğer pikler bazal olmayan yansımalara aittir. (003) pikinin keskinliği örneğin kristalliğini ve tabakalı yapıya sahip olduğunu gösterir.

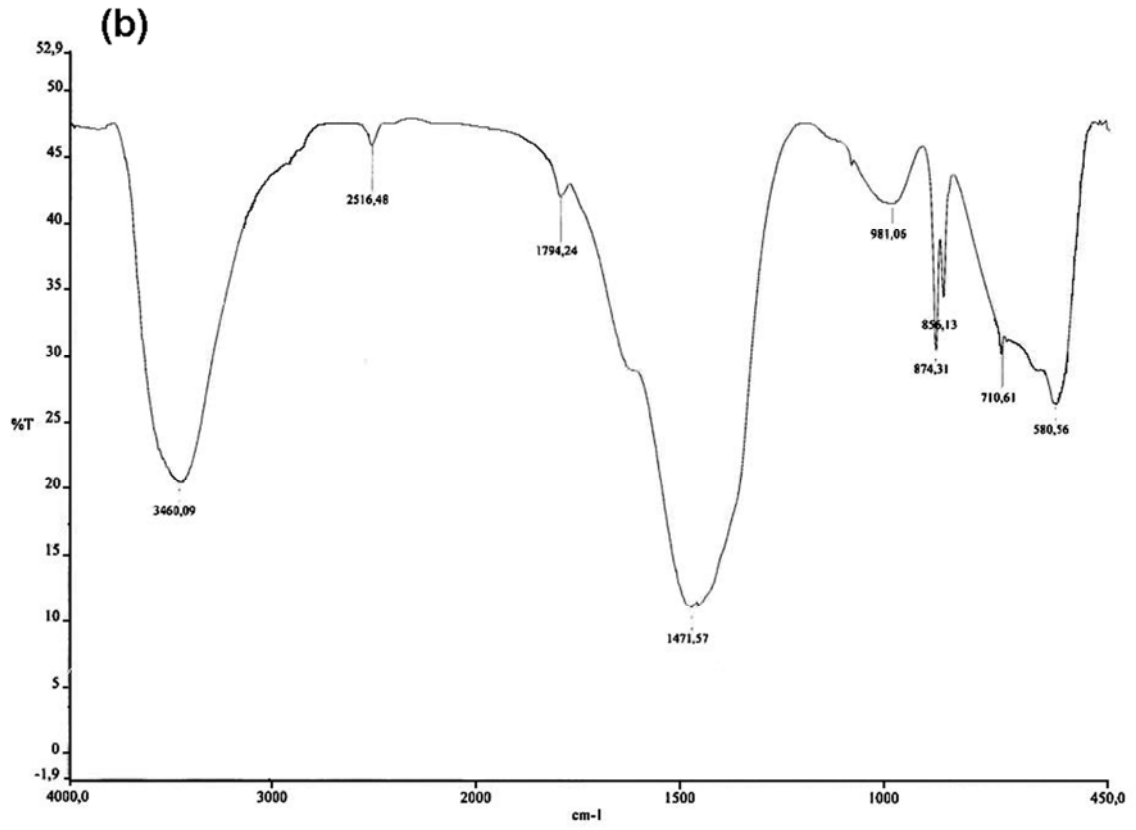
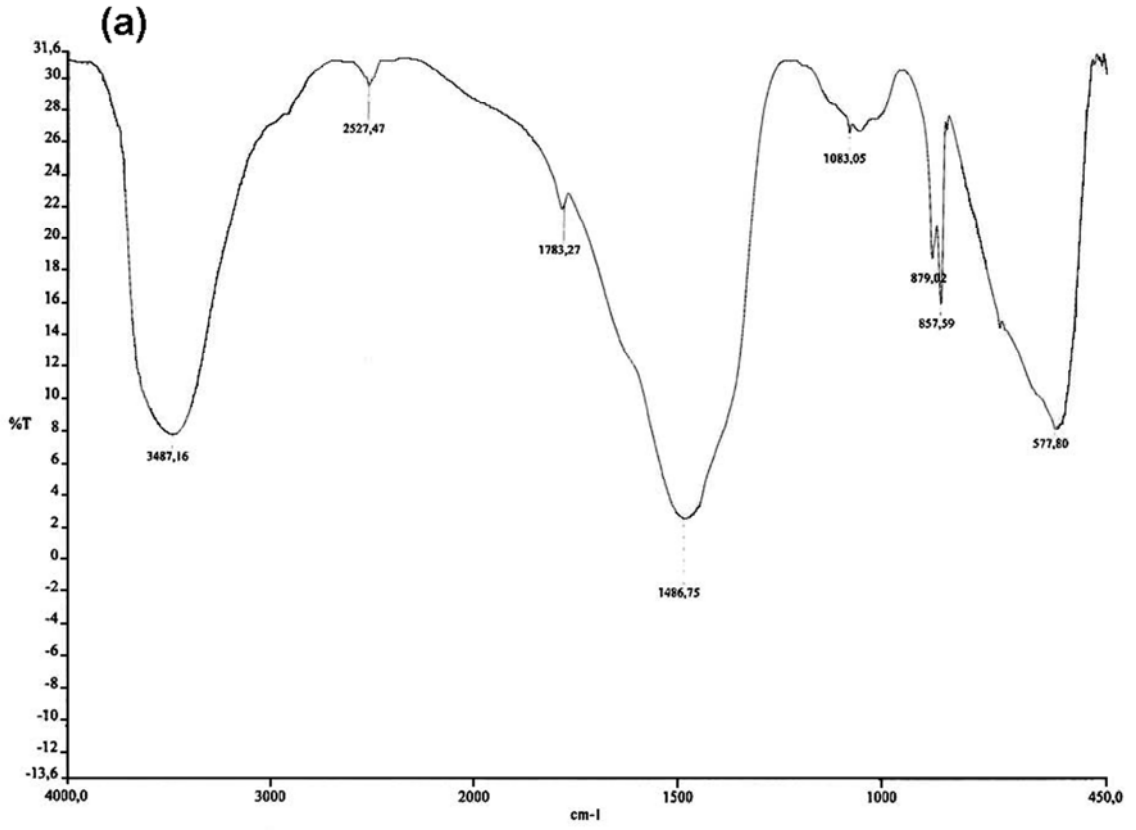


Şekil 3.3. FeHT-NM'in X-ışını difraktogramı

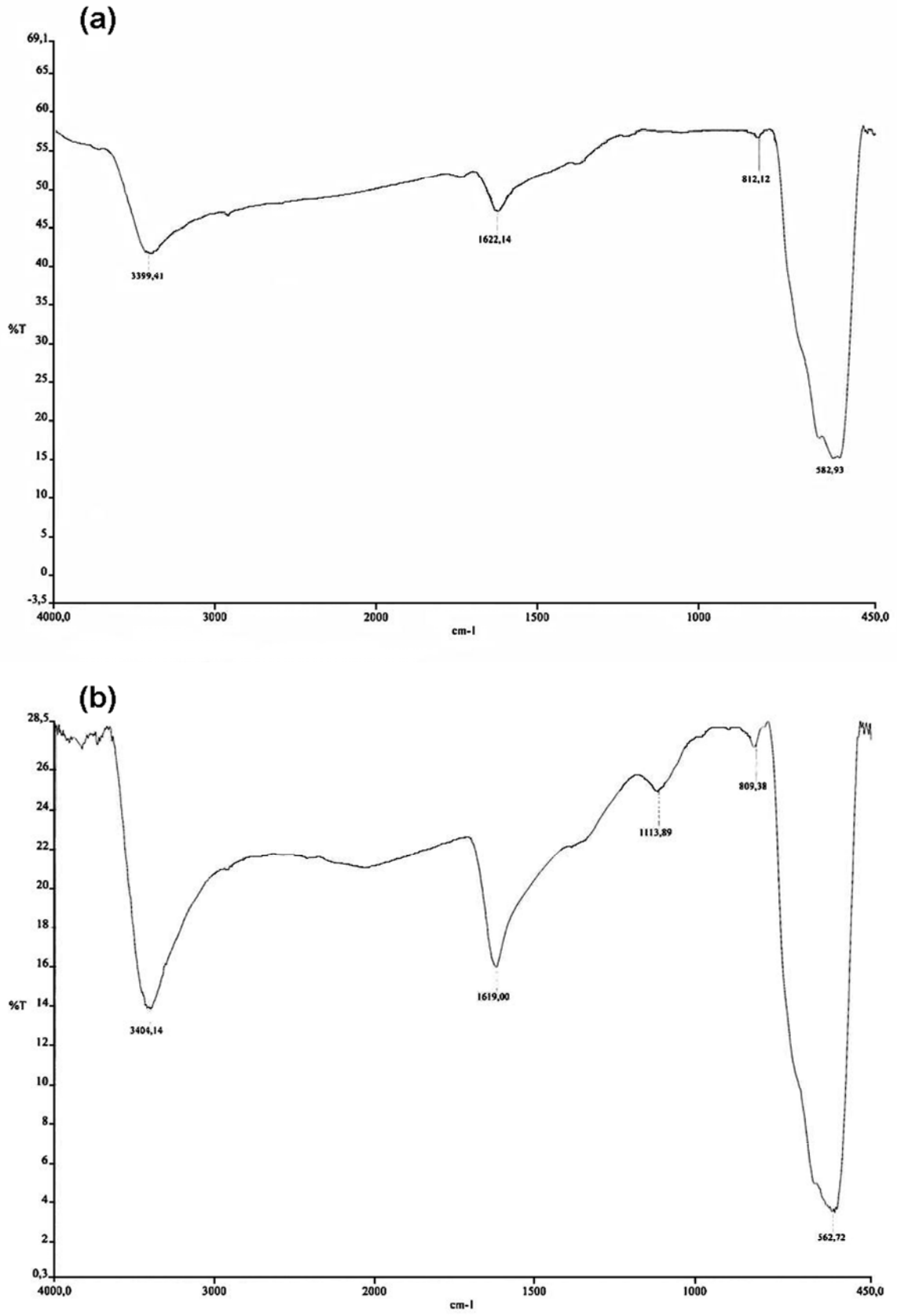
IR spektroskopisi adsorbentlerin karakterize edilmesi için diğer kullanışlı bir yöntemdir. Bu metot iç tabakadaki yük dengeleyici anyon varlığını, oluşmuş bağların tipini ve ayrıca fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek için kullanılmıştır. Şekil (3.4-3.5)'de görüldüğü gibi spektrumun dalga boyunda herhangi bir değişiklik olmamıştır ve yeni bir pik oluşmamıştır yani adsorpsiyon fiziksel bir adsorpsiyondur denilebilir. FeHT ve FeHT-NM için $3460-3480\text{ cm}^{-1}$ (O-H), O-H grupları tabakalarda ve ayrıca iç tabaka bölgesindeki sudan kaynaklanmaktadır (Ferreira vd., 2006), $1400-1480\text{ cm}^{-1}$ CO_3^{-2} ve $550-880\text{ cm}^{-1}$ (Fe-O veya Mg-O) pikleri oluşmuştur. Fakat Şekil 3.6 incelendiğinde farklı dalga boyunda yeni bir pik elde edilmiştir bu yeni kimyasal bağın meydana geldiğini gösterir. NM için 3400 cm^{-1} (O-H), 1622 cm^{-1} (H-OH), 812 ve 582 cm^{-1} (Fe-O) pikleri oluşurken adsorpsiyon sonrası farklı olarak 1113 cm^{-1} 'de As-Fe-O piki oluşmuştur (Lim vd., 2009). Bu durumda adsorpsiyonunun kimyasal bir adsorpsiyon olduğu sonucuna varılabilir (Yılmaz ve Atalay, 2001).



Şekil 3.4. FeHT'nin IR Spektrumu (a) adsorpsiyon öncesi (b) adsorpsiyon sonrası

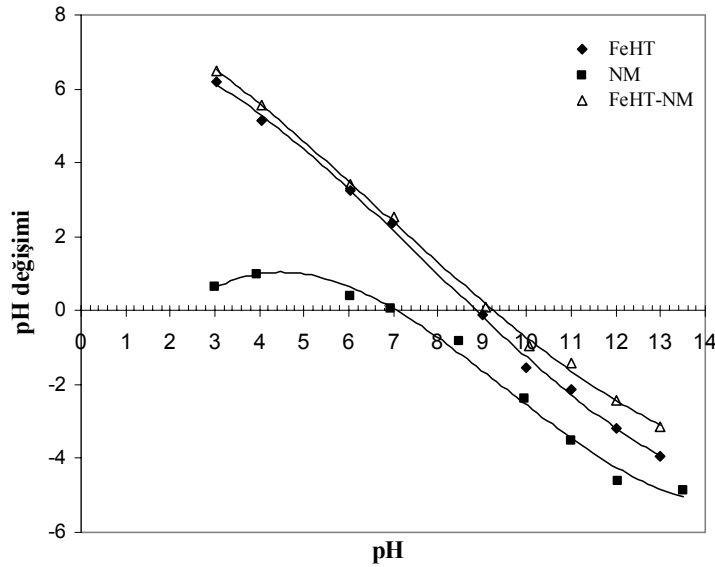


Şekil 3.5. FeHT-NM'in IR Spektrumu (a) adsorpsiyon öncesi (b) adsorpsiyon sonrası



Şekil 3.6. NM'in IR Spektrumu (a) adsorpsiyon öncesi (b) adsorpsiyon sonrası

Sıfır yük noktası tayini, deneysel araştırmalarda kullanılan materyallerin sahip oldukları yüzey yüklerinin arsenik iyonu giderimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. NM, FeHT ve FeHT-NM için sıfır yük noktası Şekil 3.7’de gösterilmektedir. NM için pH_{syn} (Sıfır yük noktası) değeri 7,1 olarak belirlenmiştir. Cong (2004), yaptığı çalışmada nanomanyetit’in sıfır yük noktasını 6,8 olarak belirlenmiştir. $pH < pH_{syn}$ ’de, NM yüzeyi pozitif ve $pH > pH_{syn}$ ’de negatif yüklüdür (Shahrivari, 2005). FeHT için pH_{syn} değeri 9 olarak ve FeHT-NM için pH_{syn} değeri 8,8 olarak belirlenmiştir. Sıfır yük noktaları literatürdeki çalışmalarla uyumludur. Das vd (2002) yaptıkları çalışmada FeHT için sıfır yük noktasını 8,9 olarak bulmuşlardır. Sıfır yük noktasının altındaki pH değerlerinde yüzey pozitif, üstündeki pH değerlerinde yüzey negatiftir (Kara, 1999).

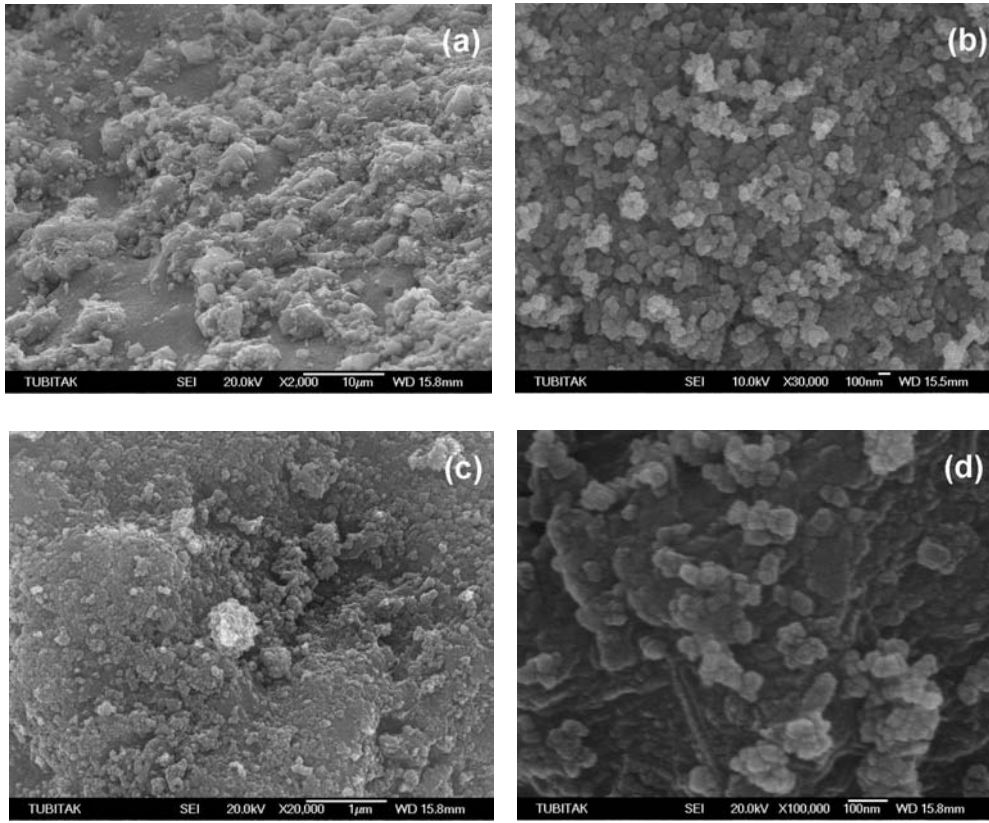


Şekil 3.7. Farklı pH değerlerinde NM, FeHT ve FeHT-NM'in pH_{syn} değerleri

Malzeme araştırmalarında en çok kullanılan alet elektron mikroskopudur. Bununda en büyük nedeni, numune hazırlama işleminin çok kolay oluşu ve hatta bazı durumlarda numune hazırlamanın gerekmeyişidir (Aydın, 2002).

Adsorbentlerin elektron mikroskopisi yardımıyla morfolojik özellikleri belirlenmiştir. FeHT, NM ve FeHT-NM için SEM incelemeleri Şekil 3.8’de gösterilmektedir. Manyetit çekirdekli FeHT’nin genel görüntüsü Şekil 3.8a’da gösterilmiştir. Koyu renkli nanomanyetit daha açık renkli FeHT yüzeyinde gözlemlenmiştir. Şekil 3.8b’de iki farklı dokudaki malzeme (kil yüzeyi ve demir oksit agregaları) daha detaylı olarak

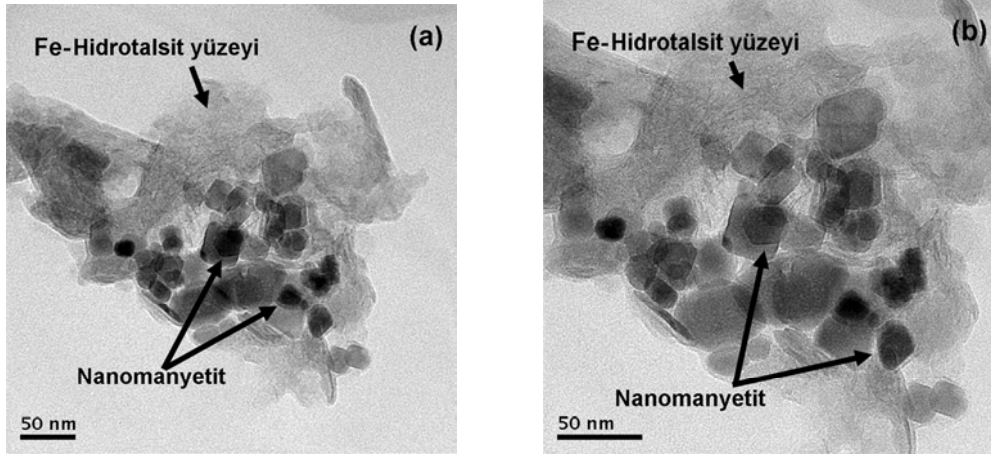
görülmektedir. Şekil (3.8c-d)'de orijinal demir oksit agregaları ve tabakalı yapısıyla FeHT görülmektedir. Yüksek bazık şartlar altında hazırlanan FeHT ve FeHT-NM numunesi genellikle büyük parça boyutlu agregalar oluşturur. Bu tip morfoloji hemen hemen hiç porozite göstermeyen ve çok düşük yüzey alanını gösterir (Pagano vd., 2003).



Şekil 3.8. (a) FeHT (b) NM (c-d) NM çekirdekli FeHT adsorbentlerine ait SEM görüntüleri

Tez çalışmasında çöktürme yöntemi ile manyetit çekirdekli adsorbent sentezlenerek sulardan arsenik uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. FeHT-NM sentezinin gerçekleşip gerçekleşmediğini görebilmek için yüksek büyütme gerektiğinden incelemeler TEM ile yapılmıştır. FeHT-NM için TEM incelemeleri Şekil 3.9'da gösterilmektedir. Sentez sırasında çekirdeklenme olayının olduğunu Şekil 3.9'da görmekteyiz. Kübik şekilli nanomanyetit taneleri Fe-hidrotalsit yüzeyinde dağılmış halde görülmektedir.

Manyetik partiküller sulu çözeltilerden kirleticilerin adsorplanmasında kullanılabilir ve adsorpsiyon sonrası basit manyetik ayırma prosesi ile ortamdan ayrılabilir (Oliveira vd., 2003; Yuan vd., 2009).



Şekil 3.9. (a) ve (b) FeHT-NM adsorbentine ait TEM görüntüleri

Adsorbentlerin kimyasal bileşimlerini belirlemek amacıyla alınan örneklerin X-ışınları Floresans (XRF) incelemeleri Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Adsorbentlerin kimyasal analizleri

Adsorbent / %	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Ateş kaybı
FeHT	2,5	25,2	0,1	1,6	0,1	0,1	10,3	0,1	0,1	14,8	41,9
NM	0,2	1,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,4	0,1	0,2	95,6	2,0
FeHT-NM	2,0	21,6	0,1	1,6	0,1	0,1	10,1	0,1	0,1	23,6	37,9

Tablo 3.1’e göre adsorbentlerin kimyasal analizleri incelendiğinde Al₂O₃, P₂O₅, K₂O, TiO₂ ve MnO değerlerinin çok az miktarlarda olduğu görülmektedir. Kimyasal bileşimlerinden dolayı FeHT ve FeHT-NM MgO ve Fe₂O₃, NM ise Fe₂O₃’den oluşmaktadır.

FeHT ve FeHT-NM numunelerinin Termal Gravimetri Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) analizleri Setaran cihazında yapılmıştır ve sonuçlar Şekil (3.10-3.11)’de verilmiştir.

DTA eğrileri malzemenin kristal yapıları ve kimyasal bileşimlerinin bir fonksiyonu olup, numunenin mineralojik özelliklerini yansıtmaktadır. DTA, bir numune üzerinde, ısıtma ile tüm enerji değişimini göstermektedir. Bu enerji değişimleri beş nedenden dolayı olabilir. Bunlar geçiş fazı, birincil bozunma fazı, çok bileşenli numunelerin katı durum

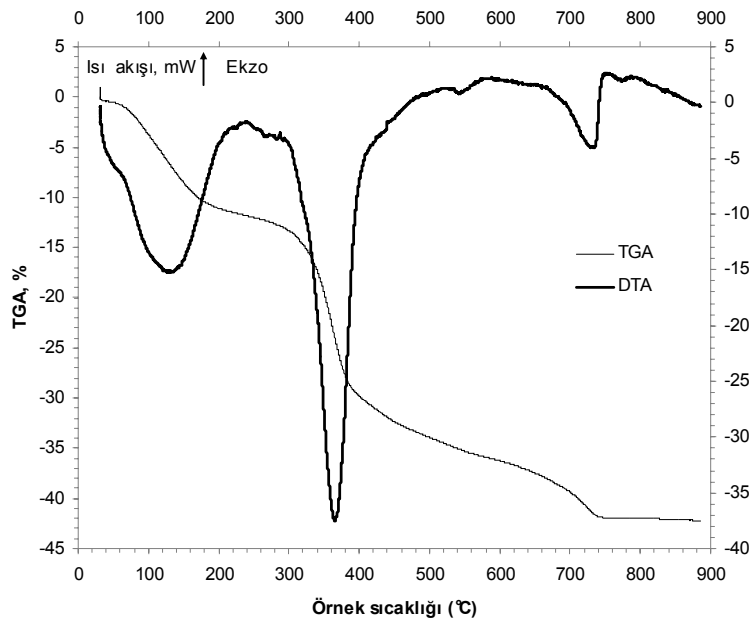
reaksiyonları ve aktif gazlarla reaksiyonları ve ikincil fazdır. TGA eğrileri, sıcaklıkla birlikte meydana gelen toplam bozunma ve oksidasyondan dolayı oluşan ağırlık kaybını açıklar (Kara, 1999).

FeHT numunesi TGA ve DTA ile 25-900°C aralığında karakterize edilmiştir. Şekil 3.10'daki sonuçlara göre, FeHT'nin termal bozunması üç adımdan oluşmuştur. Birinci adımda 25°C'den 178°C'ye %8 ağırlık kaybı, ikinci adımda 178°C'den 381°C'ye %25 ağırlık kaybı, üçüncü adımda ise 381°C'den 750°C'ye %11 ağırlık kaybı şeklindedir.

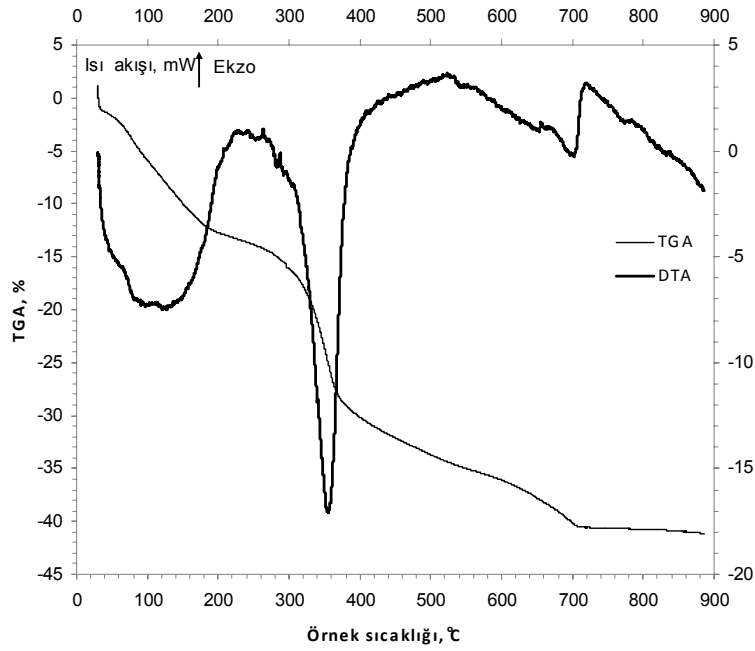
FeHT-NM numunesi TGA ve DTA ile 25-900°C aralığında karakterize edilmiştir. Şekil 3.11'deki sonuçlara göre, FeHT-NM'in termal bozunması üç adımdan oluşmuştur. Birinci adımda 25°C'den 185°C'ye %4 ağırlık kaybı, ikinci adımda 185°C'den 365°C'ye %7 ağırlık kaybı, üçüncü adımda ise 365°C'den 710°C'ye %19 ağırlık kaybı şeklindedir.

