

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fe₃O₄ KAPLI AKTİF KARBON İLE ARSENİK GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nilgün BAŞOK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ

Mayıs 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Fe₃O₄ KAPLI AKTİF KARBON İLE ARSENİK
GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nilgün BAŞOK

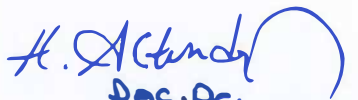
Enstitü Anabilim Dalı

KİMYA

Enstitü Bilim Dalı

ANORGANİK KİMYA

Bu tez 31.05./2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Doç.Dr.
Hüseyin...ALTUNBAŞ
Jüri Başkanı


Doç.Dr.
Esra...ALTINTAŞ
Üye


Doç.Dr.
Fatih...ŞENMEZ
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Nilgün BAŞOK

10.05.2019

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, çalışmalarımızın başından sonuna kadar her aşamasıyla titizlikle, sabırla ilgilenen ve yardımlarını esirgemeyen, destek veren, doğru şekilde yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışma aşamasında laboratuvar olanak ve imkânlar konusunda Sakarya Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürü Sayın Rüstem KELEŞ'e, Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanı İbrahim BAL'a ve Atıksu Arıtmalar Şube Müdürü Murat İKİNCİ'ye teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın tüm aşamalarında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Havza Koruma Şube Müdürü Vedat KAHYAOĞLU'na, çalışmalarımın her anında benimle aynı titizlikle emek veren arkadaşım Mehtap KARAKAŞ'a, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her sürecinde benden desteğini esirmeyen maddi manevi fedakârlıkta bulunan aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
ARSENİK VE ÖZELLİKLERİ	3
2.1. Arseniğin Tanımı.....	3
2.2. Arsenik Kaynakları	4
2.3. Sulardaki Arsenik ve Zararları	5
2.4. Arseniğin Canlı Sağlığı Üzerine Etkisi	6
2.5. Arsenik Giderim Yöntemleri.....	8
2.5.1. Kimyasal çötürme	8
2.5.2. İyon değişimi.....	9
2.5.3. Membran prosesleri.....	9
BÖLÜM 3.	
ADSORPSİYON.....	10
3.1. Adsorpsiyonun Tanımı	10
3.2. Adsorpsiyon Prosesini Çevre Sularında Kullanımı.....	10

3.3. Adsorpsiyonun Teorisi	11
3.4. Adsorpsiyon Çeşitleri	11
3.4.1. Değişim adsorpsiyonu	11
3.4.2. Fiziksel adsorpsiyon.....	12
3.4.3. Kimyasal adsorpsiyon	12
3.5. Adsorbanın Özellikleri	12
3.5.1. Adsorbanın yüzey alanı	12
3.5.2. Adsorban yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar.....	13
3.5.3. Adsorban por yapısı	13
3.6. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	14
3.6.1. pH.....	14
3.6.2. Sıcaklık.....	14
3.6.3. Temas süresi.....	14
3.6.4. Madde miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi	15
3.7. Adsorpsiyon İzotermi	15
3.7.1. Langmuir izotermi.....	16
3.7.2. Freundlich izotermi	18
3.7.3. Temkin izotermi	19
3.8. Manyetik Alan.....	19
3.9. Arsenik Giderimi ile İlgili Çalışmalar.....	20

BÖLÜM 4.

AKTİF KARBON	23
4.1. Aktif Karbon	23
4.2. Aktif Karbonun Genel Özellikleri.....	24
4.2.1. Fiziksel özellikler	24
4.2.1.1. Gözenek yapısı.....	24
4.2.1.2. Molekül ve kristal yapısı	26
4.2.1.3. Yüzey alanı	26
4.3. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri	26
4.4. Aktif Karbon Türleri	27
4.4.1. Granüler aktif karbon	27

4.4.2. Toz Aktif Karbon	28
4.4.3. Pellet aktif karbon	28
 BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE METOD	29
5.1. Hammaddde Hakkında Bilgi	29
5.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	29
5.3. Kullanılan Cihazlar	30
5.4. Ticari Aktif Karbon ile Fe ₃ O ₄ -TAK'nin Hazırlanması	32
5.5. Arsenik Çözeltilerinin Hazırlanması	32
5.6. Sulu Çözeltiden Arsenik Adsorpsiyonu	33
 BÖLÜM 6.	
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
6.1. FTIR Analizleri	35
6.2. SEM Görüntüleri	37
6.3. XRD Görüntüsü.....	39
6.4. SEM/EDS Görüntüleri	41
6.5. Fe ₃ O ₄ -TAK Adsorpsiyon Sonuçları	43
6.6. pH'nın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	43
6.7. Temas Süresinin Giderim Verimine Etkisi	44
6.8. Madde Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	45
6.9. Başlangıç Arsenik Derişiminin Adsorpsiyon Verimine Etkisi	46
6.10. Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimine Etkisi.....	47
6.11. Adsorpsiyon İzotermi.....	48
6.12. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	53
6.13. Adsorpsiyon Kinetiği	56
6.14. Çevre Suyu Örneklerinde Çalışma	60
 BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR	61