Birinci adımdaki ağırlık kaybı su kaybına aittir. Bu su numunenin nemidir. İkinci adımdaki ağırlık kaybı hidrotalsit'in yapısındaki suyun uzaklaşmasından dolayı olabilir. Üçüncü adımdaki kayıp ise hidrotalsitin yapısındaki anyon (CO_3^{2-}) kaybından dolayı olabilir (Choudhary vd., 2005).

Şekil 3.10'da gözlenen DTA pikleri için maksimum pik sıcaklıkları 133°C ve 368°C olarak görülmektedir. Şekil 3.11'de gözlenen DTA pikleri için maksimum pik sıcaklıkları 128°C ve 357°C olarak görülmektedir. DTA pikleri incelendiğinde tüm adımlardaki bozunma endotermiktir (Panda vd., 2008).



Şekil 3.10 FeHT numunesinin TGA ve DTA grafiği



Şekil 3.11 FeHT-NM numunesinin TGA ve DTA grafiği

Adsorbentlerin manyetik alınganlık testleri Bartington marka MS2B model cihazıyla yapılmıştır. Ölçümler düşük (0,46 kHz) ve yüksek (4,65 kHz) frekanslarda yapılmıştır. Manyetik alınganlık ölçümleri adsorbent seçiminde etkili olmuştur.

Tablo 3.2. Kullanılan adsorbentlerin manyetik alınganlık değerleri

Adsorbent adı	Manyetik Alınganlık			
	Hacimsel (10^{-5} SI)		Kütlesel (10^{-6} m ³ kg ⁻¹)	
	LF (düşük frekans)	HF (yüksek frekans)	LF (düşük frekans)	HF (yüksek frekans)
HT	2,2	6,7	0	0,1
FeHT	28,7	37,2	0,3	0,4
NM	41879	41303	499,4	492,5
FeHT-NM	5916,5	5796,6	59,1	57,9

Tablo 3.2 incelendiğinde NM'in ferromanyetik, HT (Hidrotalsit)'in zayıf paramanyetik, FeHT'nin paramanyetik olduğu, FeHT-NM'in ise kuvvetli paramanyetik olduğu görülmektedir (Hassoy, 2007). Tez kapsamında adsorpsiyon sonrası manyetik ayırma işlemi uygulanacağından nanomanyetit çekirdekli adsorbent (FeHT-NM) sentezlenerek sulardan arsenik uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kuvvetli bir manyetik alınganlığa sahip olduğundan NM çekirdek malzemesi olarak kullanılmıştır.

3.2. Gerçek Çözelti Karakterizasyonu

Bu çalışmada farklı yerlerden alınan su numunelerinin analizleri gerçekleştirilmiştir. Gerçek çözelti karakterizasyonu iyon kromatografisi (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) ve ICP-OES kullanılarak incelenmiştir.

Çözeltiden bor tayini, ICP-OES kullanılarak analiz edilmiştir. Arsenik analizi öncesi bor çözeltilerine herhangi bir ön indirgeme işlemi yapılmamıştır. Analiz edilecek B içeren çözeltilerden 5 mL alınarak analiz edilmiştir.

ICP-OES ile ağır metal konsantrasyonları saptanmıştır. 50, 100, 300, 500, 1000 $\mu g/L$ 'lik, Fe, Ba, Mg, K, Ca, As, B, Ag, Ti, Na, B, Mn, Cu, Ni, Cr, Co, Pb, Zn, Al elementlerini içeren standart çözeltiler hazırlanmıştır ve bu standartlarla cihazda kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Kalibrasyon doğrusu kullanılarak numunelerin analizi yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.3'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Su numunelerinin kimyasal analizi

Örnek no $\mu g/L$	Zn	Ba	Mn	Mg	Pb	K	Ca	Al	As	B
E1	22	33	393	2162	DLA	17459	DLA	701	4233	2114748
E2	10	22	5	12105	2	13462	DLA	572	32755	–
E3	13	27	2	11270	2	15914	205	549	44375	–
E4	11	216	1	6066	8	1183	966	102	613	3936
E5	8	75	11	6636	12	1845	1151	106	82	770
E6	5	50	2	12435	14	2927	857	134	138	3876
E7	34594	5411	55072	4147952	22822	139069	1083445	126361	454076	7926056
E8	6412	2807	5150	833474	28132	71009	1791225	19177	658148	2894776

Örnek no $\mu g/L$	Co	Ni	Cu	Ag	Fe	Ti	Na	Cr	Si
E1	38	73	21	DLA	73	11	8958	32	18036
E2	10	16	7	0	87	8	2074	16	3687
E3	7	16	7	0	58	6	2298	17	6764
E4	3	11	3	0	53	3	529	7	10798
E5	0	10	5	1	1001	3	1031	6	1231
E6	3	14	3	1	66	4	2427	12	13859
E7	2206	8359	5543	652	54381	1423	68155	3729	377261
E8	438	6601	2059	1086	8123	985	339055	4109	132265

DLA: Dedeksiyon limiti altı

Tez çalışmasında kullanılmak üzere farklı yerlerden farklı arsenik ve bor içerikli sularından numuneler alınmıştır. Tablo 3.3'de görüldüğü gibi bu çözeltiler yüksek bor (B) ve aynı zamanda önemli oranlarda arsenik (As) içermektedirler. Bu sebeple gerçek çözeltilerden arsenik uzaklaştırmada borun etkisi de ayrıca incelenmiştir. Borik asit tesisi atık suları (E7 ve E8) ve zenginleştirme tesisi atık suları (E1, E2 ve E3) çok yüksek konsantrasyonlarda As içerdiğinden çöktürme veya koagülasyon gibi yöntemlerle arseniğin uzaklaştırılması mümkündür. Tez çalışmasında sulardan arsenik uzaklaştırmak için adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Adsorpsiyon daha çok düşük konsantrasyonlar için kullanılan bir yöntem olduğundan E4 içme suyu gerçek çözelti olarak seçilmiştir.

Tablo 3.3'de görüldüğü gibi, E4 içme suyu Na konsantrasyonu 0,5 mg/L'dir. Sodyum varlığı üleksitten ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) dolayı olabilir. Üleksit Na-Ca borattır ve yeraltı sularında Na içeriğinin artmasına sebep olur (Gemici vd., 2008). Ca (0,96 mg/L) kaynağı kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_8\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), kalsit (CaCO_3) ve aragonit ($\text{Ca},\text{Sr},\text{Pb},\text{Zn})\text{CO}_3$ 'tir. Mg konsantrasyonu 6,06 mg/L olarak belirlenmiştir ve Mg hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)'te bulunur. Si 10,8 mg/L'dir ve silisin howlit [$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9 \cdot (\text{OH})_5$]’ten gelebileceği düşünülebilir. Al içeriği 0,1 mg/L olarak bulunmuştur. Alüminyum’un suda bulunması gereken maksimum sınır değeri 0,2 mg/L'dir (EPA 816, 2002). Bu değer göz önüne alındığında Al miktarının az miktarda olmadığı görülmektedir. Bir diğer element olarak Fe 53 $\mu\text{g/L}$ olarak görülmektedir. Fe içme suyu standardı ise 200 $\mu\text{g/L}$ 'dir (EPA 816, 2002). E4 içme suyu Bor içeriği 3,9 mg/L, As içeriği ise 0,6 mg/L olarak belirlenmiştir ve bu değer WHO (1993) içme suyu standartlarını ($\text{WHO} < 10 \mu\text{g/L}$) aşmaktadır. Ayrıca Çevre Bakanlığının yaptırmış olduğu analizdeki raporlarda (26/06/2004 tarihinde) su numunelerinin alındığı noktalarda arsenik konsantrasyonu WHO ve TS-266 standartlarının çok üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu analizlerde E4 içme suyu arsenik içeriği 0,6 mg/L olarak tespit edilmiştir (Güngörmüş ve Şen, 2006).

Ayrıca E4 içme suyu karakterizasyonu iyon kromatografisi (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{-3} , SO_4^{-2}) ile yapılmıştır ve sonuçlar Tablo 3.4'de gösterilmiştir.

Tablo 3.4. E4 içme suyu kimyasal analizi

Numune adı / mg/L	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{-3}	SO_4^{-2}
E4 içme suyu	0,7	6,85	0,05	0,3	7,9	0,1	7,2

Tablo 3.4’de görüldüğü gibi F^- , NO_2^- , Br^- ve PO_4^{3-} <1 mg/L olduğu görülmektedir. Cl^- , NO_3^- SO_4^{2-} ise 6,5-8 mg/L aralığında bulunmaktadır.

Adsorpsiyon işlemlerinde çözeltilerde Cl^- ve NO_3^- bulunması arsenik uzaklaştırmasında etkili değildir (EPA 815, 2000 ve Guo vd., 2007). Çözeltide SO_4^{2-} bulunması ise pH 9-11 arasında arsenat uzaklaştırmasını etkilemezken pH <7 ’de arsenit uzaklaştırmasını azaltmaktadır (Wickramasinghe vd., 2004). Tez kapsamında yapılan deneylerde başlangıç pH değerleri 9 olarak alındığından çözeltide SO_4^{2-} bulunması adsorpsiyonu etkilememektedir. Çözeltide PO_4^{3-} bulunması arsenik adsorpsiyonunu çok az etkilemektedir (Guo vd., 2007). Fakat Tablo 3.4’de görüldüğü gibi çözeltide çok az miktarda bulunduğundan adsorpsiyonu etkilememektedir

Adsorpsiyon sonrası elde edilen FeHT ve FeHT-NM çözeltilerinin CO_3^{2-} analizi MTA tarafından volümetrik metotla yapılmıştır. Başlangıçtaki As(V) çözeltisinin CO_3^{2-} içeriği <1 mg/L iken adsorpsiyon sonrası FeHT çözeltisinde 72 mg/L ve FeHT-NM çözeltisinde ise 33 mg/L olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon sonrası çözeltide CO_3^{2-} iyonlarının artması adsorpsiyon esnasında FeHT iç tabakasındaki CO_3^{2-} anyonların arsenikle yerdeğiştirmesi ve suya geçmesiyle açıklanabilir.

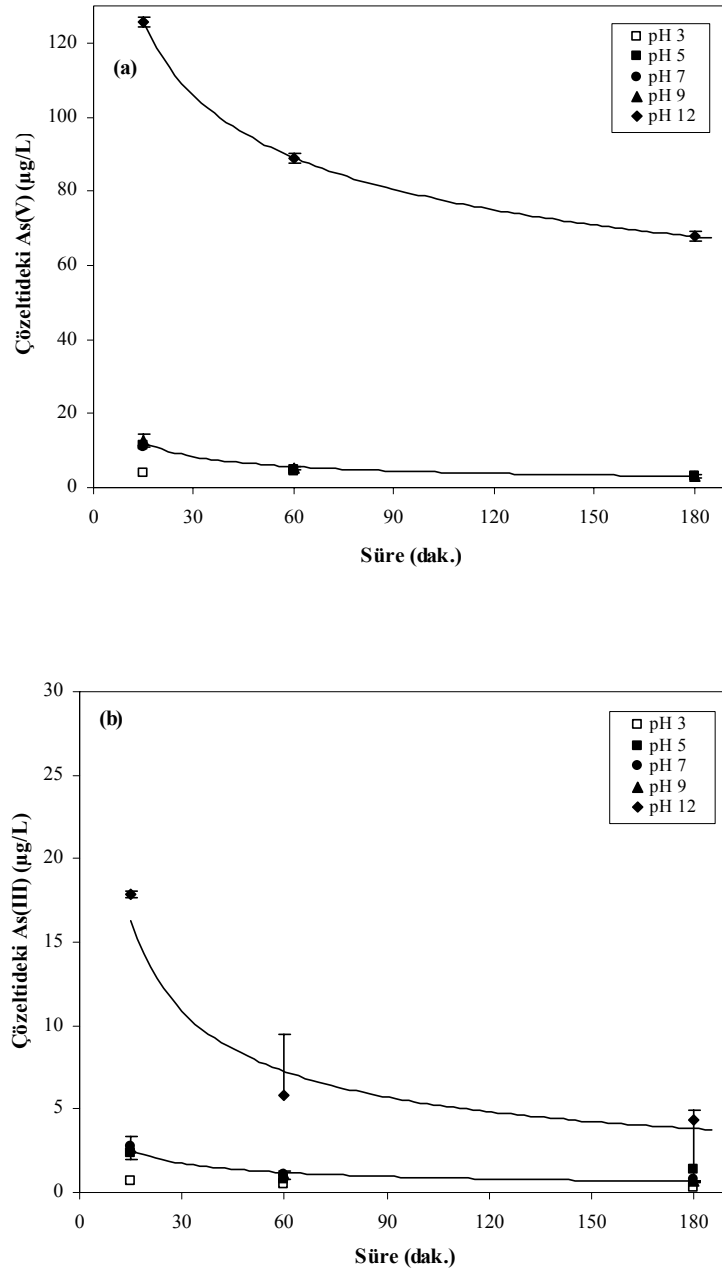
3.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri arsenik içeren çözeltilere FeHT, NM ve FeHT-NM adsorbentlerinin ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu adsorbentlerin, arsenik yüzeyleri ile etkileşimleri incelenmiş ve buna bağlı olarak arseniğin adsorptif davranışının mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Özellikle FeHT ve NM ile deneyler kapsamlı yapılmış elde edilen optimum şartlar diğer adsorbente uygulanmıştır. Adsorbentler üzerine As(V) ve As(III)’ün adsorpsiyon mekanizması incelenmiştir. Adsorpsiyon hızları ve izotermeler kesikli testler ile incelenmiştir. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller değerlendirilmiştir. Freundlich ve Langmuir izotermeleri, adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Ayrıca borun arsenik uzaklaştırmada etkisi incelenmiştir. E4 nolu içme suyu örneğinden arsenik uzaklaştırma çalışmaları FeHT, NM ve FeHT-NM ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. pH Etkisi

Bir katı ile bir çözeltinin teması sonucu, çözeltideki çözünmüş iyonun adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametre ortam pH'sıdır. Ortam pH'sı çözelti kompozisyonu ve katının fizikokimyasal özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir. Bu nedenle pH'ya bağlı olarak giderme etkinliğinin değişimini açıklayabilmek için öncelikle çözelti matriksinin ve katının yüzey özelliklerinin pH ile değişiminin nasıl olduğuna değinmek gerekir.

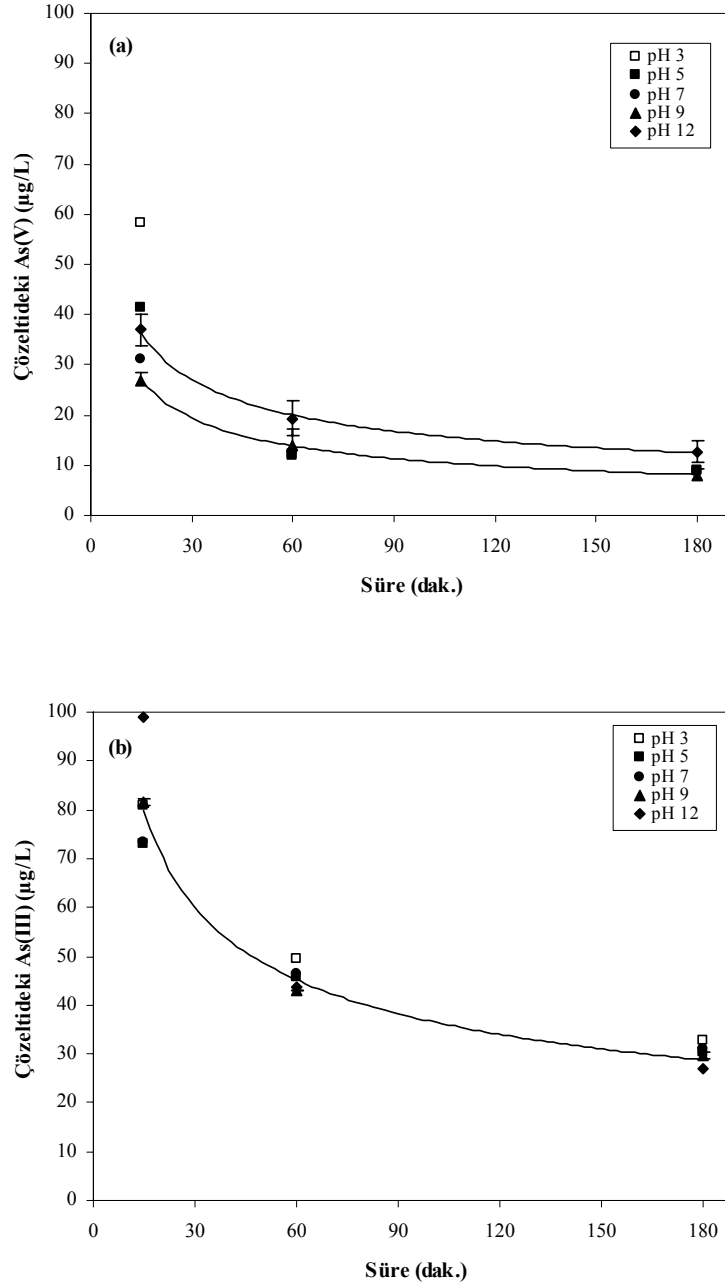
Şekil 3.12'de NM yüzeyinde arsenat (As(V)) ve arsenit (As(III)) adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi görülmektedir. pH testlerinde pH 3-12 arasında seçilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde NM ile As(V) ve As(III) adsorpsiyon miktarının başlangıç pH değeriyle çok az etkili olduğu görülmüştür. Ancak pH 12 değerinde çözeltideki As(V) ve As(III) miktarları artmıştır. Mayo vd. (2007), 20 nm ve 300 nm ölçekli manyetitin As(V) adsorpsiyonunun pH artmasıyla azaldığını bulmuşlardır. As(V)'in pH bağımlı fakat As(III)'ün pH bağımlı olmadığını gözlemlemişlerdir. Genelde As(V) adsorpsiyonu pH'ya bağımlı iken As(III) adsorpsiyonu daha az bağımlıdır (Manna ve Ghosh, 2007). Örneğin başlangıç As(V) ve As(III) konsantrasyonu 300 µg/L olduğu durumda, pH 3'te As(V) konsantrasyonu 2,9 µg/L iken pH 12'de 67,8 µg/L, As(III) konsantrasyonu 0,3 µg/L iken pH 12'de 4,3 µg/L olduğu görülmektedir. pH artmasıyla adsorbent yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğu azalır ve As(V) adsorpsiyonu elektrostatik çekim kuvvetinin azalmasından dolayı azalır (Manna ve Ghosh, 2007). NM için pH_{syn} değeri 7,1 olarak belirlenmiştir. Bu yüzden $pH < pH_{syn}$ 'de, NM yüzeyi pozitif yüklüdür ve $pH > pH_{syn}$ 'de negatif yüklüdür (Shahrivari, 2005). NM yüzeyine As(V) adsorpsiyonu pH 3-9 arasında pH'dan bağımsızdır. $pH > 9$ olduğu durumlarda, pozitif yüklü bölgeler azalırken negatif arsenik türlerinin miktarı artar. $pH > 9$ olduğu zaman demir içeren adsorbentlerin arsenik uzaklaştırması pH artması ile azalacaktır (Vasireddy, 2005). Şekil 3.12'de görüldüğü gibi, NM yüzeyine arsenat adsorpsiyonu $pH \leq 9$ olduğu durumda maksimumdur.



Şekil 3.12. NM ile (a) As(V) ve (b) As(III) uzaklaştırılması üzerine pH etkisi (T: 25°C, C₀: 300 µg/L, D: 5g/L)

Dixit ve Hering (2003), demir oksit minerallerinin As(III) ve As(V) üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Onlar HFO (Hidrus Ferrik Oksit) ve götit ile arsenatın adsorpsiyonunun pH 4'den pH 10'a artmasıyla azaldığını bulmuşlardır. pH 4 için arsenat adsorpsiyonu her iki demir oksit için %100 iken pH 10'da HFO için %30 ve götit için %40'dır. Arsenit için ise HFO ile adsorpsiyonun pH ile azaldığı fakat götit ve manyetit ile değişmediğini bulmuşlardır.

FeHT ile As(III) ve As(V) adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi Şekil 3.13'de görülmektedir.



Şekil 3.13. FeHT ile (a) As(V) ve (b) As(III) uzaklaştırılması üzerine pH etkisi (T: 25°C, C₀: 300 µg/L, D: 10 g/L)

Sonuçlar incelendiğinde FeHT ile As(V) ve As(III) adsorpsiyon miktarının başlangıç pH'dan bağımsız olduğu görülmektedir. 300 µg/L başlangıç arsenat dozajında pH 3'den 12'ye arttığında As(V) konsantrasyonu 9 µg/L'den 12,6 µg/L'ye artmaktadır. Farklı pH

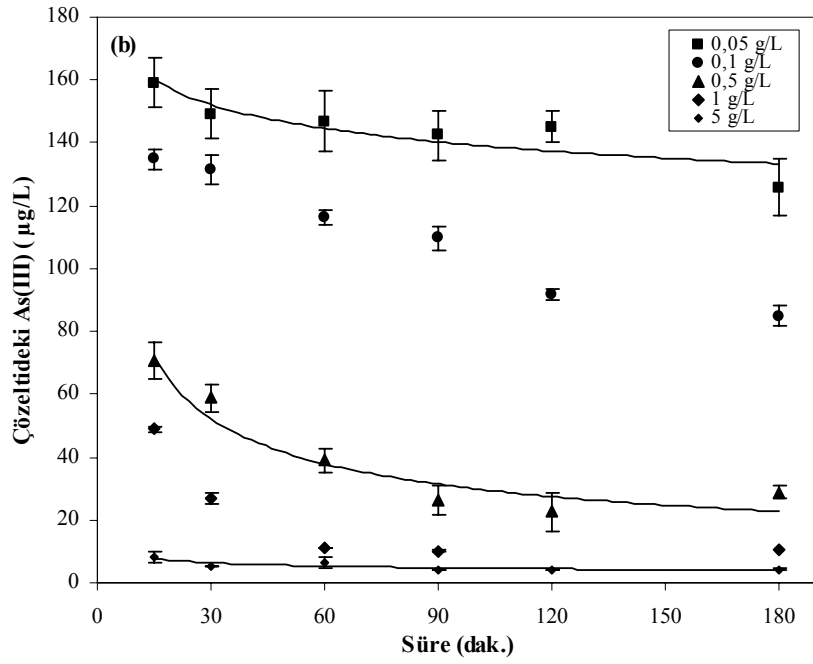
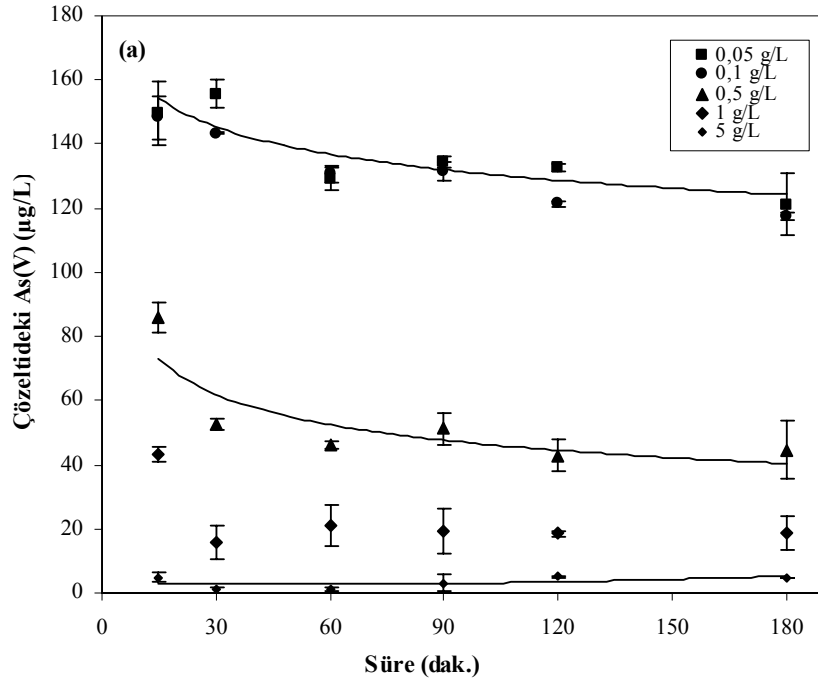
değerlerinde suya FeHT ilavesi tampon etkisi oluşturmaktadır. Bu tampon etkisi FeHT'nin amfoterik doğasıyla açıklanabilir. Düşük pH ortamında, FeHT varlığında çözeltinin pH'ı artarken yüksek pH ortamında, FeHT'nin çözünmesi çözelti pH'mın azalmasına neden olmaktadır (Zhang vd., 2004). Bu sonuçlardan maksimum adsorpsiyonun yaklaşık pH 9 değerinde olduğu gözlemlenmiştir.

3.3.2. Adsorbent Dozaj Etkisi

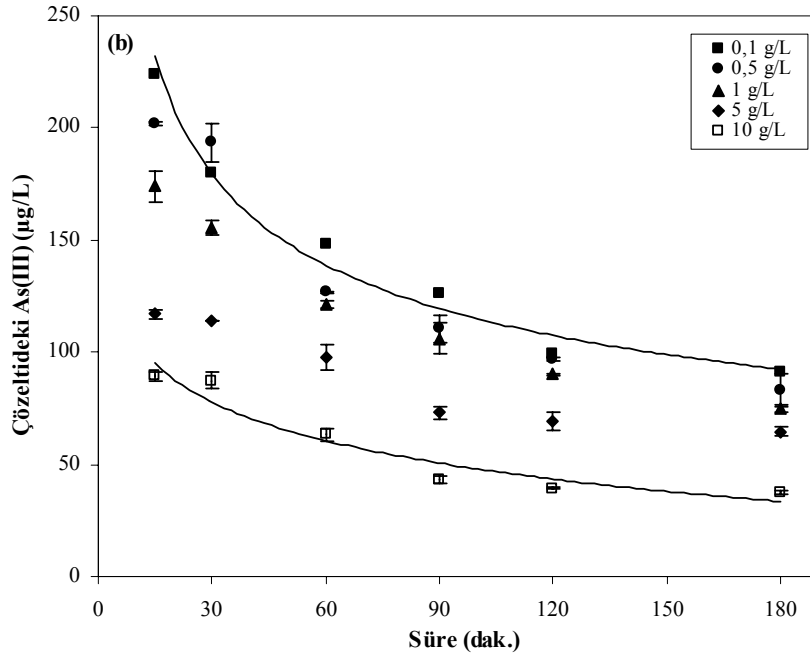
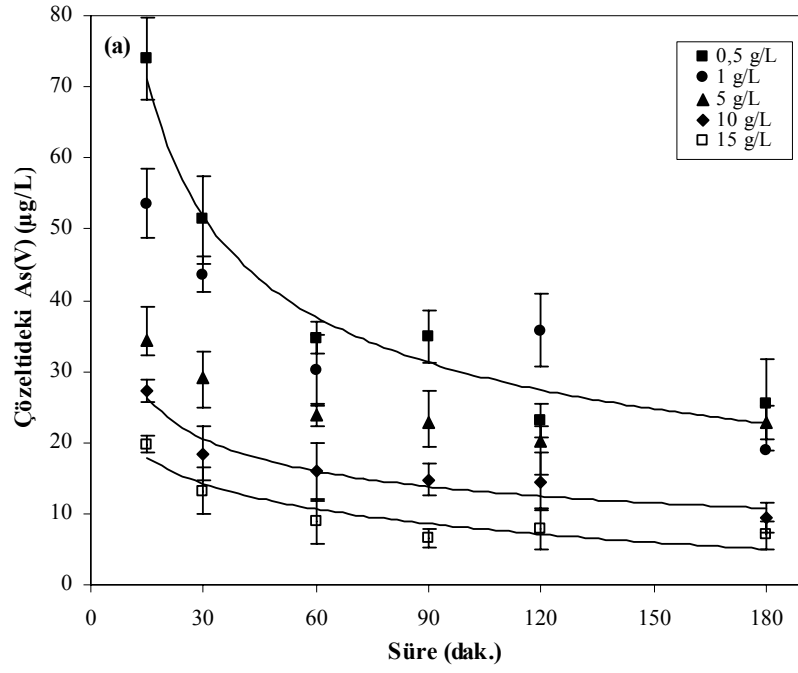
NM ve FeHT ile yapılan dozaj çalışmalarında, dozaj artmasıyla çözeltideki arsenik konsantrasyonu azalmıştır. Fakat belli bir dozaj değerinden sonra değişme olmamıştır. Adsorbent dozajı ile yapılan çalışmalarda genelde adsorbent dozajı arttıkça yükleme kapasitesi artmakta ve daha sonra değişme olmamaktadır (Yang vd., 2005).

NM örnekleriyle As(V) ve As(III) uzaklaştırılmasında dozajın etkisi, pH 9'da (5-1-0,5-0,1-0,05) g/L adsorbent dozajında, 100 mL erleninde 50 mL 300 µg/L konsantrasyonunda, 180 dakika süreyle çalkalanarak incelenmiştir. Şekil 3.14'e göre adsorbent dozajı arttıkça As(V) ve As(III) konsantrasyonu azalmaktadır. NM ile 300 µg/L olan başlangıç arsenat ve arsenit konsantrasyonu sırasıyla 4,7 ve 4,3 µg/L'ye düşürülmüştür. NM için optimum adsorbent dozajı 5 g/L olarak seçilmiştir.

FeHT örnekleriyle dozaj çalışmalarında ise dozaj arttıkça arsenik uzaklaştırılmasında arttığı Şekil 3.15'de görülmektedir. FeHT için optimum adsorbent dozajı 10 g/L olarak seçilmiştir. Fakat FeHT için As(III) uzaklaştırmada bu dozaj yeterli olmamaktadır (WHO Arsenik standardı <10 µg/L). Sonraki çalışmalarda dozaj artırılabilir.



Şekil 3.14. NM ile (a) As(V) ve (b) As(III) uzaklaştırılması üzerine adsorbent dozajı etkisi (T:25°C, C₀:300 µg/L, pH 9)



Şekil 3.15. FeHT ile (a) As(V) ve (b) As(III) uzaklaştırılması üzerine adsorbent dozajı etkisi (T:25°C, C₀:300 µg/L, pH 9)

Sulardan arsenik uzaklaştırmada araştırmacılar ÇTH ve NM ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Gilman (2006) yaptığı bir çalışmada, 60 dakikada 1 g/L Al-CO₃-HT ile başlangıç konsantrasyonu 432 µg/L olan As(III) çözeltisinden %53,2 verimle arsenit

uzaklaştırmayı başarmıştır. Aynı şartlarda adsorbent olarak Al-Cl-HT kullandıklarında %52,3 verimle As(III) uzaklaştırabilmiştir.

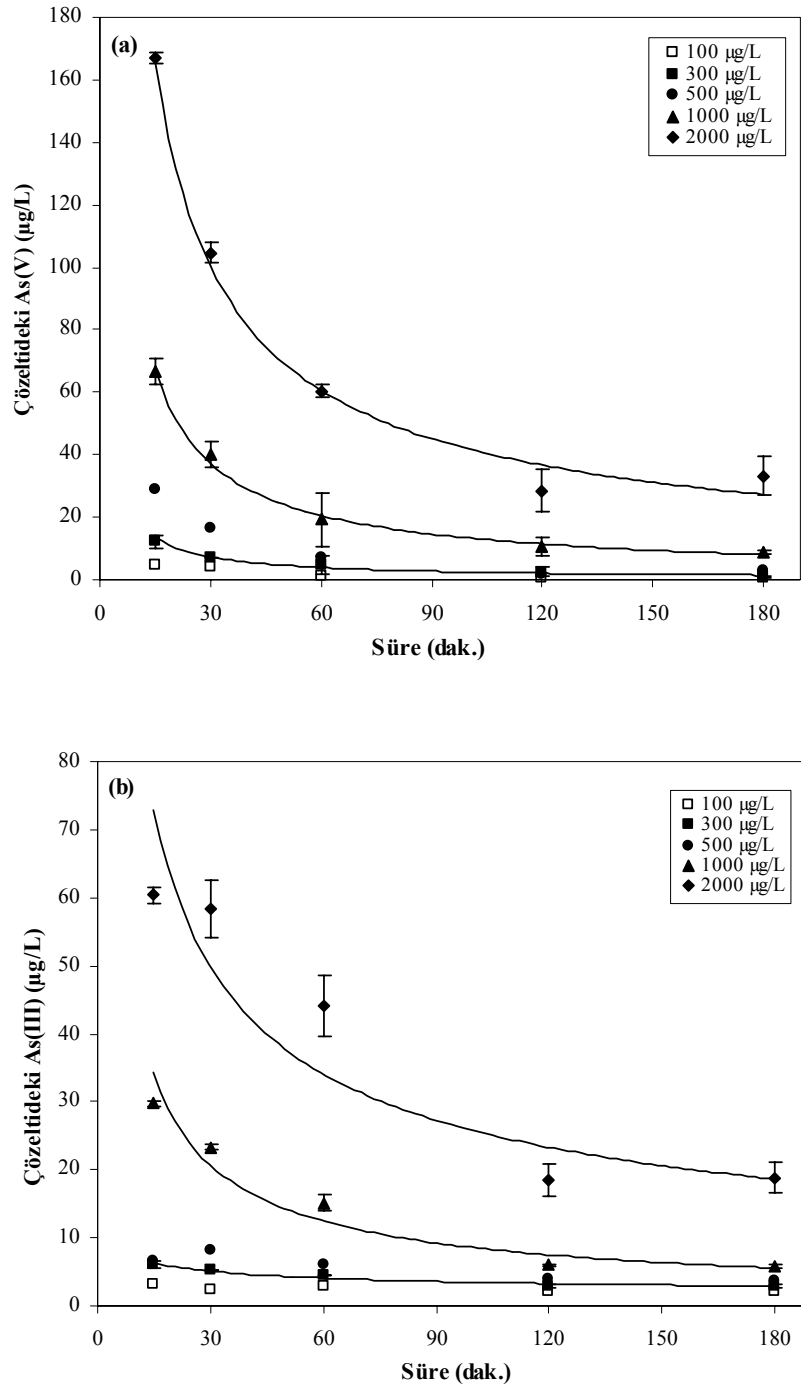
Tez çalışmasında ise 60 dakikada 1 g/L Fe-CO₃-HT ile başlangıç konsantrasyonu 300 µg/L olan As(III) çözeltisinden %59,7 verimle arsenit uzaklaştırılmıştır. 180 dakikada ise 10 g/L Fe-CO₃-HT ile başlangıç konsantrasyonu 300 µg/L olan As(III) çözeltisinden %90,1 verimle arsenit uzaklaştırılmıştır.

3.3.3. Başlangıç As Konsantrasyonunun Etkisi

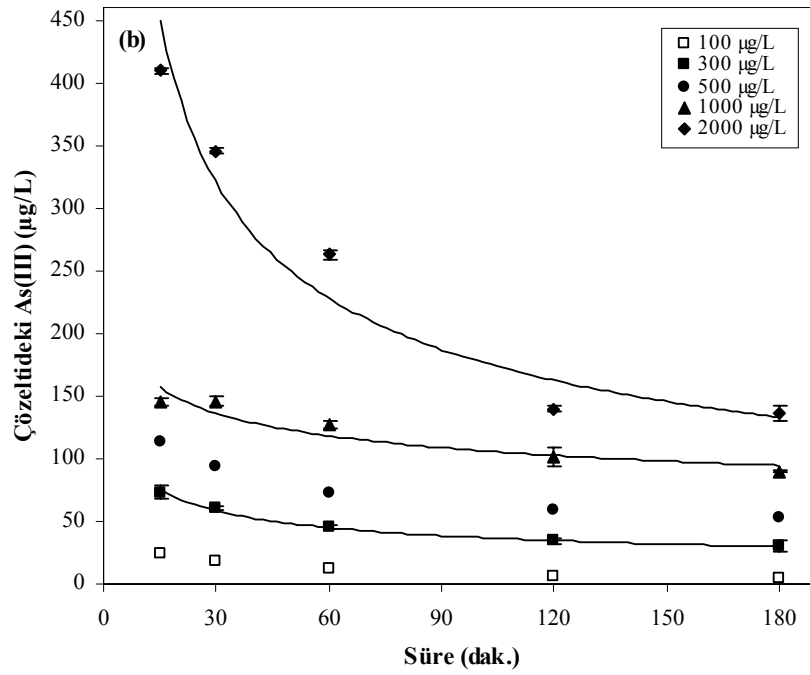
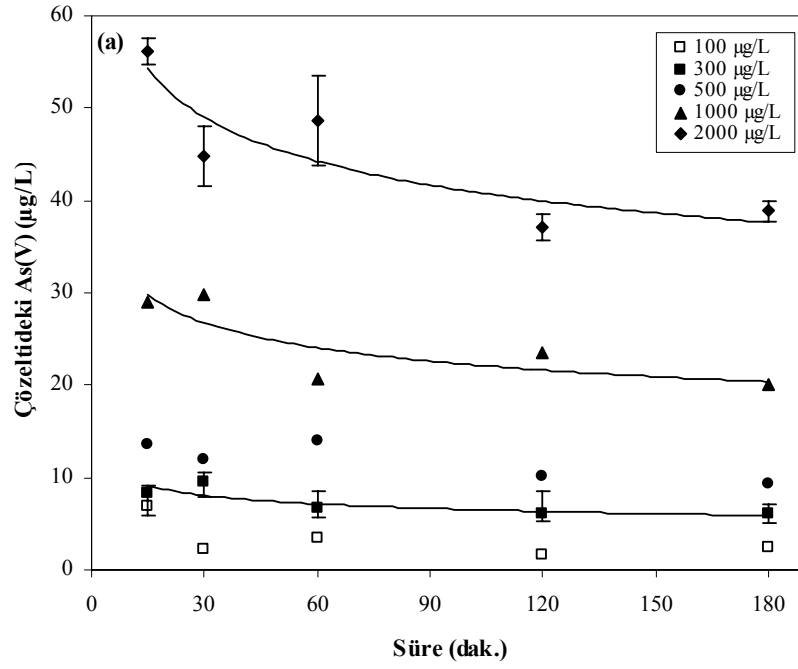
Maksimum adsorpsiyon denge zamanını bulmak için farklı başlangıç konsantrasyonlardaki arseniğin FeHT, NM ve FeHT-NM üzerindeki adsorpsiyonu, adsorpsiyon süresinin bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Farklı arsenik konsantrasyonlarındaki arsenik uzaklaştırma etkinliği, 100-2000 µg/L arasındaki metal konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil (3.16-3.18)'de görülmektedir.

Şekil 3.16 ve 3.17'ye göre NM ve FeHT ile 180 dakikada 100, 300 ve 500 µg/L başlangıç konsantrasyonlarında çözeltilde kalan As(V) konsantrasyonu değişmezken FeHT ile As(III) konsantrasyonu WHO tarafından belirlenen sınır değerinin altına indirilememiştir. Buradan FeHT adsorbenti için As(V) uzaklaştırmasının daha etkin olduğu görülmektedir.

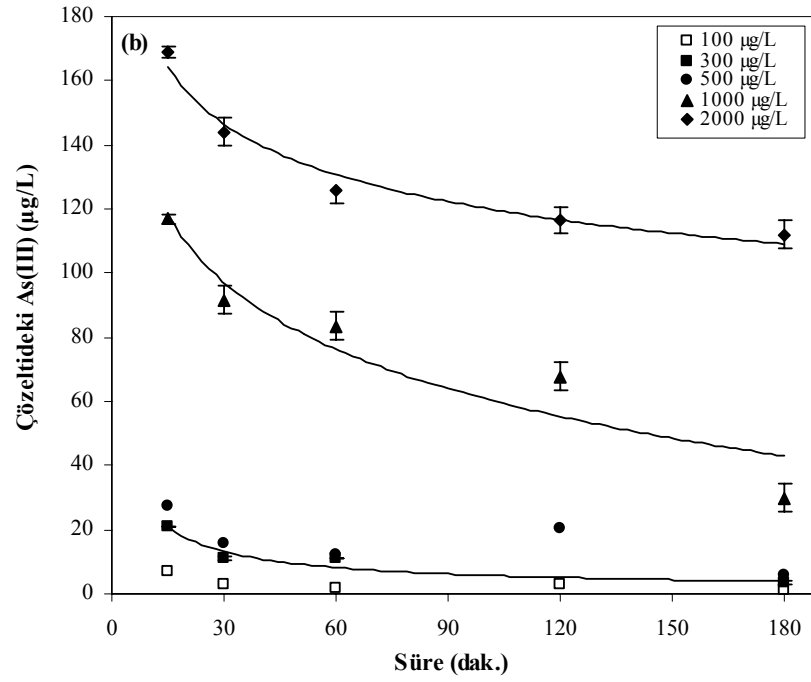
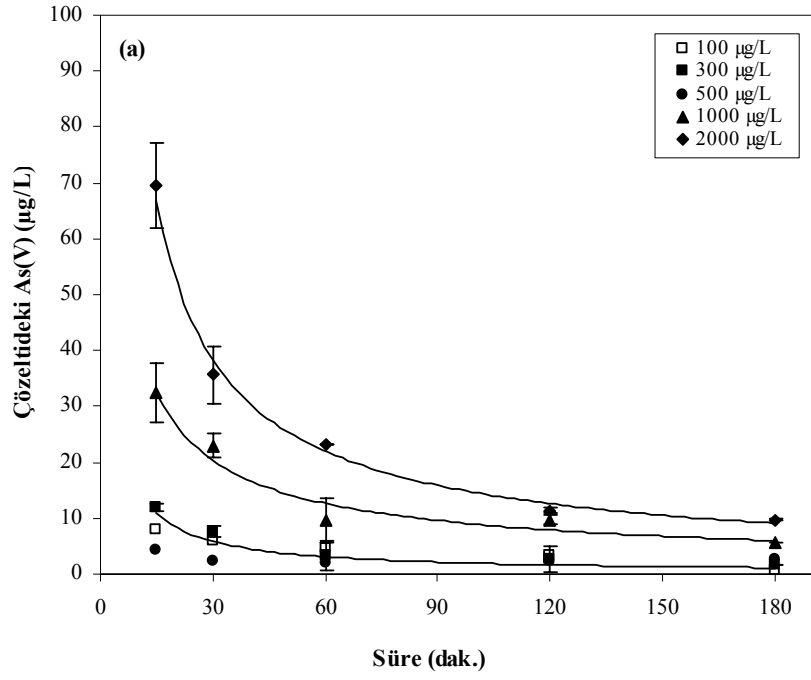
Şekil 3.18'e göre FeHT-NM ile 180 dak. sonunda 100, 300 ve 500 µg/L başlangıç konsantrasyonlarında As(V) miktarı 10 µg/L altına indirilirken As(III) miktarı ise sadece 100, 300 ve 500 µg/L için sınır değerinin altına indirilebilmiştir.



Şekil 3.16. pH 9, D: 5 g/L, 25°C’de NM üzerine (a) As(V) ve (b) As(III) adsorpsiyonu (100-2000 µg/L başlangıç arsenik konsantrasyonu)



Şekil 3.17. pH 9, D: 10 g/L, 25°C'de FeHT üzerine (a) As(V) ve (b) As(III) adsorpsiyonu (100-2000 µg/L başlangıç arsenik konsantrasyonu)



Şekil 3.18. pH 9, D: 10 g/L, 25°C'de FeHT-NM üzerine (a) As(V) ve (b) As(III) adsorpsiyonu (100-2000 µg/L başlangıç arsenik konsantrasyonu)

3.3.4. Denge Adsorpsiyon İzotermi

Denge çalışmalarının yapılması, adsorbentın kapasitesini belirlemede ve özellikle adsorbentın yüzey özelliklerinin açıklanmasında önem taşıyan adsorpsiyon izotermi sabitlerinin tayini için gereklidir. Freundlich ve Langmuir izotermi, adsorbentların maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için kullanılmıştır (Martinson, 2008). ÇTH ve demir oksitlerin oksianyon adsorpsiyonu için en yaygın kullanılan izotermi Langmuir>Freundlich şeklinde sıralanabilir (Goh vd., 2008).

Deneyel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleriyle değerlendirilip, Eşitlik (3.1-3.2)'den yararlanılarak Langmuir ve Freundlich sabitleri belirlenmiş ve hangi modelin deneyel verilerle daha iyi uyum sağladığı araştırılmıştır.

$$\text{Langmuir formunun lineer formu;} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \times Q} + \frac{1}{Q} C_e \quad (3.1)$$

$$\text{Freundlich formunun lineer formu;} \quad \ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.2)$$

- b : Langmuir izoterminin sabiti
- C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)
- Q : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($\mu\text{g/g}$)
- q_e : Denge halindeki çözeltide adsorbent miktarı ($\mu\text{g/g}$)

Yaygın olarak adsorpsiyon izotermi olarak bilinen denge verileri, adsorpsiyon sistemlerinin kurulması için temel gereçlerdir. Şekil (3.19-3.21), farklı adsorbentler üzerine arsenat ve arsenit'in deneyel denge verilerini göstermektedir.

Ek Tablo 6.1 incelendiğinde üç adsorbent için denge konsantrasyonu (C_e , $\mu\text{g/L}$) ve birim adsorbent tarafından tutulan As(V) miktarı (q_e , $\mu\text{g/g}$) görülmektedir. Örneğin 180 dakika denge süresi sonunda NM adsorbentinde 300 $\mu\text{g/L}$ başlangıç As(V) konsantrasyonu için C_e değeri 1 $\mu\text{g/L}$ iken q_e değeri 35,9 $\mu\text{g/g}$ olarak belirlenmiştir. FeHT adsorbenti için ise yine 300 $\mu\text{g/L}$ başlangıç As(V) konsantrasyonunda C_e değeri 6 $\mu\text{g/L}$ iken q_e değeri 35,6 $\mu\text{g/g}$ olarak belirlenmiştir. Son adsorbent olan FeHT-NM adsorbentinin 180 dakika sonunda C_e değeri 1,6 $\mu\text{g/L}$ ve q_e değeri 36 $\mu\text{g/g}$ 'dir.

180 dakikalık denge süresi sonunda en yüksek q_e (adsorbe edilen As(V), $\mu\text{g/g}$) değerine (209 $\mu\text{g/g}$) As(V) başlangıç konsantrasyonu 2100 $\mu\text{g/L}$ olduğunda FeHT-NM adsorbenti

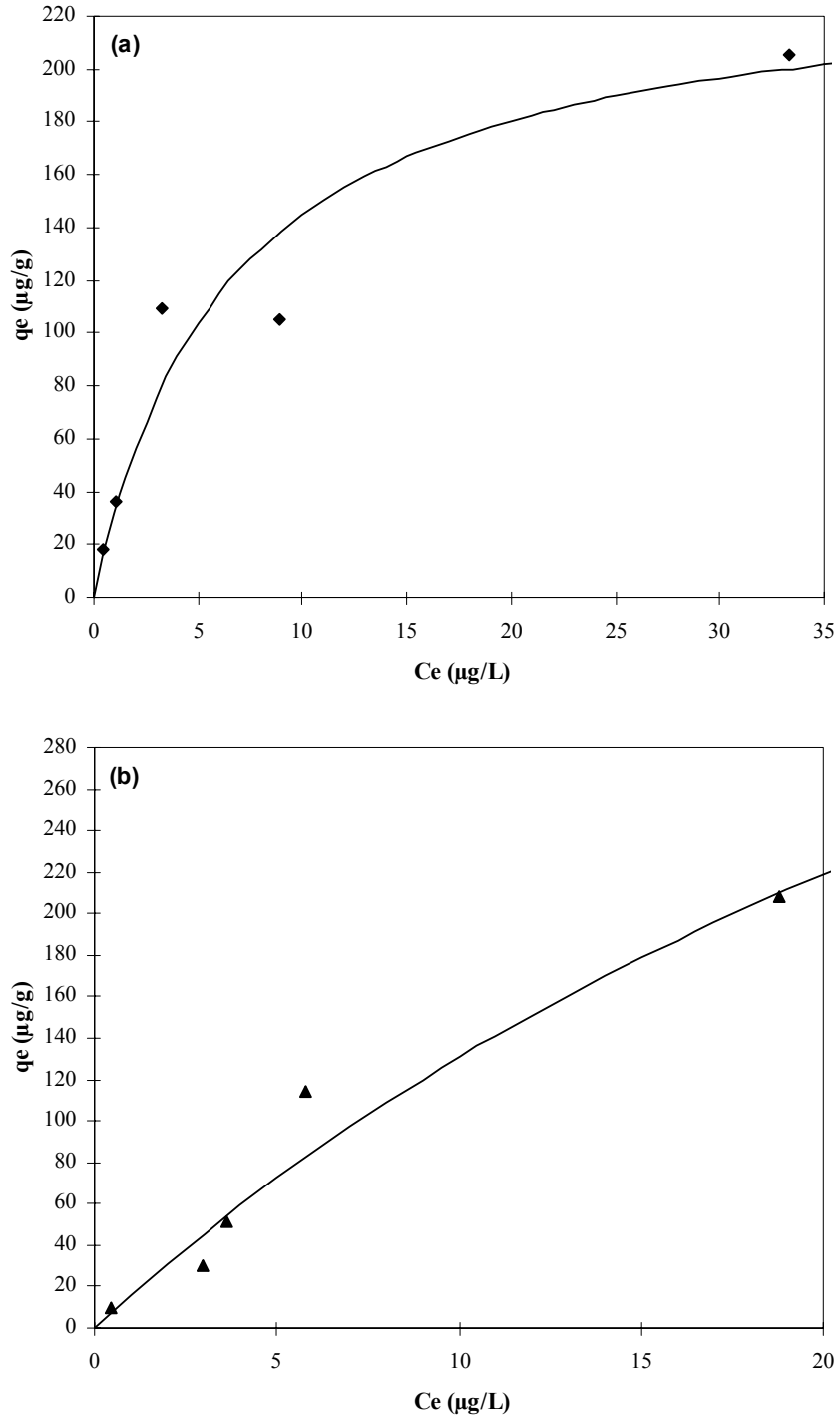
kullanıldığında, en düşük q_e değerine (13,6 $\mu\text{g/g}$) ise As(V) başlangıç konsantrasyonu 139 $\mu\text{g/L}$ olduğunda FeHT kullanıldığında ulaşılmıştır. 180 dakikalık denge süresi sonunda en yüksek q_e (adsorbe edilen As(III), $\mu\text{g/g}$) değerine (208,5 $\mu\text{g/g}$) As(III) başlangıç konsantrasyonu 2110 $\mu\text{g/L}$ olduğunda NM adsorbenti kullanıldığında, en düşük q_e değerine (9,4 $\mu\text{g/g}$) ise As(III) başlangıç konsantrasyonu 99 $\mu\text{g/L}$ olduğunda FeHT kullanıldığında ulaşılmıştır.