KAYNAKÇA.....	62
ÖZGEÇMİŞ	68



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
Cm	: Santimetre
cm ³	: Santimetreküp
Dk	: Dakika
g	: Gram
kg	: Kilogram
mg	: Miligram
µg	: Mikrogram
kcal	: Kilokalori
°C	: Santigrat Derece
K	: Kelvin
L	: Litre
Atm	: Atmosfer basıncı
Mm	: Milimetre
Mmol	: Milimol
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
M	: Molarite
N	: Normalite
m ²	: Metrekare
Nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir kısım
ppb	: Milyarda bir kısım
Θ	: Teta
µm	: Mikrometre

rpm	: 1 dk içerisinde gerçekleştirilen dönüş/devir sayısı
d	: Aktif karbon gözenek çapı
%	: Yüzde
TAK	: Ticari Aktif Karbon
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
EDS	: Energy Dispersive Spectroscopy (Enerji Dağılım Spektroskopisi)
FTIR	: Fourier Transform İnfrared (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi)
As	: Arsenik
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
ICP-MS	: Endüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)
Maks	: Maksimum

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Doğada arsenik döngüsü (Wang, S. and C.N. Mulligan 2006- Nriagu, J., et al. 2007).	4
Şekil 2.2. As-O ₂ - H ₂ O sisteminde suda bulunan arsenik türlerinin Eh-pH diyagramı (25°C’de ve 1 bar toplam basınç) (Smedley and Kinniburgh, 2002).	6
Şekil 4.1. Gözenekli Katının Şematik Kesiti	25
Şekil 5.1. Arsenik Çözeltisine ait Kalibrasyon Grafiği.....	33
Şekil 6.1. TAK'ın FTIR spekturumu	35
Şekil 6.2. Adsorpsiyon öncesi Fe ₃ O ₄ -TAK'ın FTIR spektrum	36
Şekil 6.3. Adsorpsiyon sonrası Fe ₃ O ₄ -TAK'ın FTIR spektrum	36
Şekil 6.4. Ticari Aktif karbon (TAK)’na ait SEM görüntüleri (10 µm).	37
Şekil 6.5. Fe ₃ O ₄ -TAK’na ait SEM görüntüleri (10 µm).	38
Şekil 6.6. Arsenik adsorpsiyonu sonrası Fe ₃ O ₄ -TAK-As ait SEM görüntüleri (10 µm).	39
Şekil 6.7. TAK’na ait toz XRD spektrumu	40
Şekil 6.8. Fe ₃ O ₄ -TAK’nin toz XRD spektrumu	40
Şekil 6.9. Arsenik Adsorpsiyonu sonrası Fe ₃ O ₄ -TAK’nun toz XRD spektrumu ...	41
Şekil 6.10. Fe ₃ O ₄ -TAK sorbenti için elde edilen SEM/EDS görüntüleri	42
Şekil 6.11. Fe ₃ O ₄ -TAK EDS analizi sonuçları.....	42
Şekil 6.12. Başlangıç pH Arsenik verimi.....	44
Şekil 6.13. Temas süresinin 293K’de arsenik adsorpsiyonuna etkisi.....	45
Şekil 6.14. Madde Miktarının 293K’de adsorpsiyona etkisi.....	46
Şekil 6.15. Başlangıç konsantrasyonlarının giderim verimine etkisi	47
Şekil 6.16. Sıcaklığın Adsorpsiyon Giderim Verimine Etkisi	48
Şekil 6.17. TAK sorbenti üzerine Arsenik adsorpsiyonu için 293K’de elde edilen Langmuir İzotermi grafiği.	50

Şekil 6.18. Fe_3O_4 -TAK sorbenti üzerine Arsenik adsorpsiyonu için 293K’de elde edilen Freundlich İzotermi grafiği.	50
Şekil 6.19. Fe_3O_4 -TAK sorbenti üzerine Arsenik adsorpsiyonu için 293K’de elde edilen Langmuir izotermi grafiği.	51
Şekil 6.20. Fe_3O_4 -TAK sorbenti üzerine Arsenik adsorpsiyonu için 293K’de elde edilen Freundlich izotermi grafiği.	51
Şekil 6.21. Sıcaklığa bağlı olarak K değerlerinin değişimi.....	53
Şekil 6.22. Arseniğin TAK ile adsorpsiyonunun psödo 1. Derece denklem grafiği	57
Şekil 6.23. Arseniğin TAK ile adsorpsiyonunun psödo 2. Derece denklem grafiği	57
Şekil 6.24. Arseniğin Fe_3O_4 -TAK ile adsorpsiyonunun psödo 1. Derece denklem grafiği.....	58
Şekil 6.25. Arseniğin Fe_3O_4 -TAK ile adsorpsiyonunun psödo 2. Derece denklem grafiği.....	58