Şekil 3.19’da görüldüğü gibi izotermeler pozitif ve C_e eksenine göre içbükey (konkav) şeklinde olan izotermelerdir. Bu izotermde bir adsorplanan maddenin denge katı faz konsantrasyonu, düşük denge konsantrasyonundan yüksek denge konsantrasyonuna keskin bir şekilde artar. Ve C_e eksenine göre konkav bir eğri elde edilir. Buda katının doyduğunun ifadesidir. Ayrıca bu tip izoterm L tipi izoterm grubuna girer. L tipi izotermeler Langmuir için kullanılır (Hinz, 2001).

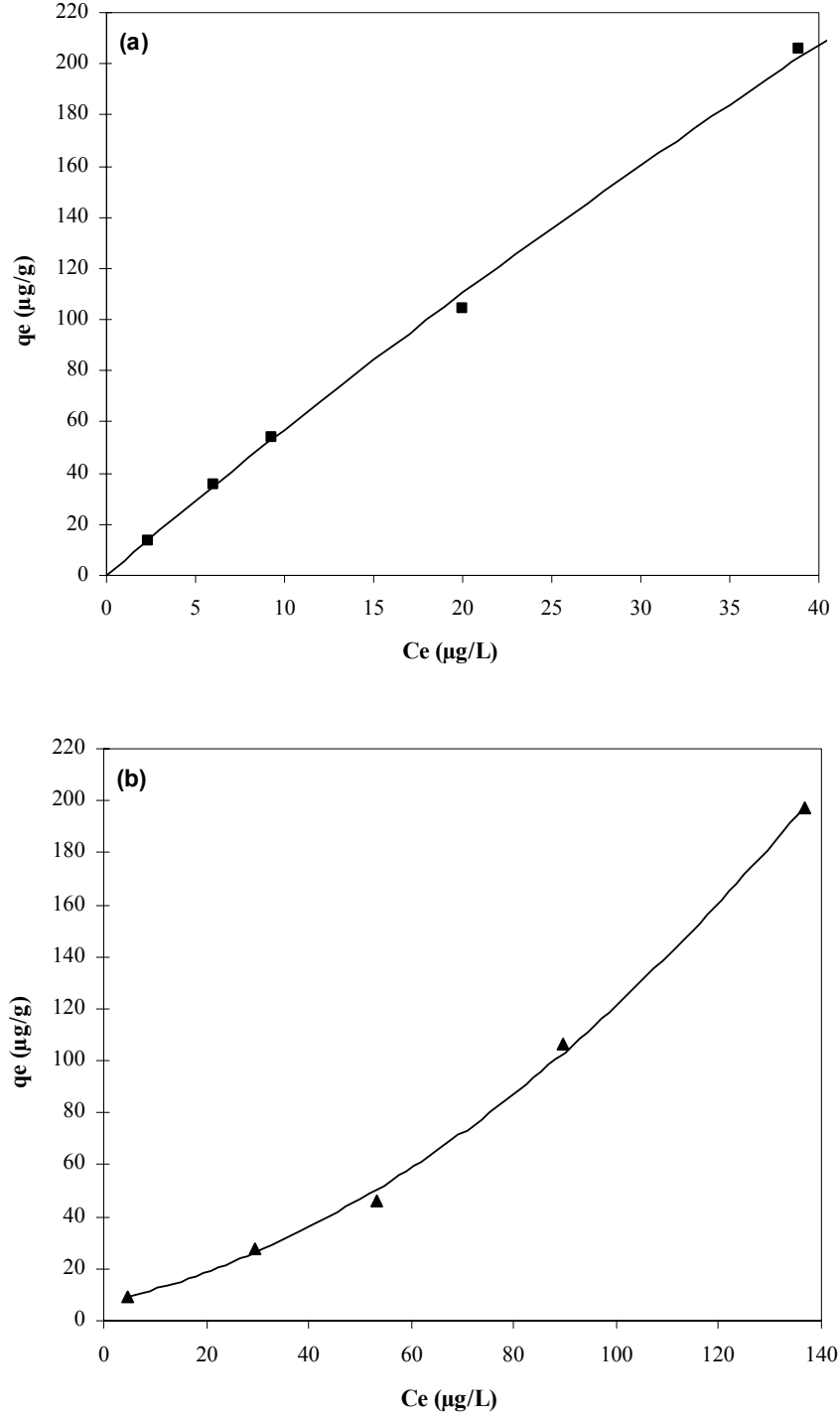
Şekil 3.20a’da görüldüğü gibi As(V) için çizilen izoterm doğrusal izotermidir. Az rastlanan bir izoterm tipidir. Konsantrasyon artışıyla adsorpsiyon miktarı artar (Hinz, 2001).

Şekil 3.20b’de görüldüğü gibi As(III) için çizilen izoterm Tip 3 izotermine uymaktadır ve C_e eksenine konvektir (Şekil 1.15). Az rastlanan bir izoterm tipidir. Adsorplama gücü düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermeleri bu tipe uymaktadır (Hinz, 2001).

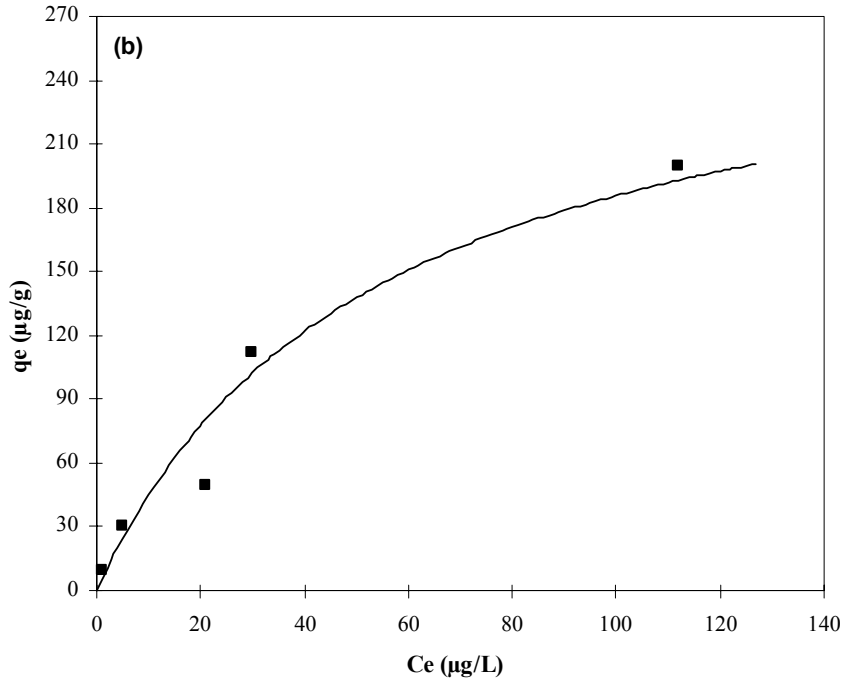
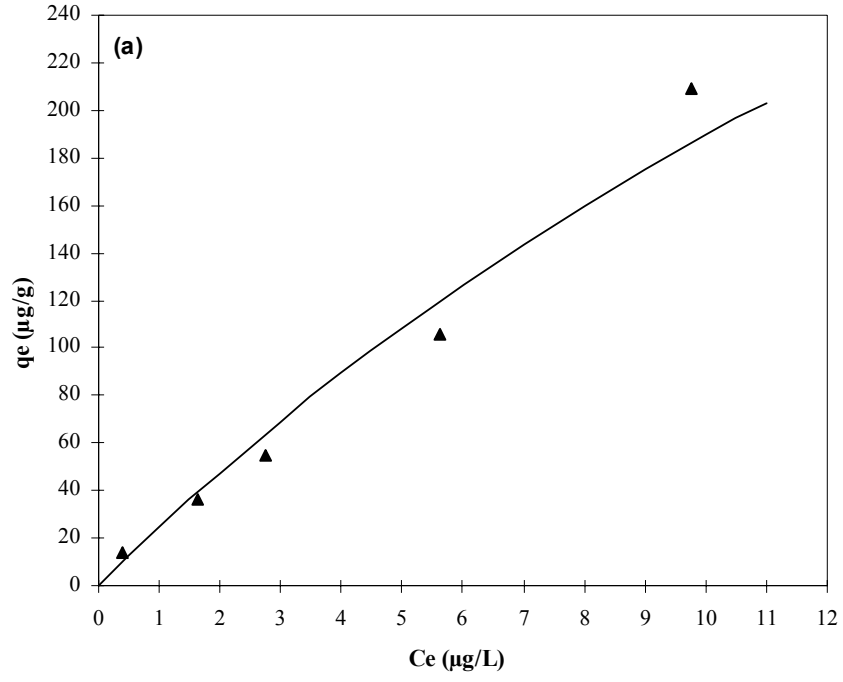
Şekil (3.21a-3.21b)’de görüldüğü gibi As(V) ve As(III) için çizilen izotermeler pozitif ve C_e eksenine göre içbükey (konkav) şeklinde olan izotermelerdir. Ayrıca bu tip izoterm L tipi izoterm grubuna girer (Dönmez, 2006).



Şekil 3.19. 25°C için NM üzerine (a) As(V) ve (b) As(III) denge adsorpsiyon izotermleri



Şekil 3.20. 25°C için FeHT üzerine (a) As(V) ve (b) As(III) denge adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.21. 25°C için FeHT-NM üzerine (a) As(V) ve (b) As(III) denge adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermi; çok sayıda benzer noktalardan meydana gelen bir yüzeydeki tek tabaka adsorpsiyonunu açıklamak için geliştirilmiş bir izotermdir. Bu model yüzeydeki

adsorpsiyon prosesinin enerjisinin sabit olduğunu ve adsorbent yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin hareketinin mümkün olmadığını farz etmektedir (Doğan vd., 2000).

Deneysel verilerle korelasyon sabitleri (R^2 değerleri) hesaplanmış ve değerler Ek Tablo (6.2-6.7)'de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi deneysel verilerin Langmuir izoterminin uygulanmasıyla elde edilen doğruların korelasyon katsayılarının 0,96-0,99 aralığında değiştiği bulunmuştur. Bu durum Langmuir izoterminin deneysel verilerle çok iyi uyum içinde olduğunu göstermektedir. Langmuir izoterminin deneysel verilerle çok iyi uyum göstermesi, adsorbentlerin tüm yüzeyinin, enerji bakımından üniform olduğu ve dolayısıyla aynı adsorpsiyon aktivitesine sahip olduğunu ilgili teorilere göre ifade etmektedir. Adsorbentlerin yüzeyine adsorbe olan arsenik iyonları arasında bir etkileşim yada rekabet olmadığından arsenik iyonları yüzeyde, mono moleküler bir tabaka oluşturarak tutulmuştur. Bu durum aynı zamanda kimyasal adsorpsiyon mekanizmasının temel etken olduğunu işaret etmektedir (Beyhan, 2003; Tekin vd., 2006).

Ayrıca denge parametresi R_L 'ye göre Langmuir izoterminin özelliklerini açıklamak mümkündür (Kundu ve Gupta, 2007). Elde edilen R_L değerleri $0 < R_L < 1$ şartını sağladığından As adsorpsiyonu için NM, FeHT ve FeHT-NM uygun bir adsorbent olduğu söylenebilir.

Ek Tablo (6.2-6.7)'de görüldüğü gibi maksimum adsorpsiyon kapasitesi yönünden kullanılan üç adsorbenti büyüklük sırasına göre; FeHT (2716,5 $\mu\text{g/g}$) As(V) > NM (204 $\mu\text{g/g}$) As(V) > NM (138,9 $\mu\text{g/g}$) As(III) > FeHT-NM (121,4 $\mu\text{g/g}$) As(III) > FeHT-NM (120,3 $\mu\text{g/g}$) As(V) > FeHT (80,3 $\mu\text{g/g}$) As(III) şekilde sıralayabiliriz.

Adsorbentler içinde arsenat için maksimum adsorbent kapasitesi en yüksek adsorbent FeHT iken arsenit için NM olarak belirlenmiştir. ÇTH'in maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 0,1-615 mg/g arasında değişmektedir (Goh vd., 2008). Gillman (2006), ÇTH üzerine As(III) adsorpsiyonu ile ilgili yaptığı bir çalışmada maksimum adsorplama kapasitesini 86 $\mu\text{g/g}$ olarak bulmuştur. Yang vd. (2005), ÇTH üzerine As(V) adsorpsiyonunu incelemişler ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 4545 $\mu\text{g/g}$ olarak bulmuşlardır. ÇTH'den başka demir oksit kaplı kumun As(V) adsorpsiyonunda Q değeri 45 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur (Thirunavukkarasu vd., 2003).

Freundlich izotermi; deneysel bir eşitlik ve düşük konsantrasyonlar için daha iyi sonuçlar vermektedir (Kundu ve Gupta, 2006). Deneysel verilerle korelasyon sabitleri (R^2 değerleri) hesaplanmıştır ve değerler Ek Tablo (6.2-6.7)'de verilmiştir. Freundlich izotermi için belirlenmiş korelasyon katsayılarının 0,91-0,99 aralığında olması ve 1'den oldukça

küçük olması bu izotermin, deneysel sonuçlarla iyi bir şekilde uyuşmadığını göstermektedir.

Ek Tablo (6.2-6.7)'de görüldüğü gibi, 180 dakikalık denge süresi sonunda adsorbentlerin K_f değerleri 1,9-34,6 arasında değişmektedir. En yüksek değer NM adsorbenti ile As(V) uzaklaştırılmasında belirlenirken (34,6 $\mu\text{g/g}$), en düşük değer ise FeHT adsorbenti ile As(III) uzaklaştırılmasında belirlenmiştir (1,9 $\mu\text{g/g}$). Bu adsorbentlerin n değerleri ise 1,04-1,81 arasında değişmektedir.

3.3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için elde edilen veriler çalışmanın yapılan çalışmalar kısmında ifade edilen eşitlikler kullanılarak birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan arsenik miktarları (q_t) hesaplanmıştır. NM, FeHT ve FeHT-NM için q_t-t grafikleri Şekil (3.22a-3.27a)'da gösterilmiştir.

Şekil 3.22a'da birim NM ağırlığı başına adsorplanan As(V) miktarının süresine bağlı olarak değişimi verilmiştir. Görüldüğü gibi adsorpsiyon işleminin 15 dakikada dengeye geldiği ve As(V) derişiminin 2000 $\mu\text{g/L}$ miktarında dengeye gelme süresinin yaklaşık 60 dakika olduğu ve bu denge anındaki, adsorpsiyon kapasitelerinin (qt) sırasıyla 4,7; 14,3; 23,5; 46,6; 97,2 $\mu\text{g/g}$ olduğu bulunmuştur.

Şekil (3.23a-3.24a)'da birim NM ve FeHT ağırlığı başına adsorplanan As(III) ve As(V) derişimi üzerine temas süresi ve başlangıç arsenik derişimi etkisi verilmiştir. Görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi (q_t) As(V) ile FeHT arasındaki sistemde arsenat derişiminin 100, 300, 500, 1000 ve 2000 $\mu\text{g/L}$ miktarında yaklaşık 15 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Denge anındaki, adsorpsiyon kapasiteleri (qt) NM As(III) için sırasıyla 4,8; 14,7; 24,6; 48,5; 98 $\mu\text{g/g}$ iken FeHT As(V) için sırasıyla 4,6; 13,6; 24,3; 48,5; 97,1 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur.

Şekil (3.25a-3.26a)'da FeHT ve FeHT-NM'in As(III) ve As(V) konsantrasyonu üzerine temas süresi etkisi verilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (q_t) As(III) ile FeHT arasındaki sistemde arsenit derişiminin yaklaşık 30 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Başlangıç As(III) derişiminin 2000 $\mu\text{g/L}$ miktarında dengeye gelme süresinin yaklaşık 120 dakika olduğu ve bu denge anındaki, adsorpsiyon kapasiteleri qt değerleri sırasıyla 3,8; 1,1; 20,5; 43,0; 94,0 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur.

Şekil 3.27a'da ise başlangıç As(III) derişiminin 2000 µg/L miktarında dengeye gelme süresinin yaklaşık 60 dakika olduğu ve bu denge anındaki, adsorpsiyon kapasiteleri q_t değerleri sırasıyla 4,6; 13,9; 20,3; 44,1; 94,3 µg/g olarak bulunmuştur.

Kinetik çalışmaları da yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller değerlendirilmiştir. Bu modellerle ilgili kinetik sabitler ise Tablo (3.5-3.7)'de verilmiştir. Şekil (3.22b-3.27b)'de elde edilen veriler değerlendirildiğinde yalancı ikinci derece adsorpsiyon modelinin diğer modelden daha iyi olduğu ($R^2 >0,99$) görölmektedir (Chiou ve Li, 2002). Yalancı ikinci derece kinetik model hem partikül içi hemde partikül dışı difüzyon olayını kapsadığı için arsenik ile adsorbent arasındaki kinetiği de daha iyi açıklamaktadır. Korelasyon değerlerinin yüksek olması bu sonucu desteklemektedir.

Genellikle çift tabakalı hidroksitlerle ile yapılan zamana bağlı adsorpsiyon testlerinde başlangıçta hızlı ve daha sonra yavaş bir şekilde dengeye ulaşıldığı görölmektedir (Shahrivari, 2005; Yang vd., 2005). Shahrivari (2005), TH'in zamana bağlı arsenik adsorpsiyonu üzerine çalışma yapmıştır. Çalışmada, kalsine olmuş ve olmamış TH ile arsenik adsorpsiyonu başlangıçta oldukça hızlı olmasına rağmen tamamen dengeye ulaşması 2-3 gün almıştır.

Cong (2004), yaptığı çalışmada manyetitin As(V) üzerine adsorpsiyonunun 2 saatten daha az bir zamanda gerçekleştiğini bulmuştur. İlk 2 dakikada As(V)'in %50 daha fazlası manyetit üzerine adsorplanmıştır. Sorpsiyon datalarını da 1. derece kinetik modelle açıklamıştır. Singh vd. (1996), hematitin As(III) adsorpsiyonunun 1 saatten daha az bir zamanda dengeye ulaştığını gözlemlemiş ve sorpsiyon datalarını da 1. derece kinetik modelle açıklamışlardır. Tez kapsamında yapılan zamana bağlı tüm arsenik adsorpsiyon verilerine baktığımızda başlangıç adsorpsiyon hızının oldukça hızlı olduğunu görmekteyiz.

Tablo 3.5. NM yüzeyine (a) As(V) ve (b) As(III) adsorpsiyonu için kinetik parametreleri

Kinetik Model (a)	Parametre	Başlangıç As(V) konsantrasyonları (µg/L)				
		100	300	500	1000	2000
Yalancı-birinci derece	k_1 (min^{-1})	0,017	0,014	0,000	0,013	0,011
	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,220	0,610	1,130	2,780	6,940
	R^2	0,930	0,880	0,880	0,930	0,940
Yalancı-ikinci derece	k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,200	0,070	0,040	0,010	0,007
	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,250	15,730	26,240	52,380	104,350
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999

Tablo 3.5'in devamı

Kinetik Model (b)	Parametre	Başlangıç As(III) konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$)				
		100	300	500	1000	2000
Yalancı-birinci derece	k_1 (min^{-1})	0,017	0,014	0,015	0,013	0,011
	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,140	0,290	0,390	1,510	3,390
	R^2	0,940	0,990	0,970	0,960	0,990
Yalancı-ikinci derece	k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,200	0,070	0,040	0,010	0,007
	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,160	15,630	26,090	52,360	104,460
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999

Tablo 3.6. FeHT yüzeyine (a) As(V) ve (b) As(III) adsorpsiyonu için kinetik parametreleri

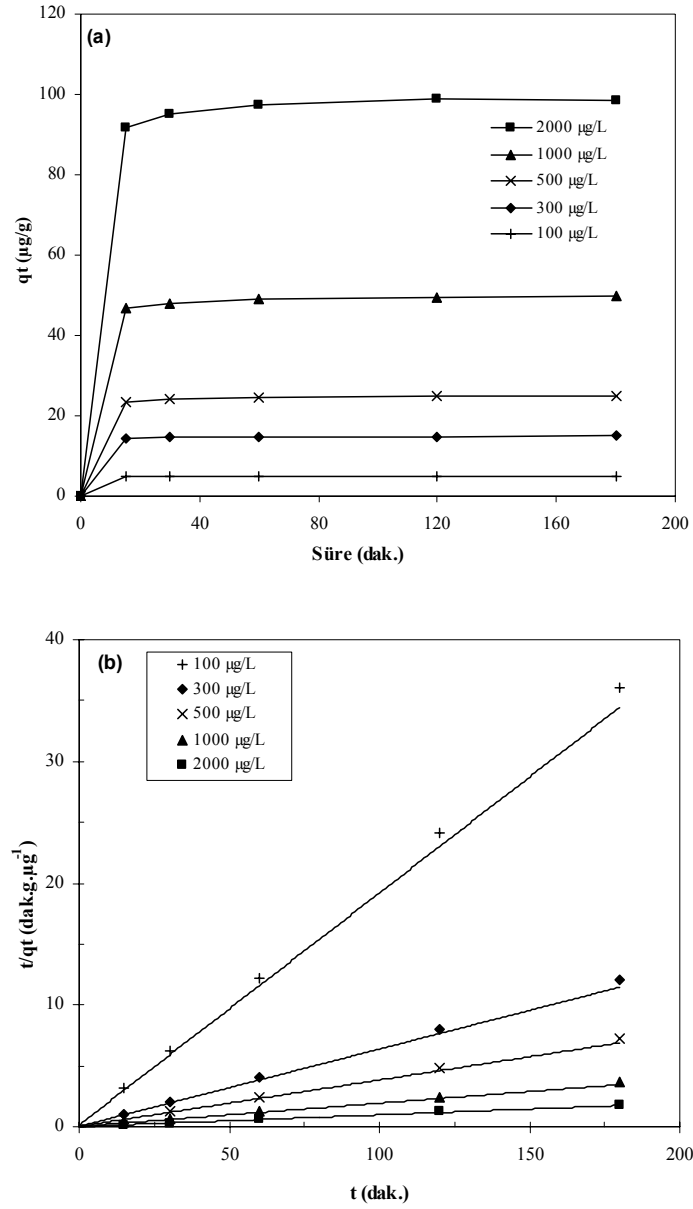
Kinetik Model (a)	Parametre	Başlangıç As(V) konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$)				
		100	300	500	1000	2000
Yalancı-birinci derece	k_1 (min^{-1})	0,017	0,014	0,015	0,013	0,011
	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,220	0,610	1,130	2,780	6,940
	R^2	0,930	0,880	0,880	0,930	0,940
Yalancı-ikinci derece	k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,200	0,070	0,040	0,010	0,007
	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,250	15,730	26,240	52,380	104,350
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999

Kinetik Model (b)	Parametre	Başlangıç As(III) konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$)				
		100	300	500	1000	2000
Yalancı-birinci derece	k_1 (min^{-1})	0,011	0,006	0,005	0,004	0,008
	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,170	3,500	5,290	7,660	20,660
	R^2	0,960	0,980	0,980	0,990	0,980
Yalancı-ikinci derece	k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,033	0,013	0,010	0,007	0,002
	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,200	14,810	24,420	49,160	101,590
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999

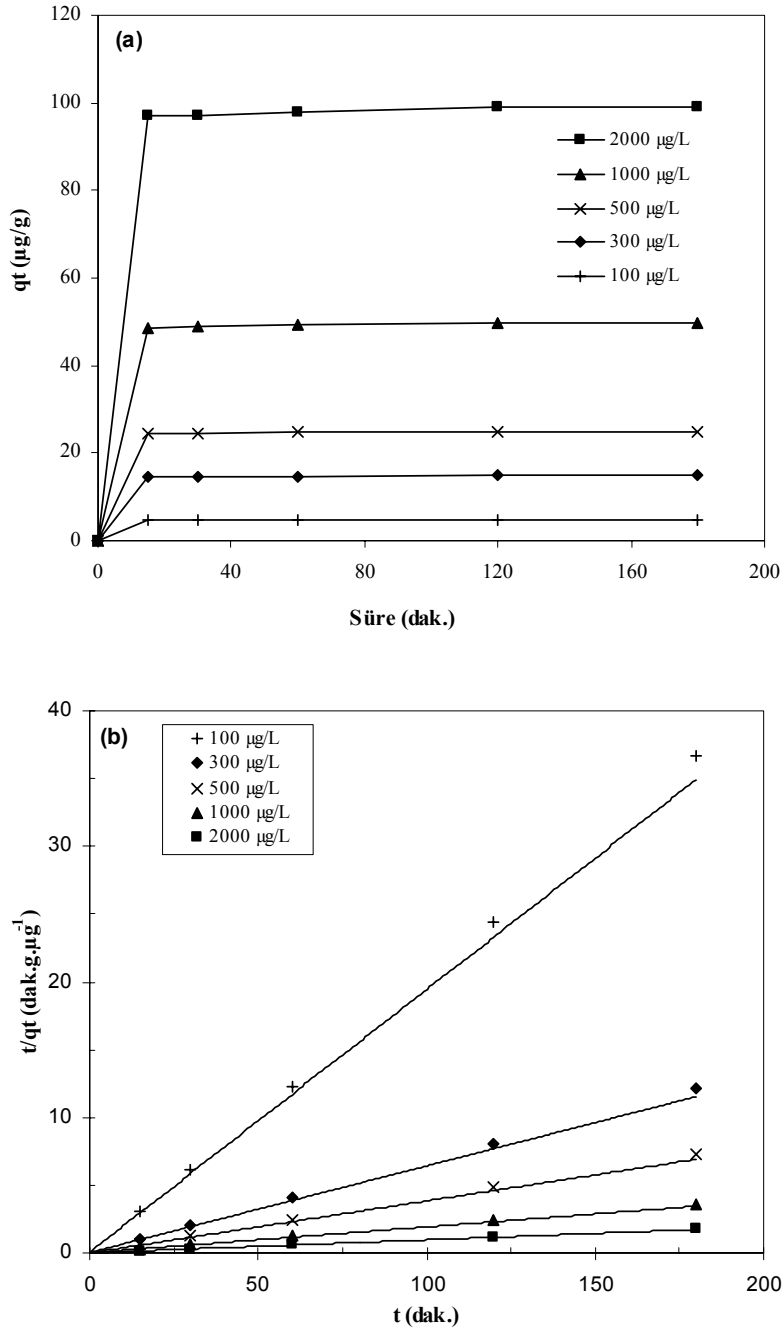
Tablo 3.7. FeHT-NM yüzeyine (a) As(V) ve (b) As(III) adsorpsiyonu için kinetik parametreleri

Kinetik Model (a)	Parametre	Başlangıç As(V) konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$)				
		100	300	500	1000	2000
Yalancı-birinci derece	k_1 (min^{-1})	0,009	0,012	0,000	0,010	0,012
	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,400	0,500	3,400	1,400	2,800
	R^2	0,960	0,930	0,960	0,950	0,910
Yalancı-ikinci derece	k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,113	0,096	1,886	0,034	0,017
	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,190	15,710	22,690	52,310	104,700
	R^2	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000

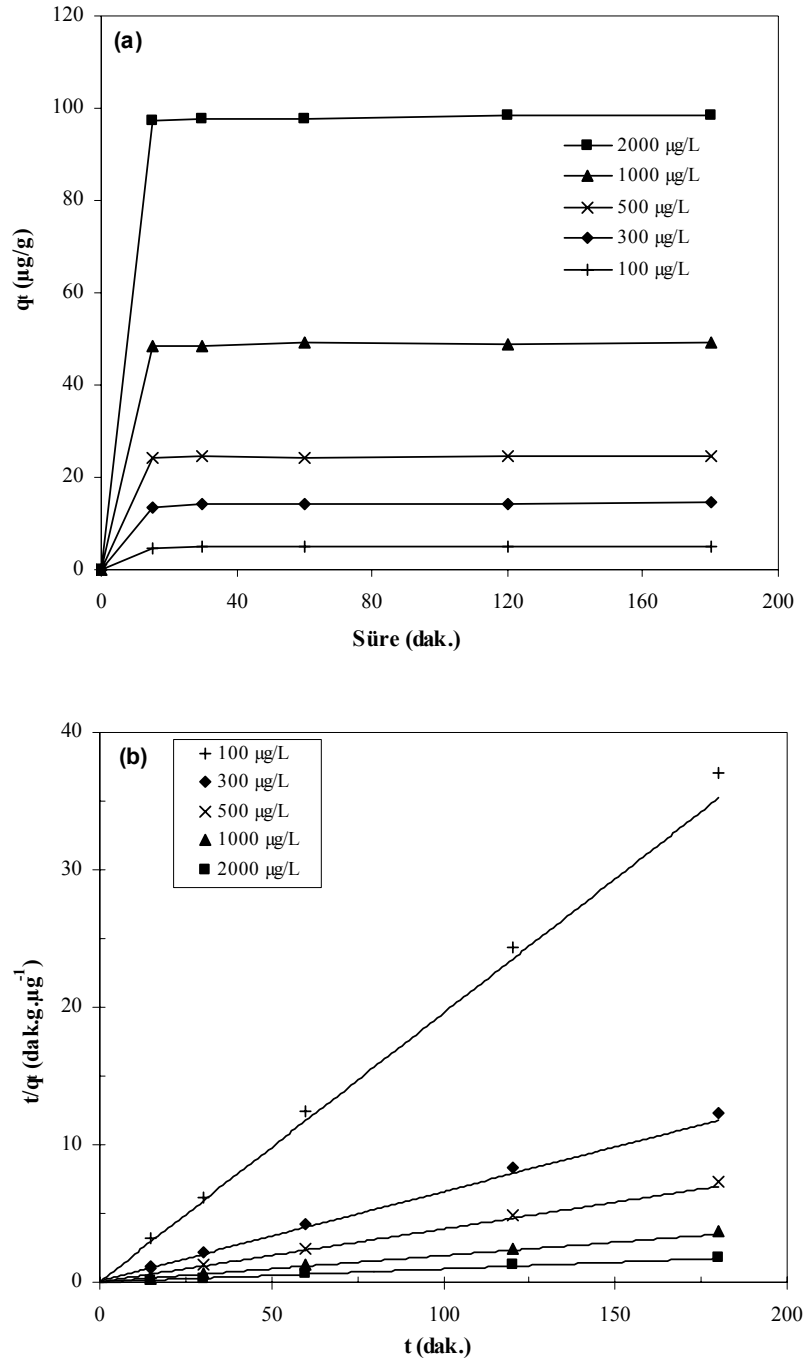
Kinetik Model (b)	Parametre	Başlangıç As(III) konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$)				
		100	300	500	1000	2000
Yalancı-birinci derece	k_1 (min^{-1})	0,001	0,001	0,000	0,000	0,003
	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,240	0,750	4,230	5,500	7,820
	R^2	0,960	0,940	0,950	0,980	0,970
Yalancı-ikinci derece	k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	2,572	0,115	0,325	0,014	0,010
	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,020	15,140	22,040	49,310	100,560
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	1,000



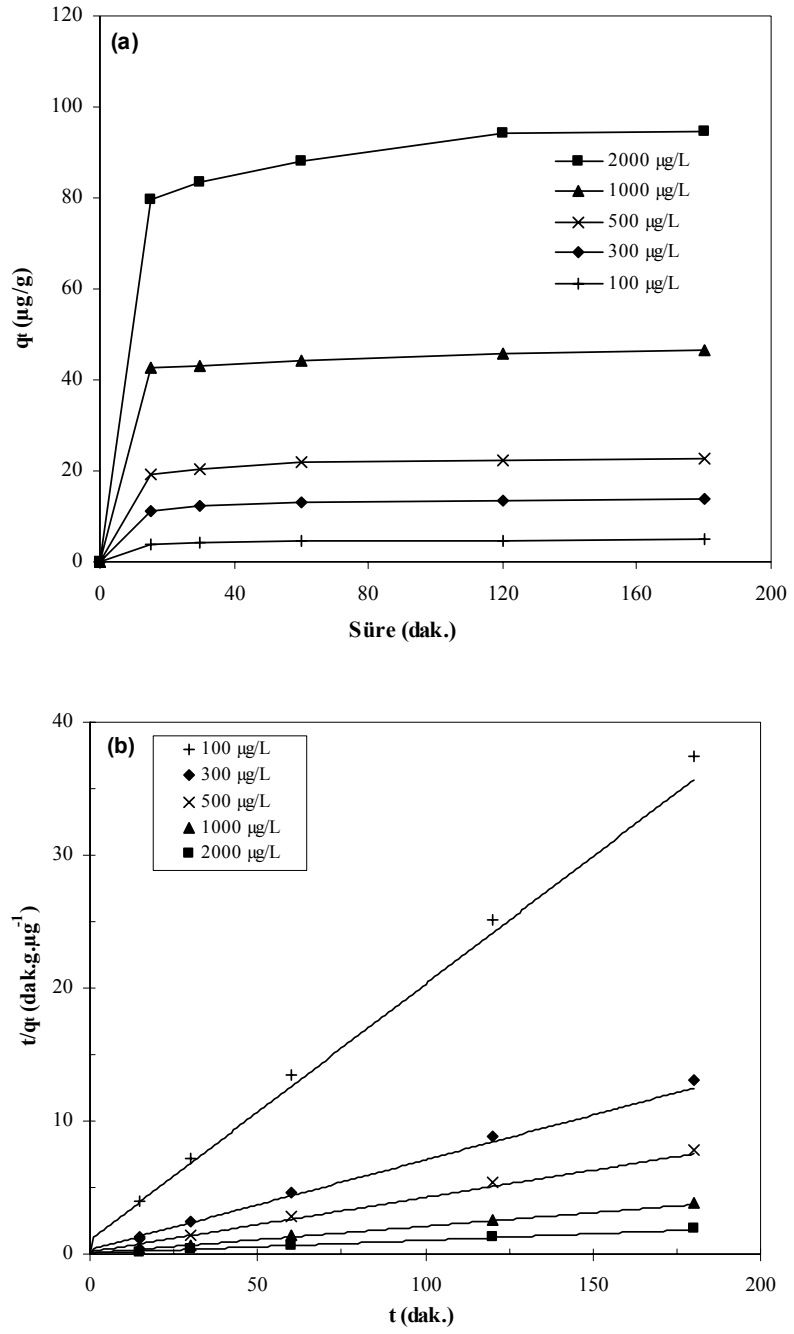
Şekil 3.22. (a) As(V) iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında NM tarafından tutulan iyon miktarı değişimi (b) NM üzerine As(V) adsorpsiyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri



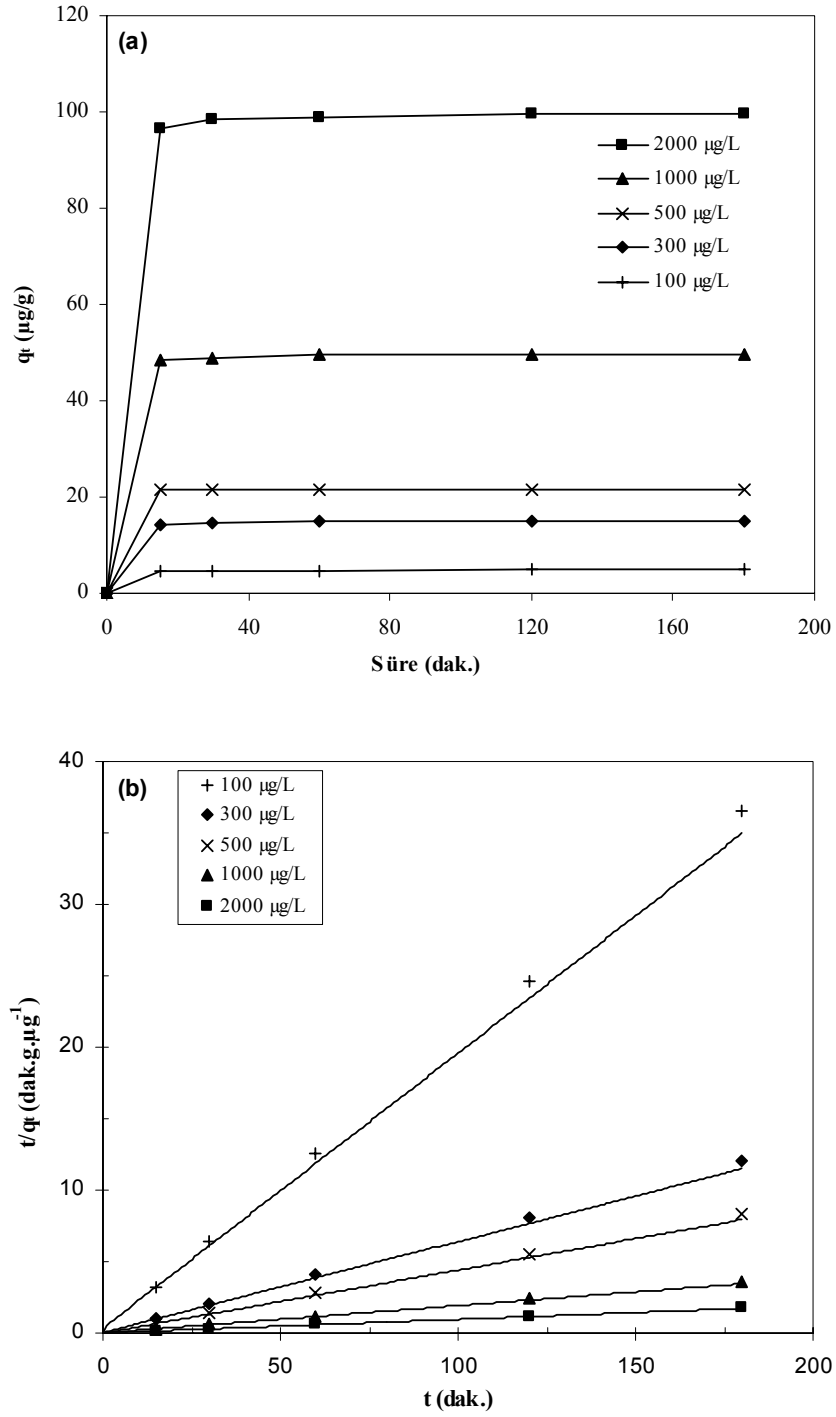
Şekil 3.23. (a) As(III) iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında NM tarafından tutulan iyon miktarı değişimi (b) NM üzerine As(III) adsorpsiyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri



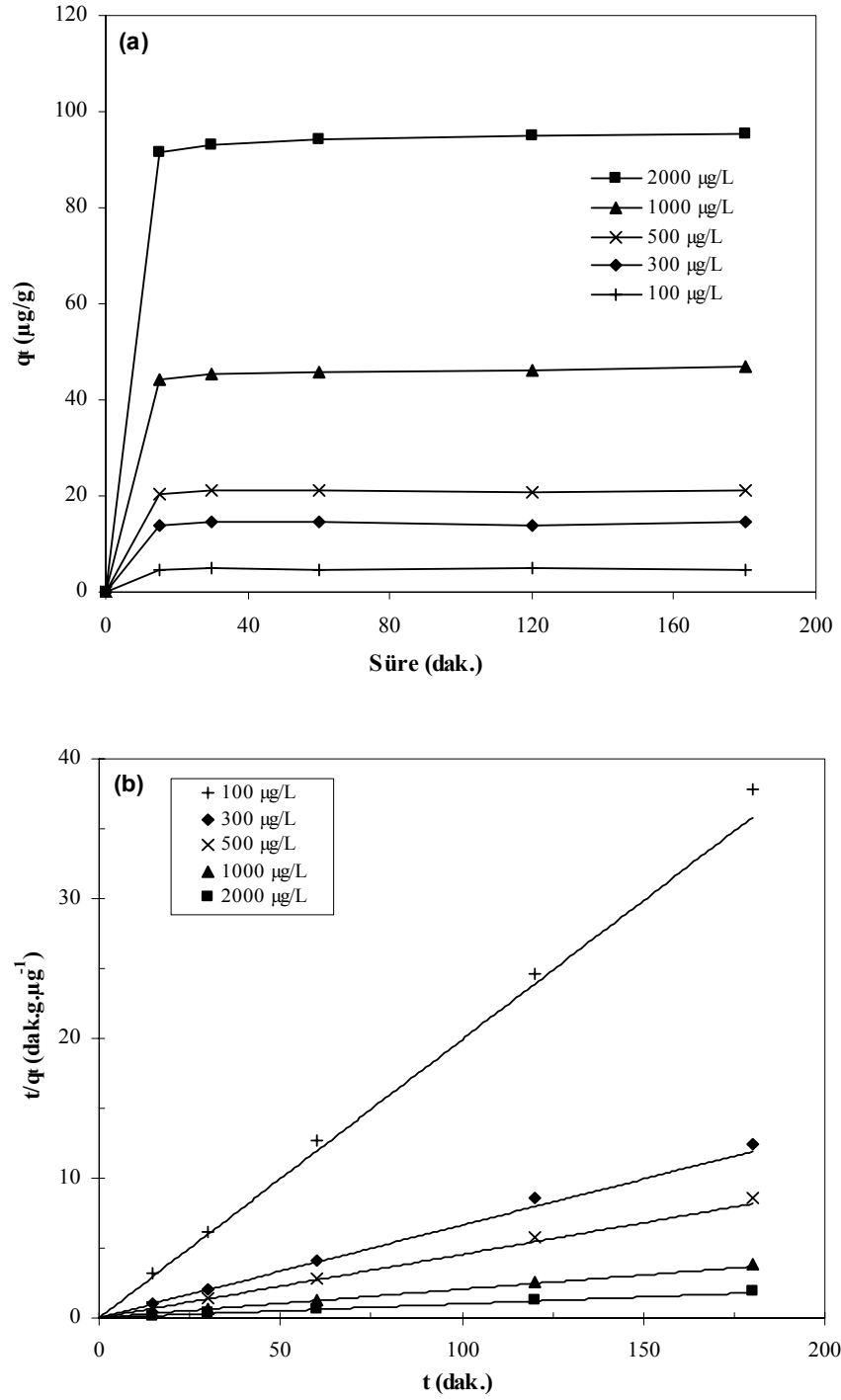
Şekil 3.24. (a) As(V) iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında FeHT tarafından tutulan iyon miktarı değişimi (b) FeHT üzerine As(V) adsorpsiyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri



Şekil 3.25. (a) As(III) iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında FeHT tarafından tutulan iyon miktarı değişimi (b) FeHT üzerine As(III) adsorpsiyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri



Şekil 3.26. (a) As(V) iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında FeHT-NM tarafından tutulan iyon miktarı değişimi (b) FeHT-NM üzerine As(V) adsorpsiyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri



Şekil 3.27. (a) As(III) iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında FeHT-NM tarafından tutulan iyon miktarı değişimi (b) FeHT-NM üzerine As(III) adsorpsiyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri

3.3.6. Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

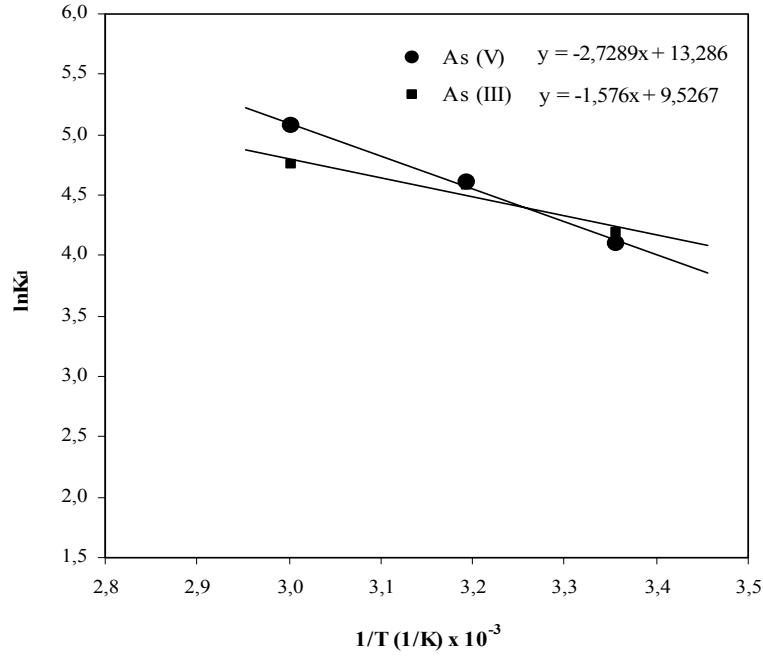
NM ve FeHT örnekleriyle As(V) ve As(III) uzaklaştırılmasında sıcaklığın etkisi, pH 9'da (25-40-60)^oC'de, 100 mL erlende 50 mL 300 µg/L konsantrasyonunda, 180 dakika süreyle çalkalanarak incelenmiştir. Artan sıcaklık ile arsenik miktarının artması adsorpsiyon işleminin endotermik bir proses olduğunu göstermektedir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyonun artma eğilimi esas olarak adsorbentin aktif noktaları ve arsenik iyonları arasındaki etkileşimin artmasından dolayı olabilir.

ÇTH ile As(V) adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu bilinmesine rağmen (Yang vd., 2005; Das vd., 2006), bazı araştırmacılar da ÇTH ile oksianyon adsorpsiyonunun endotermik olduğunu bulmuşlardır (Das vd., 2004; Tezuka vd., 2004). Banerjee vd. (2008), GFH ile As(V) ve As(III) adsorpsiyonunu termodinamik parametrelerle incelemişlerdir. Ve her iki adsorpsiyonunda endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini bulmuşlardır. Ramesh vd. (2007) yaptıkları çalışmada Al/Fe ile modifiye edilmiş montmorillonit'in arsenik uzaklaştırmasını incelemişlerdir. Termodinamik çalışmalar sonucunda adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden olduğunu gözlemlemişlerdir. Altundoğan vd. (2000), kırmızı çamur üzerine arsenik adsorpsiyonunu incelemiştir. Termodinamik çalışmalar sonucu As(V) adsorsiyonu endotermik olurken As(III) adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu bulmuşlardır. Ve bu sonuçlardan yola çıkarak As(III) adsorpsiyonunun fiziksel ve As(V)'in kimyasal adsorpsiyon olduğu sonucuna varılabileceğini savunmuşlardır.

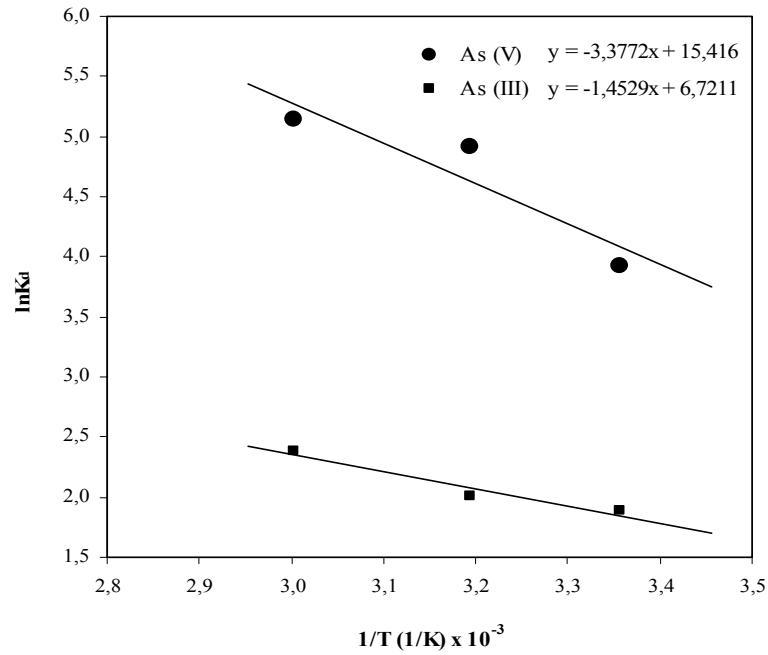
Adsorbent yüzeyine arseniğin adsorpsiyon mekanizmasını ortaya koymak için, deneysel yollarla elde edilen verilerin yanında fizikokimyasal model yaklaşımları da gereklidir. Bu sebeple adsorpsiyon deneylerinden ve izoterm eğrilerinden elde edilen veriler çeşitli adsorpsiyon modellerine uyarlanarak serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG^0), adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0) gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir.

Elde edilen veriler Şekil (3.28-3.29)'de ve Tablo (3.5-3.8)'de gösterilmiştir. Şekil (3.28-3.29)'da NM ve FeHT ile As(V) adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiğinin eğiminden entalpi değişimi (ΔH^0) sırasıyla +22,6 ve +28 kJ/mol olarak bulunmuştur. Entalpi değişiminin pozitif işaretli oluşu, NM ve FeHT ile As(V) adsorpsiyonunun endotermik (ısıalan) olduğunu gösterir. Tablo (3.5-3.8)'den serbest enerji değişiminin (ΔG^0) negatif işaretli oluşu adsorpsiyon olayının kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. İncelenen tüm sıcaklıklarda meydana gelen entropi değişimleri (ΔS^0) ise pozitifdir. Bu durum

NM ve FeHT'nin tam kararlı bir adsorbent olmayışı nedeniyle yapısındaki küçük değişikliklerle açıklanabilir.



Şekil 3.28. NM ile As(V) ve As(III) adsorpsiyonunda $1/T$ 'nin bir fonksiyonu olarak $\ln K_d$ değerleri



Şekil 3.29. FeHT ile As(V) ve As(III) adsorpsiyonunda $1/T$ 'nin bir fonksiyonu olarak $\ln K_d$ değerleri

Tablo 3.8. NM ile As(V) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda termodinamik büyüklükler

Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (K)	C _o (µg/L)	C _e (µg/L)	q _e (µg/L)	1/T	K _d	lnK _d	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)
25	298	290	4,7	285,3	0,00336	60,57	4,104	-10,1		
40	313	290	2,9	287,2	0,00319	100,75	4,613	-12,0	110,4	22,6
60	333	290	1,8	288,2	0,00300	159,22	5,070	-14,0		

Tablo 3.9. FeHT ile As(V) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda termodinamik büyüklükler

Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (K)	C _o (µg/L)	C _e (µg/L)	q _e (µg/L)	1/T	K _d	lnK _d	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)
25	298	290	5,6	284,4	0,00336	50,51	3,922	-9,7		
40	313	290	2,1	287,9	0,00319	137,10	4,921	-12,8	128,1	28,0
60	333	290	1,7	288,3	0,00300	170,60	5,139	-14,2		

Tablo 3.10. NM ile As(III) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda termodinamik büyüklükler

Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (K)	C _o (µg/L)	C _e (µg/L)	q _e (µg/L)	1/T	K _d	lnK _d	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)
25	298	290	4,3	285,7	0,00336	65,97	4,189	-10,3		
40	313	290	2,9	287,1	0,00319	97,64	4,581	-11,9	79,1	13,1
60	333	290	2,5	287,5	0,00300	115,94	4,753	-13,1		

Tablo 3.11. FeHT ile As(III) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda termodinamik büyüklükler

Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (K)	C _o (µg/L)	C _e (µg/L)	q _e (µg/L)	1/T	K _d	lnK _d	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)
25	298	290	38,3	251,7	0,00336	6,57	1,883	-4,6		
40	313	290	34,3	255,8	0,00319	7,47	2,011	-5,2	55,8	12,0
60	333	290	24,4	265,6	0,00300	10,90	2,389	-6,6		

Şekil (3.28-3.29)'da NM ve FeHT ile As(III) adsorpsiyonunda 1/T'ye karşı lnK_d grafiğinin eğiminden entalpi değişimi (ΔH°) sırasıyla +13,1 ve +12,0 kJ/mol olarak bulunmuştur. Entalpi değişiminin pozitif işaretli oluşu, NM ve FeHT ile As(III) adsorpsiyonunun endotermik (ısıalan) olduğunu gösterir. Tablo (3.8-3.11)'den serbest enerji değişiminin (ΔG°) negatif işaretli oluşu adsorpsiyon olayının kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. İncelenen tüm sıcaklıklarda meydana gelen entropi değişimleri (ΔS°) ise pozitifdir. Bu durum NM ve FeHT'nin tam kararlı bir adsorbent olmayışı nedeniyle yapısındaki küçük değişikliklerle açıklanabilir.