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Arsenik Kimyasal Özellikleri (Topal,2009).	3
Tablo 5.1. Ticari Aktif Karbonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	29
Tablo 6.1. 293K’de pH’ın Arsenik verimine ait veriler.....	43
Tablo 6.2. Temas süresinin 293K’de Arsenik adsorpsiyonuna etkisi ait denklem verileri	45
Tablo 6.3 . Madde miktarının 293K’de Arsenik adsorpsiyonu üzerine etkisi	46
Tablo 6.4. 293 K ve 0,15g/50 mL Arsenik başlangıç konsantrasyonlarına ait denklem verileri.....	47
Tablo 6.5. 293K’de TAK ve Fe ₃ O ₄ -TAK sorbenti üzerine Arsenik adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir İzoterm verileri	49
Tablo 6.6. Langmuir İzoterm denklemleri parametreleri.	52
Tablo 6.7. Freundlich İzoterm denklemleri parametreleri.	52
Tablo 6.8. Arsenik’in Fe ₃ O ₄ -TAK adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	55
Tablo 6.9. Arseniğin TAK ile adsorpsiyonunun psödo 1. ve 2. dereceden kinetiği denklem verileri	56
Tablo 6.10. Arseniğin Fe ₃ O ₄ -TAK ile adsorpsiyonunun psödo 1. ve 2. dereceden kinetiği denklem verileri	57
Tablo 6.11. Arsenik adsorpsiyonu için psödo 1. ve 2. dereceden denklem parametreleri.....	59
Tablo 6.12. Fe ₃ O ₄ -TAK ve TAK adsorbentlerinin çevre suyu örneğine uygulanması.(Guptaa, S.S et,2011).....	60

ÖZET

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, magnetik aktif karbon, arsenik, adsorpsiyon, termodinamik, kinetik, atıksu

Toksik niteliklere sahip olan metalle canlı türleri için tehlikeye neden olmaktadır. Canlılarda tehlike arz eden bu metallerin arıtılması gereklidir. Bu zararlı olan metallerden biri olan arsenik ise içme sularında bilinen en toksik madde olarak tüm dünyada bilinmektedir. Arseniğin, yer altı ve yerüstü sularında yüksek oranlarda bulunması su, hava ve toprak arasındaki transferi kolay olduğundan tehlikelidir. İçme sularının arsenik bulundurması, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından insanlar için kanserojen olarak kabul edilmiştir. Arseniğin canlılar üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı içme sularında izin verilen sınır değeri 1993 yılında 10 µg/L'ye indirmiştir.

Arıtma yöntemlerinin tamamında olduğu gibi, arsenik içeren atık suların arıtımında da daha etkin ve ekonomik yöntemlerin geliştirilmesi önemli bir konudur. Koagülasyon/filtrasyon, kireçle yumuşatma, adsorpsiyon yöntemi, iyon değişimi ve membran prosesleri atıksulardan arsenik giderimi için kullanılabilir yöntemlerdir. Adsorpsiyon prosesleri, adsorban çeşitliliği, işlemlerin kolaylığı ve ekonomik olması nedeniyle en çok kullanılan yöntemlerden biridir.

Bu çalışmada, standart referans maddeden hazırlanan arsenik çözeltilerinin manyetik aktif karbon ile adsorpsiyonu yoluyla giderimi incelenmiş ve optimum koşullar tespit edilmiştir. Tespit edilen optimum şartlarda, kinetik ve termodinamik çalışmalar yapılmış; uygun adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Adsorbanlar XRD, FT-IR, SEM ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında çözelti pH'sının etkisi, başlangıç arsenik konsantrasyonu ve adsorban miktarının etkisi incelenmiştir. Fe₃O₄-TAK ile maksimum arsenik adsorpsiyonu için optimum şartların pH:2, süre 240 dk, adsorban miktarı 0,15 g ve sıcaklığın 293K olarak belirlenmiştir. Ayrıca gerçek atık sularda arsenik giderimi analizleride yapılmıştır. Arsenik giderimini arttırmak amacıyla, aktif karbon Fe₃O₄ ile kaplanmış ve giderim verimini belirlemek için aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi ile karşılaştırılmıştır. TAK için $q_m=36,10$ µg/g iken Fe₃O₄-TAK için $q_m=51,28$ µg/g. Optimum adsorpsiyon şartlarındaki TAK ve Fe₃O₄-TAK örnekleri ile çevre sularında arsenik, azot ve fosfor adsorpsiyon giderim verimleri çalışılmıştır. Çalışmalar sonucunda azot ve fosfor adsorpsiyon veriminin düşük olduğu arsenik adsorpsiyon veriminin ise yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden çalışmalarımızı arsenik adsorpsiyonu üzerine gerçekleştirdik.

REMOVAL OF DYE FROM IRON-COATED ACTIVATED CARBON AND AQUEOUS SOLUTIONS

SUMMARY

Keywords: Activated carbon, magnetic activated carbon, arsenic, adsorption, thermodynamic, kinetic, wastewater.

Metals with toxic quality create danger for several kind of species. These metals that present danger for the species have to be purified from the waters. Arsenic one of the dangerous metals is known as the most toxic material in drinking waters. Arsenic being at high rates in underground and surface waters is dangerous because its transfer between water, air and soil is easy. Drinking waters containing arsenic is accepted as carcinogenic for the human by World Health Organization (WHO) and International Agency for Research on Cancer. Because of the negative effects of the arsenic on living creatures, allowed value limits in drinking waters were decreased to 10 µg/L in 1993.

Developing more efficient and economic methods for purification of arsenic containing waste waters as in all of the purification methods is an important issue. Coagulation/filtration, lime softening, adsorption method, ion exchange and membrane processes are the usable methods for the arsenic removal from the wastewaters. Adsorption processes is one of the most used methods because of adsorbent diversity, easiness of the processes and being economic.

In this study, removal of the arsenic solutions prepared by standard reference material with magnetic activated carbon was examined and optimum conditions were identified. Kinetic and thermodynamic studies were conducted in identified conditions; suitable adsorptions isotherms were identified. Adsorbents were characterized with XRD, FT-IR and SEM. The effect of the solution pH in adsorption analysis, initial arsenic concentration and adsorbent amount were examined. Optimum conditions for the maximum arsenic adsorption with Fe₃O₄-TAK were identified as pH: 2, time 240 min. adsorbent amount 0.15 g and temperature 293K. Also, arsenic removal analysis was conducted in real wastewaters. With the aim of increasing arsenic removal, activated carbon is covered with Fe₃O₄ and compared with activated carbon in order to identify the removal yield. Following the results, it is identified that the azote and phosphorus adsorption yield is low and arsenic adsorption yield is high. Because of that reason we conducted our studies on arsenic adsorption.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun her geçen gün artmasıyla birlikte çevre sorunları da artış göstermektedir. Bu sorunların en önemlilerinden biri çevre kirliliğidir. Çevre kavramı birçok anlamı içerisinde barındırmaktadır. “Çevre; hayatın gelişmesinde etki eden doğal, sosyal ve kültürel dış şartların bütünüdür.” Çevre Kanunu’nda ise çevre; “Canlıların yaşamları boyunca ilişkilerini sürdürdükleri ve karşılıklı olarak etkileşim içinde bulundukları biyolojik, fiziksel, sosyal, ekonomik ve kültürel ortam” şeklinde tanımlanmaktadır (Baysal, 1989).

Sanayileşmenin artmasıyla ve dünya ekonomisinin gelişmesiyle birlikte tahribatın artmasıyla günümüzde karşılaşılan en önemli sorunlardan biri çevre kirliliği olmuştur. Bütün canlıların yaşamlarını sürdürebilmesi için gerekli olan hava, toprak ve suda meydana gelen kirlilik canlı yaşamını ciddi şekilde tehdit etmektedir. Normal seviyenin üzerinde seyreden hava kirliliği, hastalıklara ve hatta ölümlere neden olmaktadır. Su kirliliği sucul ortamda yaşayan canlılarının ölmesine neden olurken toprak kirliliği de ekilebilir tarım alanlarını yok etmektedir (Odabaş H., 2017).

Tüm dünyada canlıların yaşamını sürdürebilmesi için gerekli olan su; korunması gereken en önemli doğal kaynaklardan biridir. Günümüzde, nüfusun artması ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte evsel atıklar, sanayi atıkları, tarımda kullanılan kimyasal gübreler, zirai mücadele ilaçları vb. gibi birçok etmen su kirliliğini de beraberinde getirmektedir. Su dünyanın hidrosfer katmanını oluşturan deniz, nehir, okyanus, göl ve akarsulardan oluşmaktadır. Okyanus ve denizlerdeki su, toplam su miktarının %94’üne geriye kalan %6’lık kısmın da %4’ü yer altı sularına, %1,4’ü de buzullara tekabül etmektedir. Bütün, rağmen canlıların ihtiyacını karşılayacak tatlı su %0,36’dır. Bu %0,36’lık kısımda insanlar tarafından çeşitli şekillerde kirlenmektedir (Odabaş H., 2017).

Maden, metalürji, tekstil ve kimya gibi endüstrilerin hızla gelişmesi sonucu ise özellikle ağır metal içeren atık sular en önemli çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Ağır metaller, doğada uzun süre kalabilmekte ve insan ve sucul ortamlardaki canlılar üzerinde toksik etkilere ve ölümlere neden olabilmektedirler. Bu nedenle sulardan ağır metallerin giderilmesi son derece önemlidir (Odabaş H., 2017- L Zhang, 2016). Arsenik atık suların içerisinde bulunan en tehlikeli metallerdir birisidir. Arsenik içeren atık suların giderilmesinde adsorpsiyon/biyosorpsiyon, biyoremediasyon, koagülasyon/flokülasyon, oksidasyon/çöktürme, membran teknolojisi, elektrokimyasal uygulamalar, iyon değiştirme, fotokatalizleme gibi çok yöntem bulunmaktadır (Barakat, 2011- E. Wahyuni, 2015). Bu yöntemlerden adsorpsiyon, ucuz olmasının yanında kolay uygulanabilirliği ve adsorpsiyon verimi yüksek olması nedeniyle en çok tercih edilen yöntemdir (Nasuha, N. ve ark. 2011; Dabrowski, A. ve ark. 2011). Aktif karbon atıksu arıtım proseslerinde en çok ve en etkili kullanılan adsorbandır. Aktif karbonun gözenekli bir yapısı vardır. Ancak pahalı olması ve rejenerasyon masrafları nedeniyle, araştırmacıları alternatif, ucuz ve doğal sorbent aramaya yönlendirmiştir. Yapısında lignin-selüloz barındıran fıstık kabuğu, Hindistan cevizi kabuğu, ceviz kabuğu, pirinç kabuğu, pamuk sapı, mısır sapı vb. gibi birçok tarımsal atık, içme ve kullanım sularının arıtımında kullanılabilecek doğal biyosorbentlerdir (B. Koubaissy ve ark., 2014).