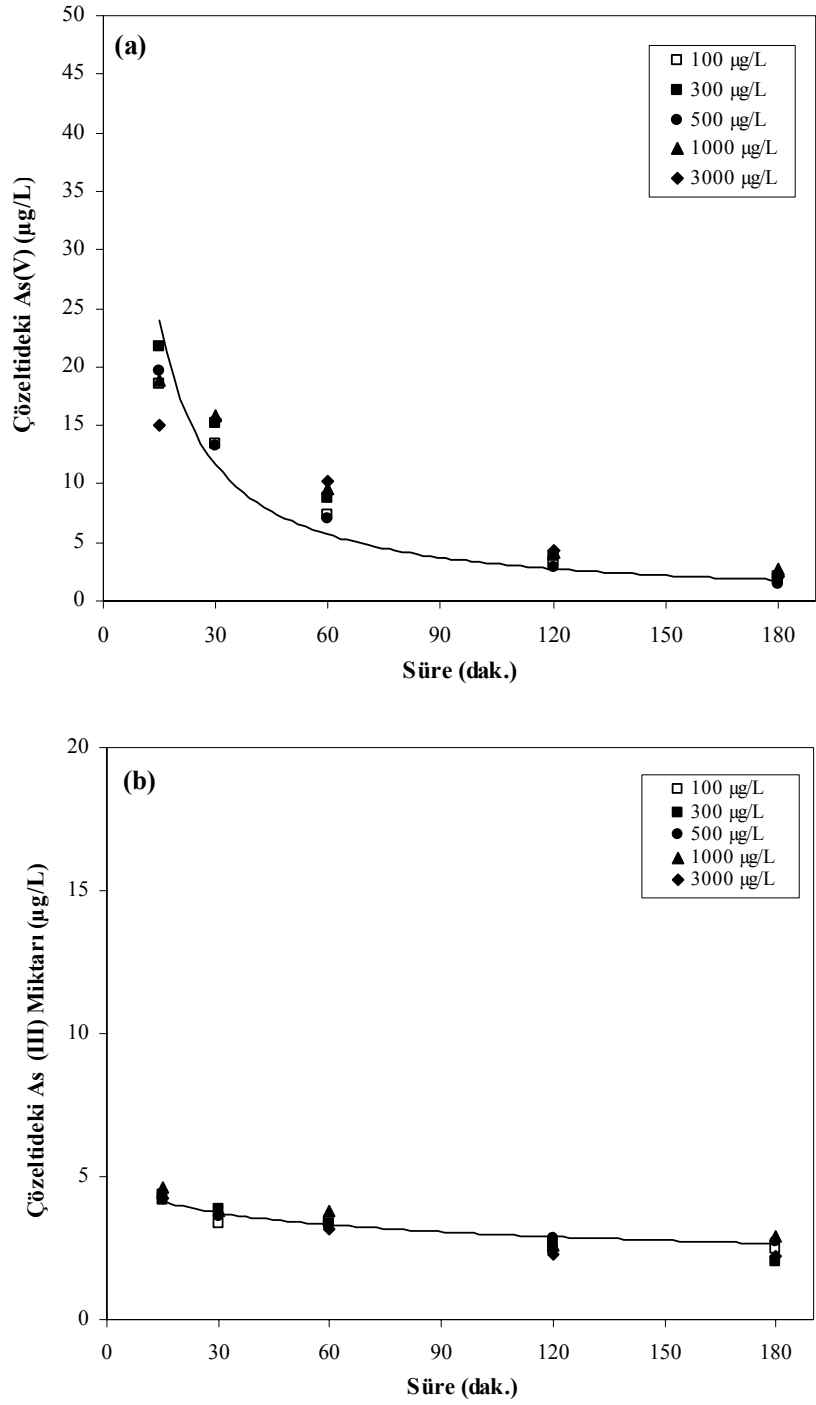
3.3.7. Borun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Gerçek çözelti olarak kullanılan E4 içme suyu yüksek arsenik (As) (613 µg/L) ve aynı zamanda önemli oranda bor (B) (3936 µg/L) içermektedir. Bu sebeple gerçek çözülden arsenik uzaklaştırmada borun etkisi de incelenmiştir.

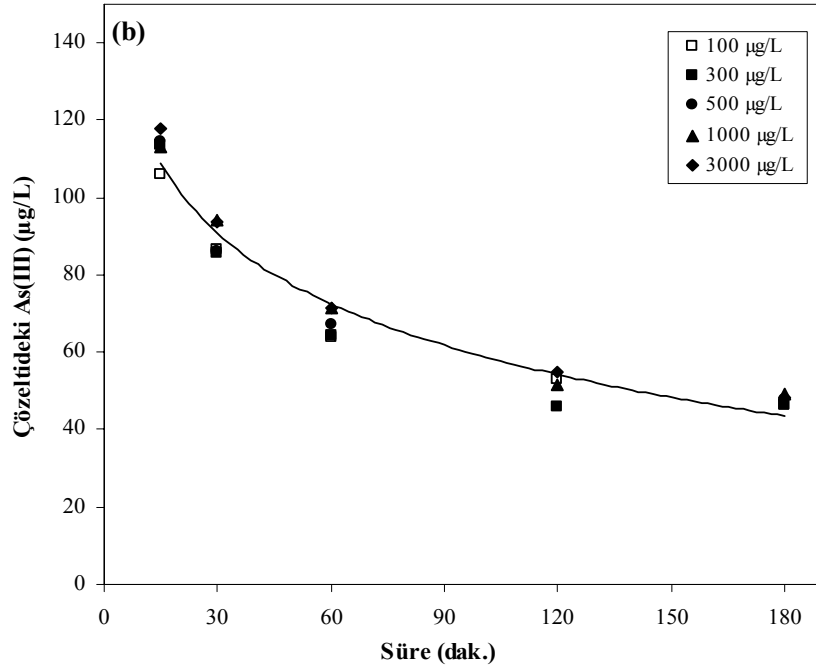
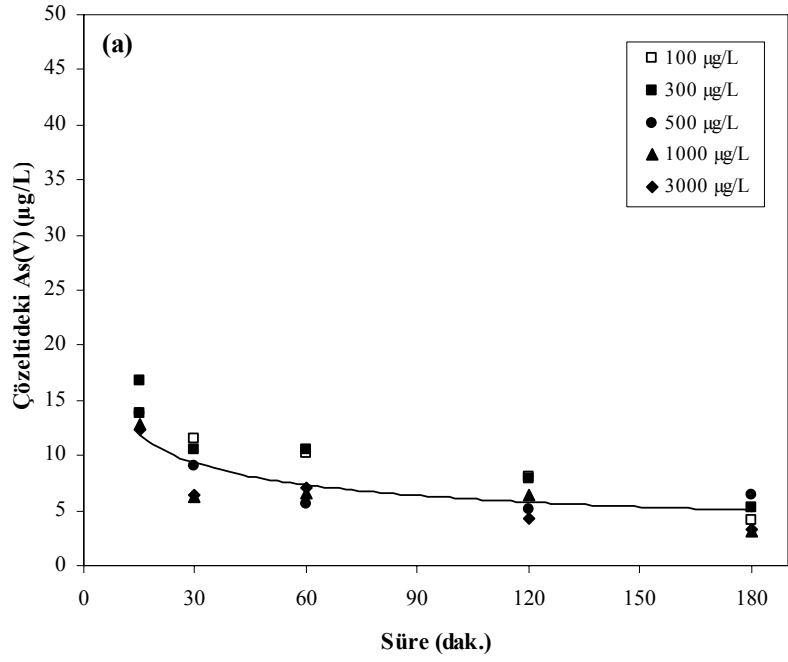
NM örnekleriyle As(V) ve As(III) uzaklaştırılmasında bor konsantrasyonunun etkisi, pH 9'da (100-300-500-1000-3000) µg/L bor konsantrasyonları ile 5 g/L adsorbent dozajında, 100 mL erlende 50 mL 300 µg/L arsenik konsantrasyonunda, 180 dakika süreyle çalkalanarak incelenmiştir. Şekil 3.30'a göre bor konsantrasyonu arttıkça As(V) ve As(III) konsantrasyonu değişmemektedir. NM ile 100 µg/L ve 3000 µg/L bor konsantrasyonu ve 300 µg/L olan başlangıç arsenat konsantrasyonu sırasıyla 2,0 ve 2,1 µg/L'ye düşürülmüştür. NM ile 100 µg/L ve 3000 µg/L bor konsantrasyonu ve 300 µg/L olan başlangıç arsenit konsantrasyonu sırasıyla 2,4 ve 2,2 µg/L'ye düşürülmüştür.

FeHT örnekleriyle As(V) ve As(III) uzaklaştırılmasında bor konsantrasyonunun etkisi, pH 9'da (100-300-500-1000-3000) µg/L bor konsantrasyonları ile 10 g/L adsorbent dozajında, 100 mL erlende 50 mL 300 µg/L arsenik konsantrasyonunda, 180 dakika süreyle çalkalanarak incelenmiştir. Şekil 31'e göre bor konsantrasyonu arttıkça As(V) ve As(III) konsantrasyonu değişmemektedir. FeHT ile 100 µg/L ve 3000 µg/L bor konsantrasyonu ve 300 µg/L olan başlangıç arsenat konsantrasyonu sırasıyla 4,1 ve 3,2 µg/L'ye düşürülmüştür. FeHT ile 100 µg/L ve 3000 µg/L bor konsantrasyonu ve 300 µg/L olan başlangıç arsenit konsantrasyonu sırasıyla 46,5 ve 48,3 µg/L'ye düşürülmüştür.

Bor suda genellikle borik asit (B(OH)₃) ve borat (B(OH)₄⁻) şeklinde bulunmaktadır (Gemici vd., 2008). Sulardan bor uzaklaştırılmasında ÇTH'in kullanımı ile ilgili bazı çalışmalar mevcuttur (Ferrerira vd., 2006; Ay vd., 2007). Ferreira vd. (2006), yaptıkları çalışmada HT ve FeHT ile bor uzaklaştırmasını incelemişlerdir. Sonuçta HT ile %92 bor uzaklaştırabilirken FeHT ile ancak %30 bor uzaklaştırabilmişlerdir. Buradan FeHT ile bor uzaklaştırmanın oldukça düşük olduğunu görmekteyiz.



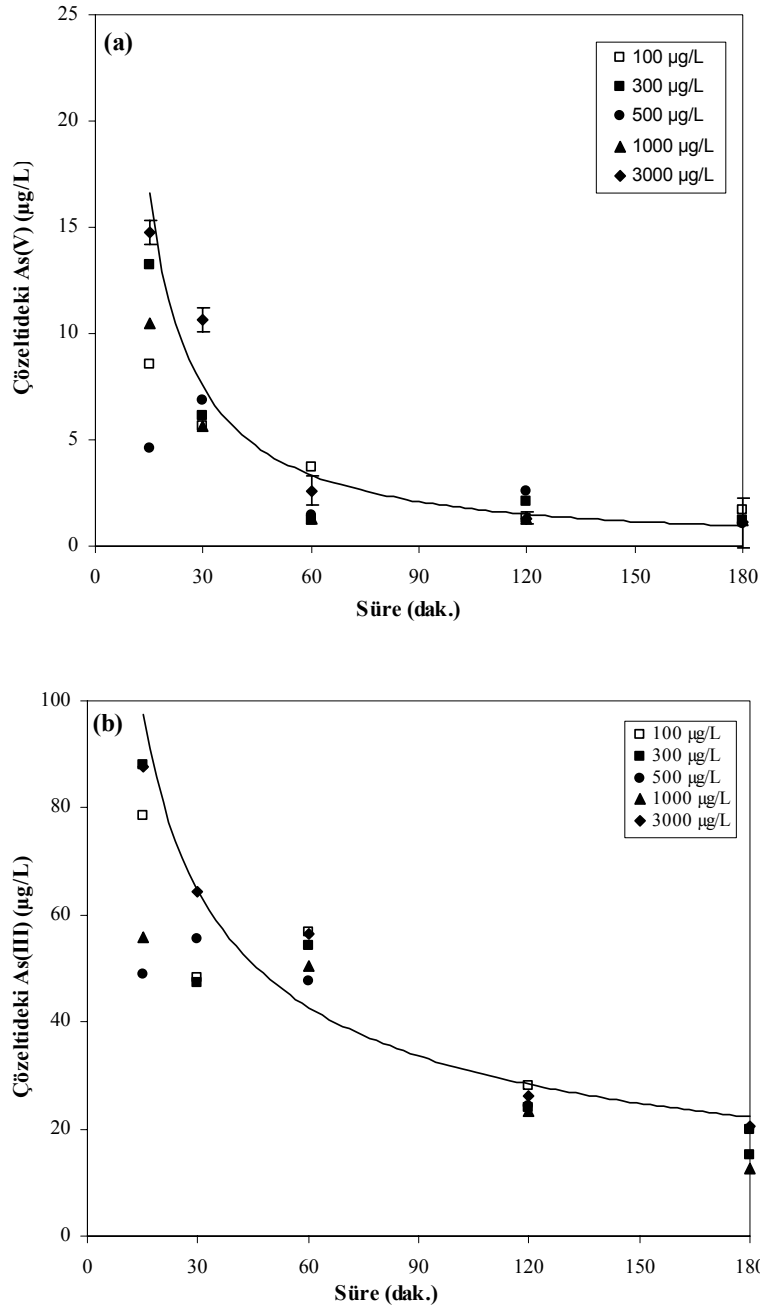
Şekil 3.30. pH 9, D: 5g/L, As C₀: 300 µg/L, 25°C’de NM üzerine (a) arsenat ve (b) arsenit adsorpsiyonu (100-3000 µg/L başlangıç bor konsantrasyonlarında)



Şekil 3.31. pH 9, D: 10 g/L, As C₀: 300 µg/L, 25°C'de FeHT üzerine (a) arsenat ve (b) arsenit adsorpsiyonu (100-3000 µg/L başlangıç bor konsantrasyonlarında)

FeHT-NM örnekleriyle As(V) ve As(III) uzaklaştırılmasında bor konsantrasyonunun etkisi, pH 9'da (100-300-500-1000-3000) µg/L bor konsantrasyonları ile 10 g/L adsorbent dozajında, 100 mL erleninde 50 mL 300 µg/L arsenik konsantrasyonunda, 180 dakika

süreyle çalkalanarak incelenmiştir. Şekil 3.36'ya göre bor konsantrasyonu arttıkça As(V) ve As(III) konsantrasyonu değişmemektedir. FeHT ile 100 µg/L ve 3000 µg/L bor konsantrasyonu ve 300 µg/L olan başlangıç arsenat konsantrasyonu sırasıyla 1,7 ve 1,1 µg/L'ye düşürülmüştür. FeHT ile 100 µg/L ve 3000 µg/L bor konsantrasyonu ve 300 µg/L olan başlangıç arsenit konsantrasyonu sırasıyla 20 ve 20,4 µg/L'ye düşürülmüştür.

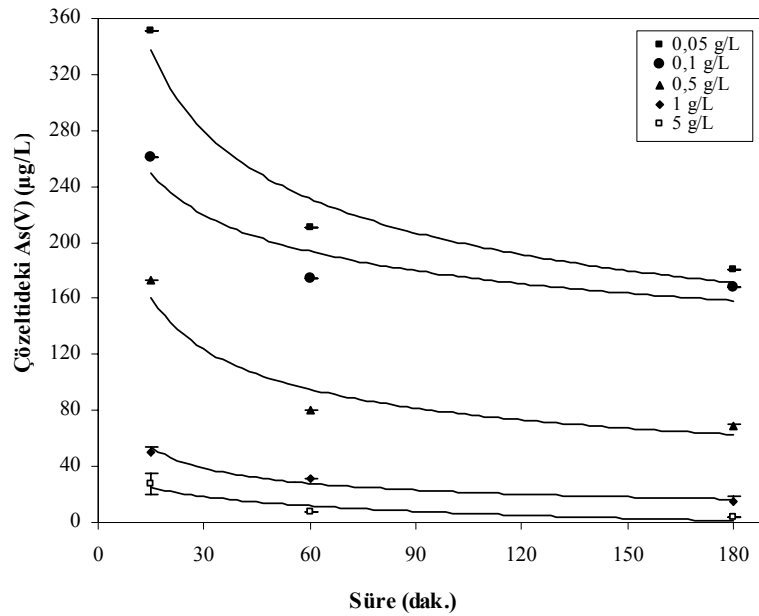


Şekil 3.32. pH 9, D: 10 g/L, As C₀: 300 µg/L, 25°C'de FeHT-NM üzerine (a) arsenat ve (b) arsenit adsorpsiyonu (100-3000 µg/L başlangıç bor konsantrasyonlarında)

3.3.8. Gerçek Çözeltilerden Arsenik Uzaklaştırma Testleri

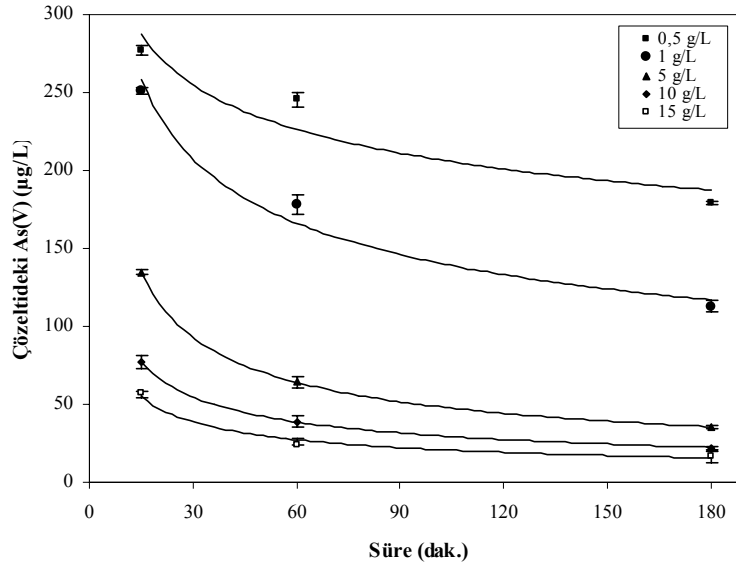
Gerçek çözelti olarak seçilen E4 içme sularından arsenik uzaklaştırma çalışmaları FeHT, NM ve FeHT-NM adsorbentleri ile gerçekleştirilmiştir.

NM örnekleriyle E4 içme suyundan arsenik uzaklaştırılmasında dozajın etkisi, pH 9'da (5-1-0,5-0,1-0,05) g/L adsorbent dozajında 180 dakika süreyle çalkalanarak incelenmiştir. Şekil 3.33'e göre adsorbent dozajı arttıkça As(V) konsantrasyonu azalmaktadır. NM ile 613 µg/L olan başlangıç arsenik konsantrasyonu 5 g/L adsorbent dozajı ile 3,4 µg/L'ye düşürülmüştür.

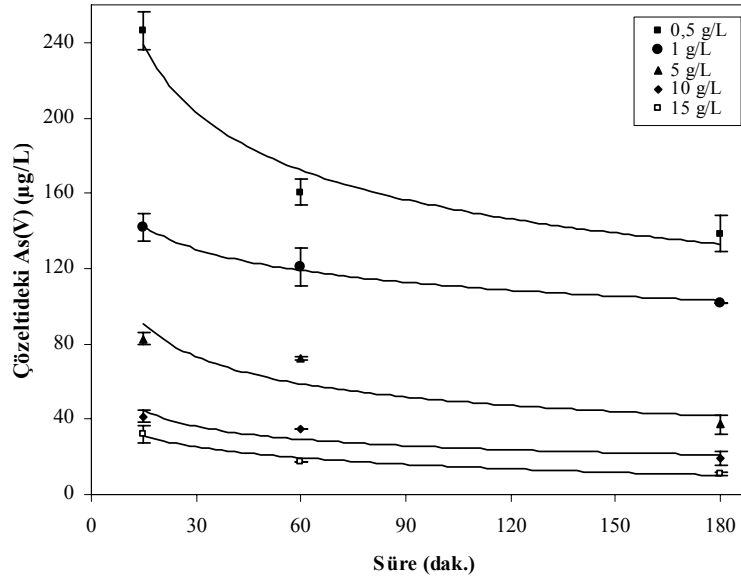


Şekil 3.33. NM ile E4 içme suyundan arsenik uzaklaştırılması üzerine adsorbent dozajı etkisi (T: 25°C, C₀: 613 µg/L, pH 9)

FeHT örnekleriyle dozajın etkisi, pH 9'da (15-10-5-1-0,5) g/L adsorbent dozajında 180 dakika süreyle çalkalanarak incelenmiştir. Şekil 3.34'e göre adsorbent dozajı arttıkça As(V) konsantrasyonu azalmaktadır. FeHT ile 613 µg/L olan başlangıç arsenik konsantrasyonu 10 g/L ve 15 g/L adsorbent dozajı ile sırasıyla 22,2 µg/L ve 16,6 µg/L'ye düşürülmüştür. Fakat FeHT için E4 içme suyundan arsenik uzaklaştırmada bu dozaj yeterli olmamaktadır (WHO Arsenik standardı <10 µg/L). Sonraki çalışmalarda dozaj artırılabilir.



Şekil 3.34. FeHT ile E4 içme suyundan arsenik uzaklaştırılması üzerine adsorbent dozajı etkisi (T: 25°C, C₀: 613 µg/L, pH 9)

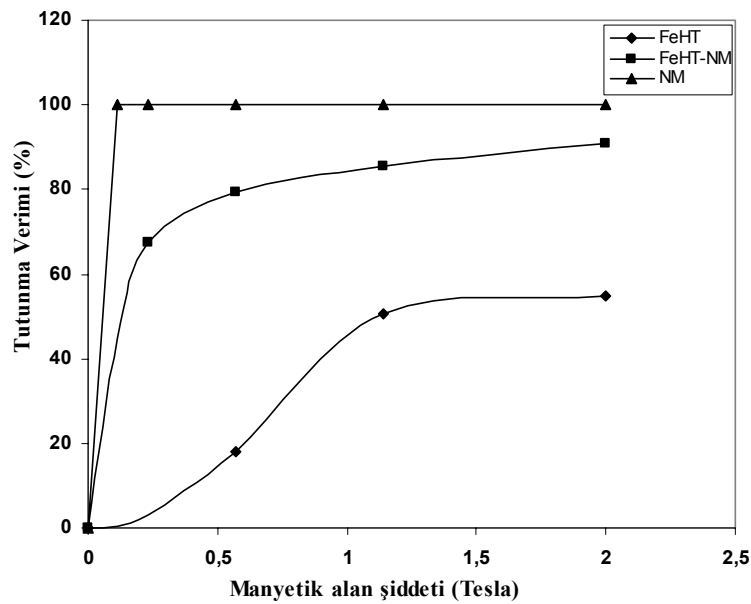


Şekil 3.35. FeHT-NM ile E4 içme suyundan arsenik uzaklaştırılması üzerine adsorbent dozajı etkisi (T: 25°C, C₀: 613 µg/L, pH 9)

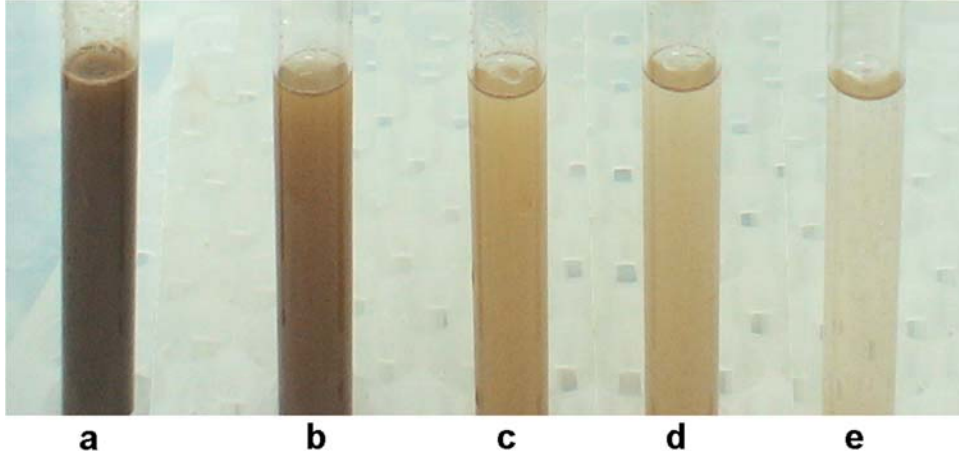
FeHT-NM ile yapılan dozaj çalışmalarında, Şekil 3.35'e göre adsorbent dozajı arttıkça As(V) konsantrasyonu azalmaktadır. FeHT ile 613 µg/L olan başlangıç arsenik konsantrasyonu 10 g/L ve 15 g/L adsorbent dozajı ile sırasıyla 19,1 µg/L ve 11,1 µg/L'ye düşürülmüştür.