Türkiye’de kullanım suyunun yaklaşık %97’si konvansiyonel tesislerde işlem görebilmektedir. Konvansiyonel arıtma tesisleri kimyasal arıtma, çökeltim, kum filtrasyonu ve dezenfeksiyon ünitelerini bulundurmaktadır.

Bu çalışmada Carbon Activated marka TAK Fe_3O_4 ile modifiye edilerek, arsenik ağır metalinin adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi amaçlanmıştır. Farklı başlangıç konsantrasyonları (25–150 $\mu g/L$) pH (2–8), sıcaklık (20–60), miktar (0,1–0,75 g), temas süresi (5–720 dk) gibi parametrelere bağlı olarak, kullanılan adsorbanın adsorplama potansiyeli ve adsorpsiyon termodinamiği incelenmiş, adsorpsiyon kinetiği denklemlerine uygunluğu araştırılmıştır

BÖLÜM 2. ARSENİK VE ÖZELLİKLERİ

2.1. Arseniğin Tanımı

Yer kabuğunda en çok bulunan elementlerden biri olan arseniktir. Rengi, kokusu ve tadı olmayan bir maddedir. Doğada organik ve anorganik formlarda bulunabilirler. Periyodik tablonun VA grubunda yer alan arsenik metal olmayan ya da metaloid olarak sınıflandırılmaktadır. Doğada -3, 0, +3 ve +5 oksidasyon basamaklarında bulunmaktadır. Arsenik tarımda, eczacılıkta ve birçok endüstri dallarında hammadde olarak kullanılmaktadır. Buna rağmen canlı organizmaları üzerinde toksik etkisi vardır. Arsenik doğada özellikle yeraltı suyunun toprak ve kaya içerisinden geçerken bileşikleri ve mineralleri çözmesinin bir sonucu olarak sularda bulunabilmektedir. Tablo 2.1’de Arsenik ve özellikleri verilmiştir (Başkan M.B ve ark., 2009).

Tablo 2.1. Arsenik Kimyasal Özellikleri (Topal,2009).

Sembol	As
Atom Numarası	33
Valans Kabuk Sayısı	4s ² 4p ³
Atom Ağırlığı	74,9216
Yoğunluk g/cm ³	5,73
Erime Noktası, °C	817 ^a
Kaynama Noktası, °C	613 ^b
İyonlaşma Enerjisi, kJ/mol	1. 947 2. 1798 3. 2736
Atomlaşma Enerjisi, kJ/mol	302
Elektron İlgisi, kJ/mol	-77
Elektronegativite, Pauling Skalası	2.0
Yükseltgenme Basamakları	+ V, + III, 0, - III
Kararlı İzotoplarının Sayısı	1
Yarıçapı, Å	1. 1,39 2. 1,21 3. 0,58 ^c
Elemental Yapı	Polimer ^d
Kristal Formu	Gri metal
Sudaki Çözünürlüğü	Çözünmez
Diğer Çözücülerdeki Çözünürlüğü	HNO ₃ ’te çözünür

a 28 atm’de,

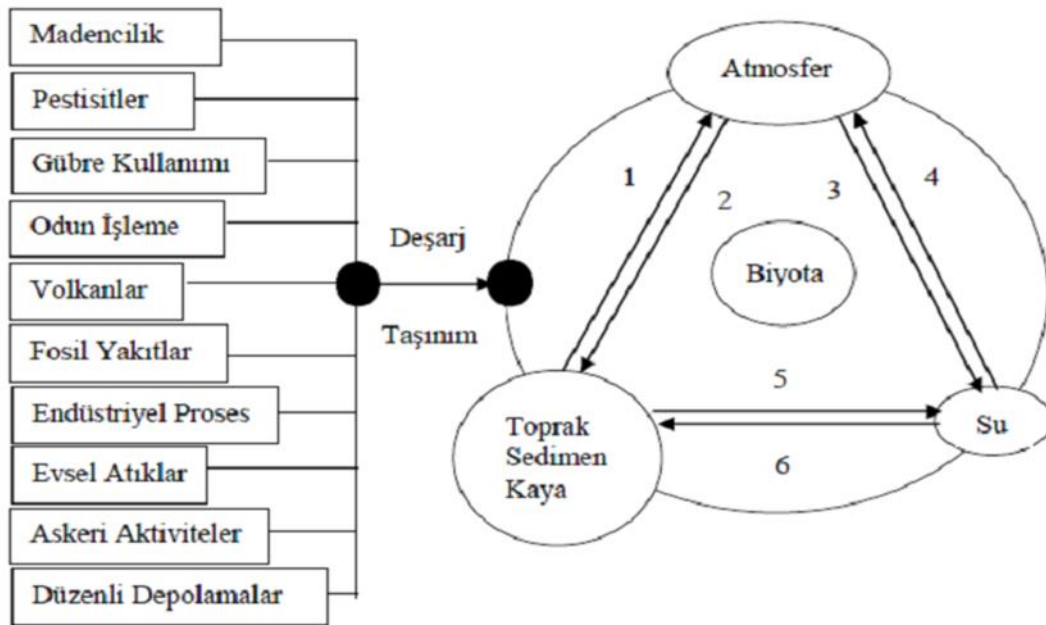
b 36 Atm’de süblimleşir,

c As 3+ ve koordinasyon sayısı 6 için,

d Metal olmayan hal içindir.

2.2. Arsenik Kaynakları

Doğada serbest halde az miktarda olsa da arseniği, arsenit ve arsenat filizleri şeklinde içeren mineraller yaygın olarak bulunmaktadır (Bissen, M ve ark., 2003). Sulardaki arsenik kirliliği; biyogenik, jeolojik ve antropojenik şekillerde olmaktadır. Doğal yollarla arseniğin, bağlı olduğu kayaçlar, mineraller ve maden filizlerinin doğa olayları sonucu çözünmesi ile su ortamına geçmesi mümkündür. Antropojenik olarak ise boya endüstrisi (matbaa mürekkebi, tekstil boyaları), metal sanayi, cam ve seramik endüstrisi, lastik üretimi, , petrol rafinasyonu, organik ve anorganik kimya sektörleri gibi arsenik içeren atıkların çıktığı ve istenilen düzeyde kontrolün sağlanamadığı endüstrilerin sonucunda arsenik kirliliğine yol açmaktadır (Bissen, M ve ark., 2003). Bunların yanında bazı deterjanların yapısından da arseniğin sulara karıştığı görülmektedir. Buna ilave olarak, içinde çeşitli arsenik bileşikleri olabilen tarımsal mücadele ilaçlarının (pestisit, herbisit gibi) kullanılması da sulardaki arseniğin diğer kaynaklarıdır. Arseniğin tarımsal faaliyetlerde de yüzeysel ve yeraltı sularına karışması çok muhtemeldir.

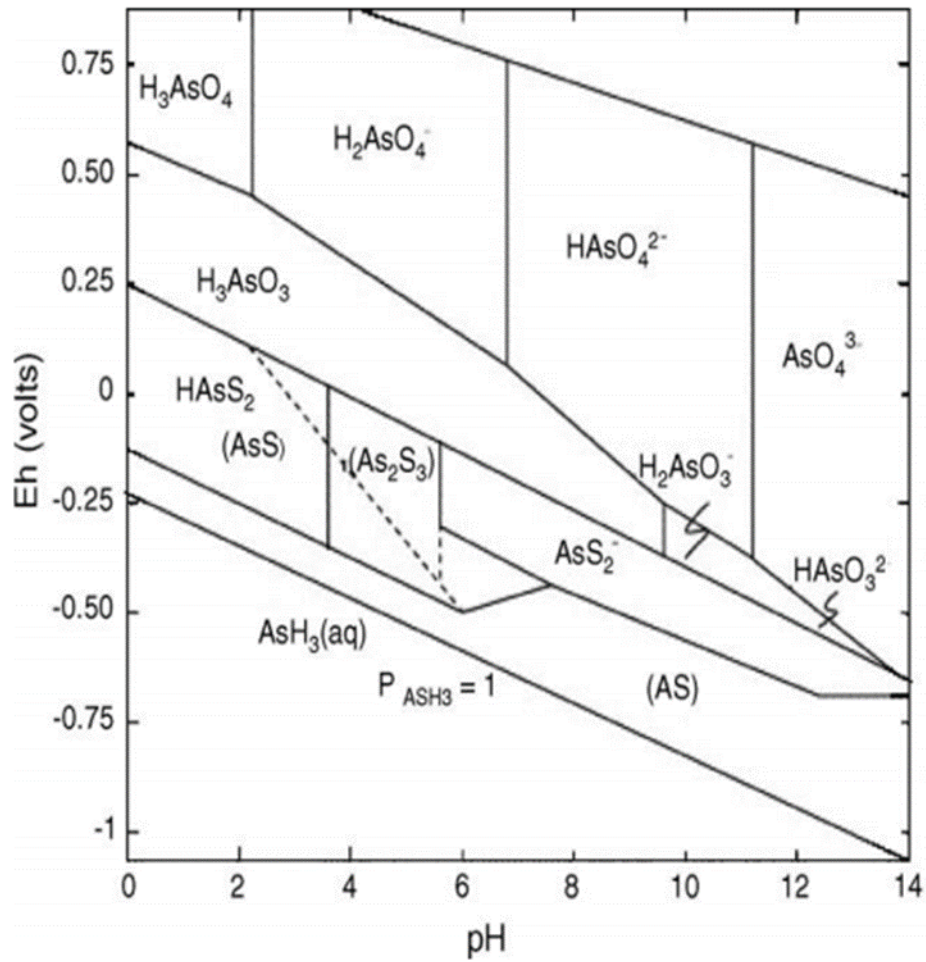


Şekil 2.1. Doğada arsenik döngüsü (Wang S ve ark., 2006- Nriagu J ve ark., 2007).