3.4. Manyetik Ayırma Testleri

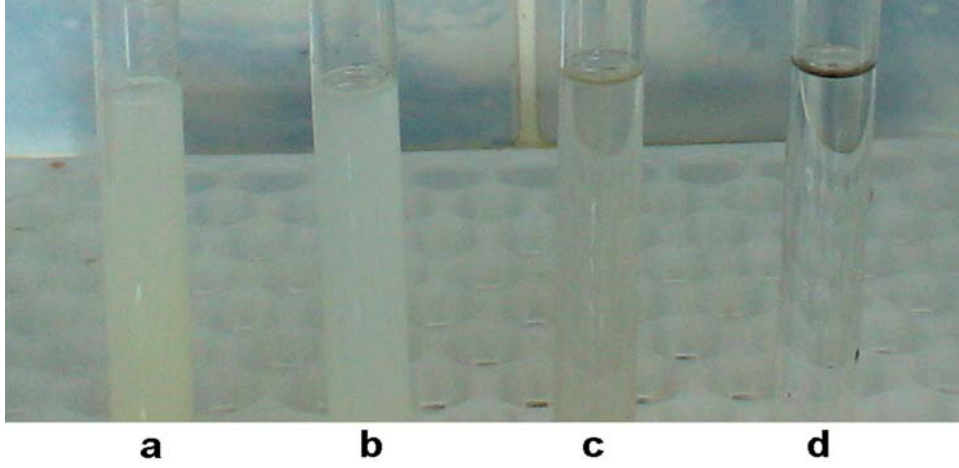
Manyetik ayırma testleri, nanomanyetit çekirdekli FeHT'nin adsorpsiyon sonrası çözeltiden manyetik ayırıcı ile ayrılıp ayrılmadığını incelemek için yapılmıştır. FeHT-NM yanında FeHT ve NM de ayrıca incelenmiştir. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi FeHT ve FeHT-NM için 0,5 g, NM için 0,25 g adsorbent 50 mL çözelti içinde muamele edildikten sonra 350 mm uzunluğunda 30 mm çapında merkezi demir bilyalarla dolu kolondan geçirilmiştir. Manyetik ayırma testlerinde 0,11; 0,23; 0,57; 1,14 ve 2 Tesla manyetik alan şiddeti uygulanmıştır. Manyetik ayırıcının ayırma etkinliğini bulmak için filtre içinde tutulan adsorbent miktarı tartılmıştır. Şekil 3.40'da gösterildiği gibi FeHT zayıf, NM ve FeHT-NM kuvvetli manyetik özellik göstermektedir. Şekil (3.37-3.39)'da farklı manyetik alan şiddetlerine tutulan adsorbentler incelendiğinde manyetik alan şiddetinin azalmasıyla tutulabilen adsorbent miktarının azaldığı görülmektedir. FeHT nanoboyutlu manyetik tanelerle çekirdek olacak şekilde elde edilmiştir. Yeni adsorbent kuvvetli ve zayıf manyetik karışım olarak ortaya çıkmıştır. Yani yeni adsorbent FeHT'den daha etkili bir şekilde manyetik ayırıcının içinden ayrılabilir. Şekil 3.36'dan görülebileceği gibi manyetik alan şiddeti 2 Tesla olduğunda FeHT-NM'in ayırma etkinliği %91 olarak bulunmuştur. Buradan nanomanyetik çekirdekli FeHT-NM'in adsorpsiyon sonrası manyetik ayırıcı ile ayrılabilirdiği görülmüştür.



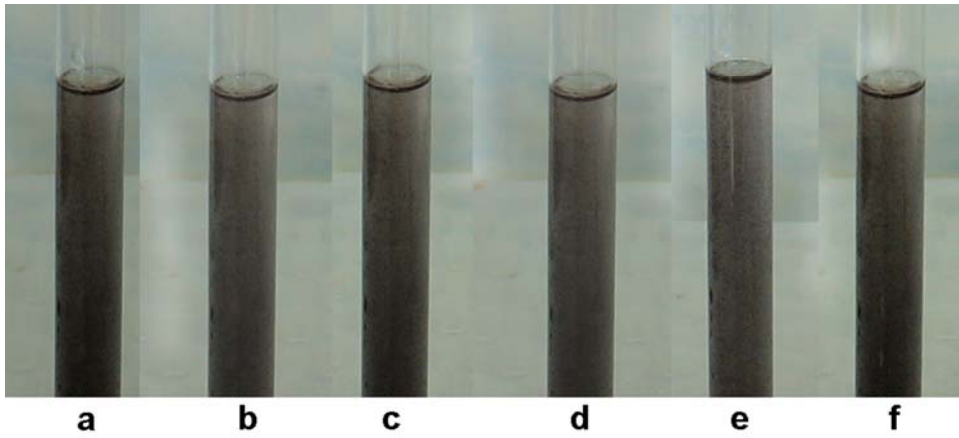
Şekil 3. 36. Manyetik alan şiddetine karşı tutunma verimi



Şekil 3. 37. Farklı manyetik alan şiddetlerinde FeHT-NM'in manyetik tutulabilirliği (a: 0 T, b: 0,23 T, c: 0,57 T, d: 1,14 T, e: 2T'da tutulmadan geçen adsorbent miktarı)



Şekil 3. 38. Farklı manyetik alan şiddetlerinde FeHT'in manyetik tutulabilirliği (a: 2 T, b: 1,14 T, c: 0,57 T, d: 0 T'da tutulan adsorbent miktarı)



Şekil 3. 39. Farklı manyetik alan şiddetlerinde NM'in manyetik tutulabilirliğinin gösterimi (a: 0 T, b: 0,11 T, c: 0,23 T, d: 0,57 T, e: 1,14 T, f: 2 T'da tutulan adsorbent miktarı)

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında FeHT ve NM'in As uzaklaştırma performansı detaylı olarak çalışılarak NM çekirdekli FeHT'nin As uzaklaştırma özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca adsorbentlerin borlu sulardan arsenik uzaklaştırmada borun etkisi de araştırılmış ve borlu sulardan arsenik uzaklaştırmasının NM çekirdekli FeHT ile yapılabileceğinin ortaya çıkartılması amaçlanmıştır.

Adsorbentlerin manyetik özellikleri araştırılarak manyetik olarak ayrılabilirlikleri test edilmiştir.

NM yüzeyinde arsenat (As(V)) ve arsenit (As(III)) adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi incelendiğinde NM ile As(V) ve As(III) adsorpsiyon miktarının başlangıç pH değeriyle çok az etkili olduğu görülmüştür. Ancak pH 12 değerinde As(V) ve As(III) adsorpsiyon miktarı azalmıştır. FeHT yüzeyinde arsenat (As(V)) ve arsenit (As(III)) adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi incelendiğinde FeHT ile As(V) ve As(III) adsorpsiyon miktarının başlangıç pH'dan bağımsız olduğu görülmektedir. NM ve FeHT için maksimum adsorpsiyonun yaklaşık pH 9 değerinde olduğu gözlemlenmiştir.

NM, FeHT ve FeHT ile As(V) ve As(III) giderilmesi için farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerle yapılan deneylerin sonunda elde edilen sonuçların Langmuir izotermine uyduğu gözlenmiştir. Bu durum bu şartlarda meydana gelen adsorpsiyonun tek tabakalı olduğu şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca elde edilen R_L değerleri $0 < R_L < 1$ şartını sağladığından As adsorpsiyonu için NM, FeHT ve FeHT-NM'in uygun bir adsorbent olduğu söylenebilir.

Birim NM, FeHT ve FeHT-NM ağırlığı başına adsorplanan As(V) ve As(III) derişimi üzerine temas süresi ve başlangıç arsenat ve arsenit derişimi etkisi incelendiğinde yaklaşık 60 dakikada dengeye gelindiği belirlenmiştir. Yalancı birinci derece kinetik ve yalancı ikinci derece kinetik modellerine göre elde edilen veriler değerlendirildiğinde yalancı ikinci derece adsorpsiyon modelinin diğer modelden daha iyi olduğu görülmektedir ($R^2 > 0,99$).

NM ve FeHT örnekleriyle As(V) ve As(III) uzaklaştırılmasında sıcaklığın etkisi incelendiğinde artan sıcaklık ile adsorbent yüzeyinde arsenik adsorpsiyonun arttığı görülmüştür. Entalpi değişiminin (ΔH°) pozitif işaretli oluşu, NM ve FeHT ile As(V) ve As(III) adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir. Serbest enerji değişiminin

(ΔG^0) negatif işaretli oluşu adsorpsiyon olayının kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. İncelenen tüm sıcaklıklarda meydana gelen entropi değişimleri (ΔS^0) ise pozitifdir. Bu durum NM ve FeHT'nin tam kararlı bir adsorbent olmayışı nedeniyle yapısındaki küçük değişikliklerle açıklanabilir.

Adsorpsiyon mekanizmasına yönelik araştırmalarda elde edilen sonuçlar göstermiştir ki; NM ile arseniğin Fe-arsenat şeklinde bir oluşumla olduğu tahmin edilmektedir. FeHT'nin As adsorpsiyonunun yapısındaki CO_3 anyonu ile yerdeğiştirme şeklinde olduğu söylenebilir.

NM, FeHT ve FeHT-NM örnekleriyle As(V) ve As(III) uzaklaştırılmasında bor konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde bor konsantrasyonu arttıkça As(V) ve As(III) adsorpsiyon özelliklerinin değişmediği görülmüştür.

NM, FeHT ve FeHT-NM adsorbentleriyle gerçek çözeltilerden arsenik uzaklaştırılmasında dozajın etkisi incelendiğinde, 613 $\mu g/L$ olan başlangıç arsenik konsantrasyonu sırasıyla 3,4 $\mu g/L$, 16,6 $\mu g/L$ ve 11,1 $\mu g/L$ 'ye düşürülmüştür.

Deneylerde kullanılan adsorbentlerin manyetik özellikleri incelendiğinde manyetik alan şiddeti 2 Tesla olduğunda NM, FeHT ve FeHT-NM'in ayırma etkinliklerinin sırasıyla %100, %54 ve %91 olduğu görülmüştür. Bu sonuçlarla NM ve NM çekirdekli FeHT'nin manyetik olarak tutulabilir olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ve konu üzerinde yapılan literatür çalışmaları değerlendirildiğinde FeHT ve FeHT-NM adsorbentlerinin farklı sıcaklıklarda ısı işlem sonrası yapısındaki CO_3 anyonunun ortamdan uzaklaşması ile oluşacak daha poroz ve daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılabilirliğin araştırılması gerektiği düşünülmektedir.

Ayrıca her bir durum ve adsorbent için desorpsiyon karakteristiklerinin araştırılarak ortaya koyulması ticari olarak değerlendirilmesi için gerekli olduğu değerlendirilmektedir.

İçme suyu kaynaklarının niteliksel ve niceliksel analizleri, bölgesel su stratejileri ve planları yapıpı belediyelere sunulması düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- Acarkan, N., 2002. Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları, 1. Uluslararası bor sempozyumu, Kütahya, Türkiye, 1-5.
- Allada, R.K., 1999. Thermochemistry of Hydrotalcite-Like Compounds Relevant To The Fate and Transport of Aqueous Metal And Anionic Species in The Environment, PhD. Thesis, Georgia Institute of Technology.
- Altundoğan, H.S., Altundoğan, S., Tümen F. ve Bildik, M., 2000. Arsenic removal from aqueous by adsorption on red mud, Waste Management, 20, 761-767.
- Altundoğan, S., 1995. Bayer Prosesi Artığı Kırmızı Çamur Kullanılarak Sulu Ortamdan Arsenik Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Anirudhan, T.S. ve Unnithan, M.R., 2007. Arsenic(V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery. Chemosphere, 66, 60-66.
- Anthemidis, A.N., Arvanitidis, V ve Stratis, J.A., 2005. On-line emulsion formation and multi-element analysis of edible oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Analytica Chimica Acta, 537, 271-278.
- Arslan, F., Arslan, C. ve Çelik, M. S., 1999. Arsenic removal through the decrepitation of colemanite ores, Powder Technology, 103, 260-264.
- Ay, A.N., Zümreoğlu-Karan, B. ve Temel, A., 2007. Boron removal by hydrotalcite-like, carbonate-free Mg-Al-NO₃-LDH and a rationale on the mechanism, Micropor. Mesopor. Mater., 98, 1-5.
- Aydın, A.O., Gülensoy, H., Akıncıoğlu, A. ve Sakarya, A., 2003. Kolemanitlerdeki arseniğin borik asit ve boraks üretimine etkisi, Baü Fen Bil. Enst. Derg., 5, 51-58.
- Aydın, Z., 2002. Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi (BRC) Kullanarak Cadde Tozlarında ve Tarım Arazilerinde Bulunan Ağır metallerin Alevli AAS ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Bang, S., 2003. Effect of Anions on Arsenic Adsorption By Iron Hydroxides, Ph.D. Thesis, Stevens Institute of Technology.
- Bang, S., Korfiatis, G.P. ve Meng, X., 2005. Removal of arsenic from water by zero-valent iron, Journal of Hazardous Materials, 121, 61-67.

- Banerjee, K., Amy, G.L., Prevost, M., Nour, S., Jekel, M., Gallagher, P.M. ve Blumenschein, C.D., 2008. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto ganular ferric hydroxide (GFH), Water Research, 42, 3371-3378.
- Başbüyük, M. ve Forster, C.F., 2003. An examination of adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red bl-n) and live activated sludge system, Process Biochem., 38, 1311-1316.
- Beyhan, M., 2003. Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bhaumik, A., Samanta, S. ve Mal, N.K., 2005. Efficient Removal of arsenic from Polluted Gound Water, Journal of Applied Sciences, 4, 467-471.
- Bilgin, A. ve Baklaya, N., 2003. Atıksudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımı, Ekoloji Çevre Dergisi, 12, 1-4.
- Bravo-Suárez, J.J., Pérez-Mozo, E.A. ve Oyama, S.T., 2004. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach, Quim. Nova, 27, 601-614.
- Bruna, F., Pavlovic, I., Barriga, C., Cornejo, J. ve Ulibarri, M.A., 2006. Adsorption of pesticides carbetamide and metamitron on organohydrotalcite, Applied Clay Science, 33, 116–124.
- Carja, G., Nakamura, R. ve Niiyama, H., 2005. Tailoring the porous properties of iron containing mixed oxides for As(V) removal from aqueous solutions, Micropor. Mesopor. Mater., 83, 94–100.
- Carja, G., Ratoi, S., Ciobanu, G. ve Balasanian, I., 2008. Uptake of As(V) from aqueous solution by anionic clays type FeLDHs, Desalination, 223, 243–248.
- Centi, G. ve Perathoner, S., 2008. Catalysis by layered materials: A review, Microporous and Mesoporous Materials, 107, 3–15.
- Chakraborty, S., Wolthers, M., Chatterjee, D. ve Charlet, L., 2007. Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica, Journal of Colloid and Interface Science, 309, 392–401.
- Chan, B.K.C. ve Dudeney, A.W.L., 2008. Reverse osmosis removal of arsenic residues from bioleaching of refractory gold concentrates, Minerals Engineering, 21, 272-278.
- Chang, W., Jones, H., Valsami, J.E. ve Garelick, H., 2007. Evaluation of the arsenic(V) removal from water by hydrotalcite-like compounds. 7th UK Chinese Association of Resources and Environment (CARE) Annual General Meeting, Geenwich.

- Chibwe, K. ve Jones, W., 1989. Synthesis of polyoxometalate-pillared layered double hydroxides via calcined precursors, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 14, 926.
- Choudhary, V.R., Choudhari, R. ve Choudhari, P., 2005. Highly active and reusable catalyst from Fe-Mg-hydrotalcite anionic clay for Friedel–Crafts type benzylation reactions, J. Chem. Sci., 117, 635-639.
- Chuang, C.L., Fan, M., Xu, M., Brown, R.C., Sung, S., Saha, B. ve Huang, C.P., 2005. Adsorption of arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls, Chemosphere, 61, 478–483.
- Clara, M. ve Magalhães, F., 2002. Arsenic. An environmental problem limited by solubility, Pure Appl. Chem., 74, 1843–1850.
- Cong, L., 2004. Sorption/Desorption of Arsenic to Nanometer Scale Magnetite, Ph.D Thesis, Rice University, Houston, Texas.
- Costantino, U., Marmottini, F., Nochetti, M. ve Vivani, R., 1998. New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds 2 characterisation and properties of the obtained materials, J. Inorg. Chem., 1439–1446.
- Cumbal, L., 2004. Polymer-Supported Hydrated Fe Oxide(HFO) Nanoparticles: Characterization and Environmental Applications, PhD Thesis, Lehigh University, Bethlehem.
- Chiou, M.S. ve Li, H.Y., 2002. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads, J. Hazard. Mater., 93, 248–263.
- Çıtak, D., 2006. Zeytinyağı ve Pirina Yağındaki BAP Kirliliğinin HPLC ile Tespiti, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Çolak, M., Gemici, Ü. ve Tarcan, G., 2003. The effects of colemanite deposits on the arsenic concentrations of soil and groundwater in igdeköy-emet, Kütahya, Turkey. Water, Air, and Soil Pollution, 149, 127–143.
- Çöl, M. ve Çöl, C., 2003. Environmental boron contamination in waters of Hisarcik area in the Kutahya Province of Turkey, Food and Chemical Toxicology, 41, 1417–1420.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. ve Mereb, M., 2002. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, Advances in Environ. Res., 6, 533-540.
- Das, J., Das, D., Dash, G.P. ve Parida, K.M., 2002. Studies on Mg/Fe hydrotalcite-like-compound (HTlc)- Removal of inorganic selenite (SeO_3^{2-}) from aqueous medium, J. Colloid Interf. Sci., 251, 26–32.

- Das, J., Das, D., Dash, G.P., Das, D.P. ve Parida, K.M., 2004. Studies on Mg/Fe hydroxalcalite-like-compound (HTlc)—II. Removal of chromium (VI) from aqueous medium, Int. J. Environ. Stud., 61, 605–616.
- Das, J., Patra, B.S., Baliarsingh, N. ve Parida, K.M., 2006. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions, Applied Clay Science, 32, 252-260.
- Dixit, S. ve Hering, J.G., 2003. Comparison of arsenic(v) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility, Environ. Sci. Technol., 37, 4182–4189.
- Doğan, M. ve Doğan, A.Ü., 2007. Arsenic mineralization, source, distribution, and abundance in the Kutahya region of the western Anatolia, Turkey, Environ Geochem Health, 29 119-129.
- Doğan, M., Alkan, M. ve Onganer, Y., 2000. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite, Water, Air and Soil Pollution, 120, 229–248.
- Dousovai, B., Machovic, V., Kolousek, D., Kovanda, F. ve Dornicak, V., 2003. Sorption of As(V) species from aqueous systems, Water, Air, and Soil Pollution, 149, 251–267.
- Dönmez, Z., 2006. Genişletilmiş Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Modelinin Zeolitler Üzerinde Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Duker, A.A., Carranza, E.J.M. ve Hale, M., 2005. Arsenic geochemistry and health, Environment International, 31, 631–641.
- Dupin, J.C., Martinez, H., Guimon, C., Dumitriu, E. ve Fecete, I., 2004. Intercalation compounds of Mg–Al layered double hydroxides with dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization, Applied Clay Science, 27, 95–106.
- Duran, C., 2000. Bazı Eser Elementlerin XAD-2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten sonra AAS ile Analizleri, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Driehaus, W. ve Jekel, M., 1992. Determination of As(III) and total inorganic arsenic by on-line pretreatment in hydride generation atomic absorption spectrometry, Fresenius J. Anal. Chem., 343, 352–356.
- EPA 600, 2001. Laboratory Study on the Oxidation of Arsenic III to Arsenic V, United States Environmental Protection Agency, EPA 600-R-01-021, USEPA, Washington, DC.

- EPA 815, 2000. Arsenic Occurrence in Public Drinking Water Supplies, United States Environmental Protection Agency, EPA-815-R-00-023, USEPA, Washington, DC.
- EPA 816, 2002. The U.S. Environmental Protection Agency, Implementation Guidance for the Arsenic Rule, United States Environmental Protection Agency, EPA 816-D-02-005, USEPA, Washington, DC.
- Ersoy, A., 1995. Kolemanitteki Arsenik İçeriğinin Uzaklaştırılması İçin Bir Yöntem, Yüksek Lisans Tezi, M.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ersoy, B., 2000. Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Klinoptilolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmasının İncelenmesi ve Modifiye Klinoptilolit ile Sıvılardaki Non-İyonik Kirleticilerin Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Eskandarpour, A., Sassa, K., Bando, Y., Ikuta, H. ve Iwai, K., 2007. Creation of nanomagnetite aggregated iron oxide hydroxide for magnetically removal of fluoride and phosphate from wastewater, ISIJ International, 47, 558-562.
- Ferreira, O. P., Alves, O. L., Gouveia, D. X., Souza, Filho, A. G., de Paiva J. A.C. ve Filho, J. M., 2004. Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds, Journal of Solid State Chemistry, 177, 3058-3069.
- Ferreira, O.P., Moraes, S.G., Duran, N., Cornejo, L. ve Alves, O.L., 2006. Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite-like compounds, Chemosphere, 62, 80-88.
- Frost, R.L. ve Erickson, K.L., 2004. Thermal decomposition of synthetic hydrotalcites reevesite and pyroaurite, Journal of Thermal Analysis and Calorimetri, 76, 217-225.
- Frost, R.L. ve Musumeci, A.W., 2006. Nitrate absorption through hydrotalcite reformation, Journal of Colloid and Interface Science, 302, 203-206.
- Frost, R.L., Musumeci, A.W., Adebajo, M.O. ve Martens W., 2007. Using thermally activated hydrotalcite for the uptake of phosphate from aqueous media, Journal Of Thermal Analysis And Calorimetri, 89, 95-99.
- Fujimoto, M., 2001. The Removal of Arsenic From Drinking Water By Carbon Adsorption, Michigan State University, Department of Civil and Environmental Engineering, Msc. Thesis.
- Furman, N.H., 1962. Standard Methods of Chemical Analysis, Volume 1, Sixth Edition, D.Van Nostrand Company, Newyork.

- Gemici, Ü., Tarcan, G., Çolak, M. ve Helvacı, C., 2004. Hydrogeochemical and hydrogeological investigations of thermal water in the emet area (Kütahya, Turkey), Applied Geochemistry, 19, 105-117.
- Gemici, Ü., Tarcan, G., Helvacı, C. ve Somay, A.M., 2008. High arsenic and boron concentrations in groundwaters related to mining activity in the Bigadiç Borate Deposits (Western Turkey), App. Geochemistry, 23, 2462-2476.
- Genç-Fuhrman, H., Tjell, J.C. ve McConchie, D., 2004. Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol). Journal of Colloid and Interface Science, 271, 313–320.
- Gillman, G.P., 2006. A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite, Science of the Total Environment, 366, 926–931.
- Goh, K.H., Lim, T.T. ve Dong, Z., 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, Water Research, 42, 6-7,1343-68.
- Guo, H., Stüben, D. ve Berner, Z., 2007. Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite, Applied Geochemistry, 22, 1039-1051.
- Güngörmüş, A.H. ve Haydar, A., 2006. Bor madeni, arsenik ve yaşam hakkı, Standart Dergisi, 529, 100-107.
- Habashi, F., 1995. Handbook of Extractive Metallurgy, Universite Leval, Canada.
- Hakala, E. ve Pyy, L., 1992. Selective determination of toxicologically important arsenic species in urine by high-performance liquid chromatography–hydride generation atomic absorption spectrometry, J. Anal. Atom. Spectrom., 7, 191-196.
- Han, B., Runnells, T., Zimbron, J. ve Wickramasinghe, R., 2002. Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration, Desalination, 145, 293-298.
- Hansen, S. H., Larsen, E. H., Pritzl, G. ve Cornett, C., 1992. Separation of seven arsenic compounds by high-performance liquid chromatography with on-line detection by hydrogen–argon flame atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, J. Anal. Atom. Spectrom., 7, 629-634.
- Haris, L.A., 2002. Polymer Stabilized Magnetite Nanoparticles and Poly(propylene oxide) Modified Styrene-Dimethacrylate Networks, Ph.D. Thesis, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University Blacksburg, Virginia.
- Hassoy, H., 2007. Nadir Toprak Elementleri Alaşımli Sabit Miknatıslı Rulo Tipi Kuru Manyetik Ayırıcılarda İşlem Parametreleri ile Ayırım Performansı Arasındaki İlişkilerin İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Helvacı, C. ve Alonso, R.N., 2000. Borate deposits of turkey and argentina; a summary and geological comparison, Turkish Journal of Earth Sciences, 9, 1-27.
- Hibino, T. ve Tsunashima, A., 1998. Characterization of repeatedly reconstructed mg-al hydrotalcite-like compounds: gradual segregation of aluminum from the structure, Chem. Mater., 10, 4055-4061.
- Hibino, T., Uchisawa, J. ve Tunashima, A., Report of NIRE (National institute for resources and environment), Synthesis and Applications of Hydrotalcite-Type Anionic Clays, (28), August: 1. http://www.aist.go.jp/NIRE/publica/hokohu/h28/h28_e.htm, 13 Ocak 2009.
- Hinz, C., 2001. Description of sorption data with isotherm equations, Geoderma, 99, 225-243.
- Hong, H.J., Kim, H., Baek, K. ve Yang, J.W., 2008. Removal of arsenate, chromate and ferricyanide by cationic surfactant modified powdered activated carbon, Desalination, 223, 221-228.
- Hosni, K. ve Srasra, E., 2007. Nitrate adsorption from aqueous solution by $M^{II}-Al-CO_3$ layered double hydroxide, Inorganic Materials, 44, 742-749.
- Houri, B., Legouri, A., Barroug, A., Forano, C. ve Besse, C., 1999. Removal of chromate ions from water by anionic clays, J. Chim. Phys., 96, 455-463.
- Höl, A.Ö., 2005. İnorganik Arsenik Deriştirilmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Hung, D.Q., Nekrassova, O. ve Compton, R.G., 2004. Analytical methods for inorganic arsenic in water: review, Talanta, 64, 269-277.
- Iyi, N., Matsumoto, T., Kaneko, Y. ve Kitamura, K., 2004. Deintercalation of carbonate ions from a hydrotalcite-like compound: enhanced decarbonation using acid-salt mixed solution, Chem. Mater., 16, 2926-2932.
- İkizoğlu, E., 2008. Sularda arsenik, Kimya Mühendisliği Dergisi, 170, 28-30.
- Johnston, R. ve Heijnen, H., 2001. Safe Water Technology, United Nations synthesis report on Arsenic in Drinking Water, <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsacd/arsenico/technologies/Han.pdf>, 6 Ocak 2009.
- Kang, M.R., Lim, H.M., Lee, S.C., Lee, S. ve Kim, K.J., 2005. Layered double hydrotalcite and anion exchange capacity, Azojomo Journal of Materials, 38, 17-26.
- Kara, M., 1999. Toksik Ağır Metal İyonlarının Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizması, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Karaman, N., 2007. Emet-Hisarçık Bor Madeni Havzasındaki Suların İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Karapınar, N., 2003. Atık su arıtımında manyetik ayırma yöntemi; manyetik aşılama tekniği kullanılarak fosfatın atık sulardan uzaklaştırılması, Madencilik, 42, 19-26.
- Katsoyiannis, I.A. ve Zouboulis, A.I., 2004. Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwater, Water Research, 38, 17-26.
- Keller, J.U. ve Staudt, R., 2005. Gas Adsorption Equilibria Experimental Methods and Adsorptive Isotherms, Springer, New York.
- Kiso, Y., Jung, Y.J., Yamata, T., Nagai, M. ve Min, K.S., 2005. Removal properties of arsenic compounds with synthetic hydrotalcite compounds, Water Supply, 5, 75-81.
- Koch, B., 1998. Structures and properties of anionic clay minerals, Hyperfine Interactions, 117, 157-131.
- Korngold, E., Belayev, N. ve Aronov, L., 2001. Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers, Desalination, 141, 81-84.
- Kovanda, F., Kolousek, D., Cılova, Z. ve Hulinsky, V., 2005. Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions, Applied Clay Science, 28, 101-109.
- Kovanda, F., Kovacsova, E. ve Kolousek, D., 1999. Removal of anions from solution by calcined hydrotalcite and regeneration of used sorbent in repeated calcination-rehydration-anion exchange processes, Collect. Czech. Chem. Commun, 64, 1517-1528.
- Kumaresan, M. ve Riyazuddin, P., 2001. Overview of speciation chemistry of arsenic, Current Science, 80, 837-846.
- Kundu, S. ve Gupta, A.K., 2006. Investigations on the adsorption efficiency of iron oxide coated cement (IOCC) towards As(V)-kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, Colloids and Surfaces, 273, 121-128.
- Kundu, S. ve Gupta, A.K., 2007. Adsorption characteristics of As(III) from aqueous solution on iron oxide coated cement (IOCC), Journal of Hazardous Materials, 142, 97-104.
- Kuriakose, S., Singh, T.S. ve Pant, K.K., 2004. Adsorption of As(III) from aqueous solution onto iron oxide impregnated activated alumina, Water Qual. Res. J. Can. 39, 258-266.