1. Uçucular, Mikrobiyal Aktiviteler
2. Islak, Kuru Çökelme
3. Uçucular, Mikrobiyal Aktiviteler
4. Sorpsiyon-Desorpsiyon, Çökelme-Çözünme
5. Yükseltgenme-İndirgenme, Mikrobiyal Aktivite

2.3. Sulardaki Arsenik ve Zararları

Toksik niteliğe sahip olan arsenik ile oluşan bileşiklerin; toksisite düzeyi fiziksel ve kimyasal şekline, vücuda alınmasına, alınma miktarı, alınma zamanına, gıda içerisindeki reaksiyon etkileyen elementlerin miktarı, cinsiyete ve yaşa bağlıdır. Organik arseniği vücut rahatlıkla atılabildiği için sağlığa etkisi önemsenmeyecek derecededir. Bu yüzden arıtma uygulamaları anorganik arsenik giderimine üzerinedir. Suyun pH ve redoks şartları ile anorganik arsenik bileşikleri ve değerlikleri değişmekte ve genellikle Arsenat (V) formunda yüzeysel sularda, Arsenit (III) olarak yer altı sularında raslanmaktadır. Arsenat (V) türleri ortamın pH'ına göre H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ şeklinde; arsenit (As^{+3}) ise H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ şeklinde bulunmaktadır. Yüksek oksijen oranına sahip, aerobik ortamlarda As(V) arsenik çeşitleri baskın ve kararlı iken, yeraltı suları gibi düşük oksijen oranına sahip anaerobik koşullarda ise As(III) türleri baskındır (Smedley, Kinniburgh, 2002; EPA, 2002). Bunun nedeni ise As(III), suyun içerisinde mevcut oksijeni kullanarak As(V) dönüşür. Arsenik türünü kontrol altında tutan en önemli parametreler pH ve redoks potansiyelidir. Arsenik arıtma yöntemi seçiminde ortamda hangi türün bulunduğu önemlidir. Şekil 2.2'de Anorganik arsenik türleri gösterilmiştir.



Şekil 2.2. As-O₂ - H₂O sisteminde suda bulunan arsenik türlerinin Eh-pH diyagramı (25°C’de ve 1 bar toplam basınç) (Smedley P.L ve ark., 2002).

2.4. Arseniğin Canlı Sağlığı Üzerine Etkisi

Arsenik içeren içme suyu kaynakları tüm dünyada ciddi sonuçlara sebep olan çevre sorunudur (Chakrabarty N., 2015). Dünya Sağlık Örgütü’nün 2011 verilerine göre, tüm dünyada yaklaşık 100 milyon insanın arsenikli suya maruz kaldığı raporlanmıştır. Arseniğin zehirlilik derecesi kimyasal formuna bağlıdır. Arseniğin kronik teması ve tüketimi, insan sağlığına son derece zararlıdır.

Arsenik, anorganik ve organik bileşikler şeklinde bulunabildiği gibi anorganik bileşikler, organik bileşiklerine oranla çok daha zehirlidir. Arseniğin zehirlilik oranı “Arsin > arsenit As⁺³ > Organik As⁺³ > arsenat As⁺⁵ > organik As⁺⁵ > arsonyum” sırasındadır. Arsenit arsenata oranla 60 kat, anorganik arsenik ise organik

arseniğe oranla 100 kat daha toksik niteliğe sahiptir. Karaciğer, akciğer, böbrek, mesane ve cilt kanserine yol açar (Hughes M.F., 2002).

Arsenik zehirlenmesinin kronik belirtilerinde zamanla güçten düşmesi, ishal ya da kabızlık, ciltte tümör oluşumuna neden olabilen pullanma ve renk değişikliği, felç ve bilinç bulanıklığının sebep olduğu sinir sistemi bozukluğu, yağ dokusunda oluşan hasar, kansızlık, tırnaklarda çizgiler oluşmasıdır. Arsenik ile bulaşmış suyun birkaç yıl süresince içilmesiyle arsenikzis hastalığı oluşmaktadır. İçme suyu yoluyla alınan arseniğin etkileri arasında aynı zamanda çeşitli deri lezyonları, nörolojik sonuçlar, yüksek tansiyon, kalp-damar rahatsızlıkları, solunum hastalıkları, şeker hastalığı (en çok diyabet tip-II), ödem, kangren, ülser, cilt ve diğer kanser türleri, düşük, ölü doğum, prematüre doğumlar, halsizlik, kilo kaybı, uyuşukluk, kansızlık, bağışıklık sistemine verilen zararlar sayılabilir.

Zehirleyici etki bir kez yüksek doz arsenik alımının ardından kısa zamanda “akut” zehirleyici etki şeklinde ortaya çıkabilir. Bununla birlikte düşük dozlarda çok uzun vadede alınarak, etkilerinin uzun süreler sonunda ortaya çıkması “kronik” zehirleyici etki şeklinde görülmektedir. Su kullanma sebebiyle akut zehirleyici etkinin meydana gelmesi sık gözlenen durum değildir. Fakat uzun sürede düşük dozda alım daha çok görülmektedir. Bununla birlikte, arsenikli suların içilmesi ile hastalık belirtilerinin ne sürede ortaya çıktığına dair net bir belirleme yoktur. Bazı arsenik bileşiklerinin kanserojen olması sebebiyle, içme sularında izin verilecek en yüksek arsenik derişimi yasal olarak düzenlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) arsenik elementinin insan sağlığına üzerine olan etkilerini, görülme sürekliliği, uygun arıtma teknolojilerini, analiz tekniklerini ve uzun vadede kullanılması neticesinde kanser riskini dikkate alarak 1993 yılında suda arsenik bulunma miktarı ile ilgili düzenlemelerde bulunmuş ve arsenik üst limitini 10 µg/L değerine indirmiştir.