- Kustrowski, P., Chmielarz, L., Bozek, E., Sawalha, M. ve Roessner, F., 2004. Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg–Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH₃ and CO₂, Materials Research Bulletin, 39, 263–281.
- Kuzawa, K., Jung, Y.J., Kiso, Y., Yamada, T., Nagai, M. ve Lee, T.G., 2006. Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent, Chemosphere, 62 1, 45–52.
- Labajos, F.M., Rives, V. ve Ulibarri, M.A., 1992. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of mg-al hydrotalcite-like materials, Journal of Materials Science, 27, 1546-1552.
- Lakshmipathiraj, P., Narasimhan, B.R.V., Prabhakar, S. ve Bhaskar, S.G., 2006. Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 136, 281–287.
- Lazaridis, N.K., Hourzemanoglou, A. ve Matis, K.A., 2002. Flotation of metal-loaded clay anion exchangers. Part II: the case of arsenates, Chemosphere, 47, 319–324.
- Lazaridis, N.K., Karapantsios, T.D. ve Georgantas, D., 2003. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption, Water Research, 37, 3023–3033.
- Lazaridis, N.K., Pandi, T.A. ve Matis, K.A., 2004. Chromium(VI) removal from aqueous solutions by Mg–Al–CO₃ hydrotalcite: sorption–desorption kinetic and equilibrium studies, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 2209–2215.
- Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B., Bollinger, J-C., 2002. Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides, J. Colloid Interf. Sci., 255, 52–58.
- Lenoble, V., Laclautre, C., Deluchat, V., Serpaud, B. ve Bollinger, J.C., 2005. Arsenic removal by adsorption on iron(III) phosphate, Journal of Hazardous Materials, 123, 262–268.
- Li, F. ve Duan, X., 2005. Applications of layered double hydroxides, Struct. Bond., 119, 193–23.
- Li, S.P. ve Zhou, Z.P., 2006. Synthesis and characterization of the mixed Mg/Al hydrotalcite-like compounds, Journal of Dispersion Science and Technology, 27, 1079–1084.
- Lim, S.F., Zheng, Y.M. ve Chen, J.P., 2009. Organic arsenic adsorption onto a magnetic sorbent, Langmuir, 25, 4973–4978.

- Liu, Y.T., Wang, M.K., Chen, T.Y., Chiang, P.Y., Huang, P.M. ve Lee, J.F., 2006. Arsenate sorption on lithium/aluminum layered double hydroxide intercalated by chloride and on gibbsite: sorption isotherms envelopes and spectroscopic studies, Environ. Sci. Technol., 40, 7784-7789.
- Maiti, A., DasGupta, S., Basu, J.K. ve De, S., 2007. Adsorption of arsenite using natural laterite as adsorbent, Separation and Purification Technology, 55, 350–359.
- Manju, G. N. ve Anirudhan, T. S., 2000. Treatment of arsenic(III) containing wastewater by adsorption on hydrotalcite, Indian Journal of Environmental Health, 42, 106-112.
- Manna, B. ve Ghosh, U.C., 2007. Adsorption of arsenic from aqueous solution on synthetic hydrous stannic oxide, Journal of Hazardous Materials, 144, 522–531.
- Manoharan, V., 2002. Investigation of Novel Approach for Arsenic Removal From Water Using Modified Rhyolite, Msc. Thesis, Bachelor of Technology, Periyar University Tamilnadu, India.
- Martinson, C.A., 2008. Evaluation of Cupric Oxide (CuO) Nanoparticles in the Removal of Arsenic Species from Goundwater across a Wide Range of Natural Conditions, Msc. Thesis, University of Wyoming.
- Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Zamboulis, D. ve Valtadorou, A.V., 1999. Sorption of As(V) by goethite partiles and sudy of their flocculation, Water, Air and Soil Pollution, 297-316.
- Mayo, J.T., Yavuz, C.T., Yean, S., Cong, L., Shipley, H., Yu, W., Falkner, J., Kan, A., Tomson, M. ve Colvin, V.L., 2007. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. Science and Technology of Advanced Materials, 8, 71–75.
- Mohan, D. ve Pittman, C.U., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review, Journal of Hazardous Materials, 142, 1–53.
- Mondal, P., Majumder, C.B. ve Mohanty, B., 2006. Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments, Journal of Hazardous Materials, 137, 464–479.
- Na, L., Maohong, F., Johannes, V.L., Basudeb, S., Hongqun, Y. ve Huang, C. P., 2007. Oxidation of As(III) by potassium permanganate, Journal of Environmental Sciences, 19, 783–786.
- Nakahira, A., Kubo, T. ve Murase, H., 2007. Synthesis of ldh-type clay substituted with fe and ni ion for arsenic removal and its application to magnetic separation, Ieee Transactions on Magnetics, 43, 182-191.
- Nanor, J., 1999. Removal and Stabilization of Arsenic, Msc. Thesis, University of Nevada, Reno.

- Navarro, P. ve Alguacil, F.J., 2002. Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon, Hydrometallurgy, 66, 101–105.
- Newcombe, R.L., 2003. Arsenic Removal from Drinking Water, Ph.D. Thesis, University of Idaho.
- Nishida, S., Takesoe, S., Yamasaki, Y. ve Nakahira, A., 2004. Attempt of arsenic removal in wasted water by inorganic materials, 14th International Conference on the Properties of Water and Steam, Japan.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Vander Meeren, P. ve Verstraete, W., 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash, Chemosphere, 53, 655-665.
- Ogawa, M. ve Kaiho, H., 2002. Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles, Langmuir, 18, 4240-4242.
- Oh, J.M., Hwang, S.H. ve Choy, J.H., 2002. The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles, Solid State Ionics, 151, 285–291.
- Oliveira, L.C.A., Rios, R.V.R.A., Fabris, J.D., Sapag, K., Garg, V.K. ve Lago, R.M., 2003. Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, Applied Clay Science, 22, 169– 177.
- Oliveira, L.C.A., Rios, R.V.R.A., Fabris, J.D., Garg, V.K., Sapag, K., ve Lago, R.M., 2002. Activated carbon/ iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, Carbon, 40, 2177–2183.
- Oruç, N., 2004. Emet-Kütahya İçme Sularında Arsenik Düzeyi, Önemi ve Bor Yatakları ile İlişkisi, Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 469-475.
- Pagano, M.A., Forano, C. ve Besse, J.P., 2003. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction-control of size and morphology, J. Mater. Chem., 13, 1988–1993.
- Palmer, S.J., Frost, R.L. ve Nguyen, T., 2008. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides, Coordination Chemistry Reviews, 253, 250–267.
- Panda, H.S., Srivastava, R. ve Bahadur, D., 2008. Stacking of lamellae in Mg/Al hydrotalcites: Effect of metal ion concentrations on morphology, Materials Research Bulletin, 43, 1448–1455.
- Pecenyuk, S.I., 1999. The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides, Russian Chemical Bulletin, 48, 1017-1023.

- Pedersen, H.D., 2006. The transformation of Fe(III) oxides catalysed by Fe²⁺ and the fate of arsenate during transformation and reduction of Fe(III) oxides, Ph.D. Thesis, Institute of Environment & Resources Technical University University of Denmark.
- Pereira, P.A.L., Dutra, A.J.B. ve Martins A.H., 2007. Adsorptive removal of arsenic from river waters using pisolite, Minerals Engineering, 20, 52–59.
- Pozebon, D., Valderi L. Dressler V.L. ve Curtius, A., 1998. Determination of trace elements in biological materials by ETV-ICP-MS after dissolution or slurry formation with tetramethylammonium hydroxide, J. Anal. At. Spectrom., 13, 1101–1105.
- Qiu, W. ve Zheng, Y., 2007. Arsenate removal from water by an alumina-modified zeolite recovered from fly ash, Journal of Hazardous Materials, 148, 721–726.
- Rahman, M.H., 2002. Experimental and Numerical Modeling Studies of Arsenic Removal with Wood Ash From Aqueous Streams, Msc Thesis, Dalhousie University.
- Ramakrishna, M., 2006. Adsorption Characteristics of Iron Oxide-Coated Sand for Arsenic Removal from Water, Msc Thesis, University of Regina, Canada.
- Ramesh, A., Hasegawa, H., Maki, T. ve Ueda, K., 2007. Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solution by polymeric Al/Fe modified montmorillonite, Separation Purification Technology, 56, 89-96.
- Rauret, G., Rubio, R. ve Prado, A., 1991. Arsenic speciation using HPLC-HG-ICP-AES with gas-liquid separator, J. Anal. Chem., 340, 157-160.
- RG 25730, 2005. İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik, T.C. Sağlık Bakanlığı, 17 Şubat 2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazete, Ankara.
- Reddy, P.G., 2004. Removal of Arsenic from Drinking Water by Iron Oxide Coated Pumice Stone, Department of Environmental Science and Engineering, The University of Texas, Msc Thesis.
- Ricci, G.R., Shepard, L.S., Colovos G. ve Hester. N.E., 1981. Ion chromatography with atomic absorption spectrometric detection for determination of organic and inorganic arsenic species, Anal. Chem., 53 610–613.
- Rivera, J.A., Fetter, G., Banos, L., Guzman, J. ve Bosch, P., 2008. New hydroxyapatite–hydroxalcite composites I. Synthesis, J Porous Mater., doi: 10.1007/s10934-008-9227-6.
- Rives, V., 2001. Layered Double Hydroxides: Present and Future, Nova Science Publishers, Inc., New York.

- Seida, Y. ve Nakano, Y., 2000. Removal of humic substances by layered double hydroxide containing iron, Water Research, 34, 1487-1494.
- Seron, A. ve Delorme, F., 2008. Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69, 1088–1090.
- Shahrivari, Z., 2005. Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxide (LDH), Msc. Thesis, University of Southern California.
- Shih, M.C., 2005. An overview of arsenic removal by pressure-driven membran process, Desalination, 172, 85-87.
- Shipley, H.J., 2007. Magnetite Nanoparticles for Removal of Arsenic from Drinking Water. Rice University, PhD Thesis.
- Singh, D.B., Prasad, G. ve Rupainwar, D.C., 1996. Adsorption technique for the treatment of As(V)-rich effluents, Colloid Surf., 49–56.
- Singh, T.S. ve Pant, K.K., 2004. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina, Sep. Purif. Technol., 36, 139–147.
- Solozhenkin, P.M., Deliyanni, E.A., Bakoyannakis, V.N., Zouboulis, A.I. ve Matis, K.A., 2003. Removal of As(V) ions from solutions akaganeite FeO(OH) nanocrystals, J. Mining Sci. 39, 287–296.
- Szekeres, M., Szechenyi, A., Stepan, K., Haraszti, T. ve Dekany, I., 2005. Layer-by-layer self-assembly preparation of layered double hydroxide/polyelectrolyte nanofilms monitored by surface plasmon resonance spectroscopy, Colloid Polym Sci., 283, 937–945.
- Tamura, H., Chiba, J., Ito, M., Takeda, T., Kikkawa, S., Mawatari, Y. ve Tabata, M., 2006. Formation of hydrotalcite in aqueous solutions and intercalation of ATP by anion Exchange, Journal of Colloid and Interface Science, 300, 648–654.
- Tao, Q., Zhang, Y., Zhang, X., Yuan, P. ve He, H., 2006. Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio, Journal of Solid State Chemistry, 179, 708–715.
- Tekin, N., Kadıncı, E., Demirbaş, Ö., Alkan, M. ve Kara, A., 2006. Adsorption of polyvinylimidazole onto kaolinite, Journal of Colloid and Interface Science, 296, 472-479.
- Tezuka, S., Chitrakar, R., Sonoda, A., Ooi, K. ve Tomida, T., 2004. Studies on selective adsorbents for oxo-anions. Nitrate ionexchange properties of layered double hydroxides with different metal atoms, Geen Chem., 6, 104–109.

- Thirunavukkarasu, O.S., 2002. Removal of Arsenic from Drinking Water, PhD Thesis, Regina University, Regina, Saskatchewan.
- Thirunavukkarasu, O.S., Viraraghavan, T. ve Subramanian, K.S., 2003. Arsenic removal from drinking water by iron-oxide coated sand, Water, Air, and Soil Pollution, 142, 95-111.
- Toraishi, T., Nagasaki, S. ve Tanaka, S., 2002. Adsorption behavior of IO_3^- by CO_3 and NO_3 hydrotalcite, Applied Clay Science, 22, 17– 23.
- Torrens, K.D., 1999. Evaluating arsenic removal Technologies, Pollution Engineering, 31, 25-27.
- TS 266, 1984. İçme Suları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 3581, 1996. Su Kalitesi-Toplam Arsenik Tayini-Gümüş Dietilditiyokarbamat Spektrofotometrik Metot, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Türkmen, A., 2003. İskenderun Körfezi'nde Deniz Suyu, Askıdaki Katı Madde, Sediment ve Dikenli Taş İstiridyesi'nde (*Spondylus Spinosus* Schreibers, 1793) Oluşan Ağır Metal Birikimi Üzerine Araştırma, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Tükyılmaz, A., 2005. Sepiyolit'in Elektrokinetik özellikleri ve Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Uğurlu, G., 2006. Fenton Reaktifi ve Demir Sülfat / Dikromat Yükseltgenleriyle Demir Kolonunda Sulardan Arsenik Ve Krom Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ulibarri, M.A., Barriga, C., Hermosin, M.C., Cornejo, J. ve Pavlovic, I., 2001. Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity, Applied Clay Science, 18, 17–27.
- URL-1, 2002. www.epa.gov, Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste and Water, 27 Mayıs 2008.
- URL-2, 2006. www.etd.lib.fsu.edu/theses/available/etd-11222004-215827/unrestricted/03_HA_Chap2.pdf, Prefatory aspects of the study, 6 Ocak 2009.
- URL-3, 2001. www.etimaden.gov.tr, 6 Ocak 2009.
- URL-4, 2001. www.nap.edu/openbook.php?record-id=10194, 14 Mayıs 2007.
- URL-5, 2006. www.cluin.org/contaminantfocus/default.focus/sec/arsenic/Environmental_Occurrence, 6 Ocak 2009.

- URL-6, 2008. www.mustafaaltinisik.org.uk/78-uzm-05.ppt, Standart Analitik Teknikler, 7 Ocak 2009.
- URL-7, 2000. www.shsu.edu/~chemistry/primers/pdf/HGAAS.pdf, Hydride Generation Atomic Absorption Spectroscopy, 8 Ocak 2009.
- URL-8, 2003. www.epa.gov, Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook For Small Systems, 4 Haziran 2008.
- URL-9, 2003. www.epa.gov/ogwdw/arsenic/pdfs/handbook_arsenic_treatment-tech.pdf, Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems, 8 Ocak 2009.
- URL-10, 2006. www.geocities.com/mecakmak/files/adsor.pdf, Adsorpsiyon Teorisi, 8 Aralık 2007.
- URL-11, <http://webmineral.com/data/Magnetite.shtml>, 13 Mart 2009.
- Vasireddy, D., 2005. Arsenic Adsorption onto Iron-Chitosan Composite from Drinking Water, Msc. Thesis, University of Missouri, Columbia.
- Veli, S. ve Akyüz, B., 2007. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, Journal of Hazardous Materials, 149, 226–233.
- Wakui, Y., Ebina, T., Matsunaga, H., ve Suzuki, T., 2002. Solvent extraction of As(V) with dispersed ultrafine magnetite particles, Analytical Sciences, 18, 793-798.
- Wang, J., You, J., Yang, P., Zhong, C., Li, Z., Zhang, M. ve Jing, X., 2008. New magnetic Ni-Al hydrotalcite-like materials synthesis and characterization, Materials Science-Poland, 26.
- Wang, S. ve Mulligan, C.N., 2006. Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater, Journal of Hazardous Materials, B138, 459–470.
- Wang, Y., Zhang, F., Xu, S., Wang, X., Evans, D.G. ve Duan, X., 2008. Preparation of layered double hydroxide microspheres by spray drying, In.Eng.Chem.Res., 5746-5750.
- Wang, Y. ve Reardon, E.J., 2001. Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water, Appl. Geochem., 16, 531-539.
- WHO, 1981. Arsenic, Environmental Health Criteria 18 IPCS International Program on Chemical Safety, Vammalankırjapaino, Vammala, Finland.
- WHO, 1993. Guidelines for Drinking-Water Quality. Volume 1: Recommendations, 2nd Editions. World Health Organization. Geneva.

- Wickramasinghe, S.R., Han, B., Zimbron, J., Shen, Z. ve Karim, M.N., 2004. Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh, Desalination, 169, 231-244.
- Wright, J., 2002. Removal of Organic Colours From Raw Water Using Hydrotalcite, Individual Inquiry, Department of Chemical Engineering.
- Yağmur, F. ve Hancı, A., 2002. Arsenik, STED, 11, 250-251.
- Yang, L., Dadwhal, M., Shahrivari, Z., Ostwal, M., Liu, P.K.T., Sahimi, M. ve Tsotsis T.T., 2006. Adsorption of arsenic on layered double hydroxides: effect of the particle size, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 4742-4751.
- Yang, L., Shahrivari, Z., Liu, P.K.T., Sahimi, M. ve Tsotsis, T.T., 2005. Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH), Ind. Eng. Chem. Res., 44, 6804-6815.
- Yang, Z., Zhou, H., Zhang, J. ve Cao, W., 2007. Relationship between Al/Mg ratio and the stability of single-layer hydrotalcite, Acta Phys. -Chim. Sin., 23, 795-800.
- Ye, Y., Ji, S.S., Wu, D.D., Zheng, L.B. ve Zhang, W.R., 2005. Experimental research on the absorption mechanism of two types of mineral precursor on As(III) anion, Kuangwu Yanshi, 25, 109-113.
- Yean, S., Cong, L., Yavuz, C.T, Mayo, J.T., Yu, W., Kan, A.T., Colvin, V.L. ve Tomson, M., 2005. Focus Section: Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. Materials Research, 20, 3255-3264.
- Yıldız, N., 2004. Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu, Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, Ankara Üniversitesi, 13 Temmuz, Ankara.
- Yılmaz, N., 2007. Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Yılmaz, S. ve Atalay, B., 2001. Termik Santral Uçucu Küllerinde Çinko İyonlarının Adsorpsiyonu, Bitirme Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, Manisa.
- Yuan, P., Fan, M., Yang, D., He, H., Liu, D., Yuan, A., Zhu, J.X. ve Chen, T., 2009. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 28, 1113-1123.
- Yun Liu, B.H., 2006. Contaminants Removal From Water Using Nanoparticles, Msc. Thesis, California state University, Fullerton.

- Zaw, M. ve Emmett, M.T., 2002. Arsenic removal from water using advanced oxidation process, Toxicology Letters, 133, 113-118.
- Zhang, F. ve Hideaki, I., 2005. Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system, Chemosphere, 60, 319–325.
- Zhang, J., Zhang, F., Ren, L., Evans, D.G. ve Duan, X., 2004. Synthesis of layered double hydroxide anionic clays intercalated by carboxylate anions, Materials Chemistry and Physics, 85, 207–214.
- Zhang, Q.L., Lin, Y.C., Chen, X. ve Gao, N.Y., 2007. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water, Journal of Hazardous Materials, 148, 671–678.
- Zhang, S., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Ren, H. ve Wang, J., 2008. Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud, Journal of Hazardous Materials, 152, 486–492.
- Zhang, W., Singh, P., Paling, E. ve Delides, S., 2004. Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores, Minerals Engineering, 17, 517-524.
- Zhou, C.Y., Wong, M.K., Koh, L.L. ve Wee, Y.C., 1997. Evaluation of high-pressure microwave digestion methods for hydride generation atomic absorption spectrometric determination of total selenium and arsenic in sediment, Mikrochim. Acta, 127, 77-83.
- Zhou, P., Huang, J.C., Lý, AWF. ve Wei, S., 1999. Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor, Wat. Res., 33, 1918-1924.
- Zou, L., 2007. Arsenic Removal from Industrial Wastewater by Photo-oxidation, Msc. Thesis, Carleton University Ottawa, Ontario, Canada.

6. EKLER

Ek Tablo 6.1. 180 dakikalık denge süresi sonunda adsorbentlerin adsorbe ettiği As miktarları ($\mu\text{g/g}$) ve çözelti denge konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$)

Adsorbent Adı	As(V)			As(III)		
	C_0 ($\mu\text{g/L}$)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e ($\mu\text{g/g}$)	C_0 ($\mu\text{g/L}$)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e ($\mu\text{g/g}$)
NM	139	0,4	18,0	99	0,4	9,6
	362	1,0	35,9	309	2,9	30,5
	549	3,2	109,0	518	3,6	51,3
	1063	8,8	104,8	1151	5,8	114,2
	2100	33,3	205,3	2110	18,8	208,5
FeHT	139	2,3	13,6	99	4,7	9,4
	362	6,0	35,6	309	29,6	27,9
	549	9,2	53,9	518	53,2	46,4
	1063	20	104,5	1151	89,7	106,1
	2100	38,8	206,1	2110	136,7	197,3
FeHT-NM	139	0,4	13,8	139	1,2	9,7
	362	1,6	36,0	362	4,9	30,4
	549	2,7	54,6	549	20,7	49,7
	1063	5,6	105,7	1063	30	112,1
	2100	9,7	209,0	2100	112	199,8

Ek Tablo 6.2. NM yüzeyine As(V) adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri

Parametre	Değer	R^2
Langmuir izoterm		
Q ($\mu\text{g/g}$)	204	0,98
b	0,20	
Freundlich izoterm		
K_f	34,6	0,91
n	1,81	

Ek Tablo 6.3. NM yüzeyine As(III) adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri

Parametre	Değer	R^2
Langmuir izoterm		
Q ($\mu\text{g/g}$)	138,9	0,97
b	0,16	
Freundlich izoterm		
K_f	17,7	0,94

n	1,17
-----	------

Ek Tablo 6.4. FeHT yüzeyine As(V) adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri

Parametre	Değer	R^2
Langmuir izoterm		
Q ($\mu\text{g/g}$)	2716,5	0,99
b	0,002	
Freundlich izoterm		
K_f	6,2	0,99
n	1,04	

Ek Tablo 6.5. FeHT yüzeyine As(III) adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri

Parametre	Değer	R^2
Langmuir izoterm		
Q ($\mu\text{g/g}$)	80,3	0,96
b	0,02	
Freundlich izoterm		
K_f	1,9	0,93
n	1,14	

Ek Tablo 6.6. FeHT-NM yüzeyine As(V) adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri

Parametre	Değer	R^2
Langmuir izoterm		
Q ($\mu\text{g/g}$)	120,3	0,98
b	0,32	
Freundlich izoterm		
K_f	26,5	0,98
n	1,19	

Ek Tablo 6.7. FeHT-NM yüzeyine As(III) adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri

Parametre	Değer	R^2
Langmuir izoterm		
Q ($\mu\text{g/g}$)	121,4	0,98
b	0,07	
Freundlich izoterm		
K_f	9,0	0,93
n	1,48	

ÖZGEÇMİŞ

Tuğba TÜRK, 1978 yılında Trabzon'da doğdu. İlköğrenimini Kurtuluş İlköğretim Okulu'nda, orta öğrenimini Kanuni Orta Okulu'nda, lise öğrenimini ise Trabzon Lisesi'nde tamamladı. 1996 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü'nü kazandı ve 2000 yılında mezun oldu. 2001 yılında K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2004 yılında yüksek lisansını tamamlayarak aynı anabilim dalında doktora öğrenimine başladı. 2004 yılında Maden Mühendisliği Anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen KTÜ Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünde Araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir. Evli olup, iyi derecede İngilizce bilmektedir.