2.5. Arsenik Giderim Yöntemleri

Literatürde Arsenik bulunduran kirli su arıtma prosesi için üç yöntemden bahsedilebilir: Bunlar; yoğunlaştırarak saklamak, seyrelterek dağıtmak, maddeyi uygun koşullarda muhafaza etmek (Leist M ve ark., 2000). Yüksek saflıkta olmadığı için konsantre ürünü değerlendirmek, Konsantre etmek ve saklamak, ekonomik olarak verimli bir yöntem değildir. Çünkü bu nitelikteki atığın saklanması çevre güvenliğince çok tehlikeli olup tehlikeli ve yüksek bütçe gerektirir. Seyrelterek dağıtmak, nitelikli birçok farklı atığın birleştirilmesine ve böylelikle bütün atığın seyreltilerek deşarj limitlerinin altına düşürülmesini sağlar. Fakat bu yöntem geçici bir çözüm olacağı için işletme mantığı kapsamında kabul edilemez. Atığı uygun koşullar altında muhafaza etmek ise en doğru ve kullanılabilir yöntemdir. Arsenik bulunan atıksuların arıtılmasında kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran prosesleri ve adsorpsiyon sıklıkla başvuru tekniklerinden bazılarıdır (Fujimoto, M. 2001- Ng, K., Ujang, Z., and Le-Clech, P., 2004- Bissen, M. and Frimmel F.H., 2003). Bu yöntemlerin detaylarıyla algılanması daha nitelikli ve ekonomik çözümler bulunabilmesi bakımından çok önemlidir.

2.5.1. Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme yöntemi ile arsenik uzaklaştırma, zor çözünen ortak tuz oluşumu prensibine dayanır. Metal tuzları kullanılarak arsenik çöktürülmesi 1930'lu yıllardan başlanmış ve günümüzde de uygulanmakta olan bir tekniktir (Fujimoto, M. 2001). Bu nedenle, alüminyum ve demir tuzları çok miktarda kullanılırken bunun yanında polielektrolitler kullanılmaktadır. Koagülasyon prosesine göre tuzların çözünmesiyle oluşan metal hidroksitler, flokların oluşması, flokların bir araya gelmesi ve istenilen nitelikte ağır hale gelip çökmeleri olarak açıklanabilmektedir. Arsenik ortamda çözünmüş hale gelerek metal hidroksitlerin yüzeyinde adsorplanarak ya da flok oluşumu esnasında yapıya karışarak çöker (Newcombe, R.L., 2003). Çöktürücü ajan seçimine bağlı olarak işlem verimliliği ve uygulama koşulları değişiklik gösterir. Demir klorür ile yapılan çalışmaların adsorpsiyon verimi %81–100 aralığında değişirken (Newcombe, R.L., 2003- Hering, J.G ve ark., 1997), sodyum sülfür

kullanıldığında adsorpsiyon veriminin %98–99,6 aralığında olduğu saptanmıştır (Leist M ve ark., 2000).

2.5.2. İyon değişimi

Atıksularda arıtılması istenen anyon ve katyonların uygun anyon ve/veya katyon değiştirici ile doldurulmuş kolonda tutulması prensibine dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem genellikle su yumuşatma uygulamalarında kullanılan bir teknik olmakla birlikte, güçlü baz anyon değiştirici reçinelerin arsenik uzaklaştırmada da kullanılabilmektedir (Fujimoto, M. 2001- Ng K ve ark., 2004- Hering, J.G ve ark., 1997).

2.5.3. Membran prosesleri

Membran prosesleri birçok farklı isime sahiptir. Bunlar ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon ve ters ozmoz prosesleridir. Membran prosesleri son dönemlerde oldukça yüksek bir ilgiye ve uygulama oranına sahiptir. Bu proseslerde, ayırma işlemi maddenin molekül büyüklüğü, şekli ya da yüküne göre bir gerçekleştirilir. Örneğin, önemli olan molekül büyüklüğü kriteri ise, su ve diğer küçük moleküller membrandan geçerken, suya göre büyük molekül ve parçacıklar geçemez (Fujimoto M. 2001- Leist M ve ark., 2004- Bissen M ve ark., 2003, USEPA, 2000). Membran prosesleri yöntemi ile suda çözünmüş arseniğin uzaklaştırılması olanağı vardır. Güncel çalışmalarda, ters ozmoz ve nanofiltrasyonun 2,5 ile 27,5 atm arasında etkili olduğu gözlenmiştir. Huxstep ve Ç.A. tarafından yapılan 15 adet çalışma sonucunda ters ozmoz ile arsenik uzaklaştırma araştırılmış, %40–99 oranında arsenat giderimi, %46–84 oranında ise arsenit uzaklaştırma gerçekleştirildiği gözlemlenmiştir (USEPA, 2000).

BÖLÜM 3. ADSORPSİYON

3.1. Adsorpsiyonun Tanımı

Adsorpsiyon; iki farklı faz arasında ara yüzeyde derişimin artması olayıdır. Başka bir şekilde ifade edilecek olursa moleküllerin yüzeyde temasları çekim kuvvetlerinin etkisiyle, o yüzeyle birleşmesidir. Adsorpsiyon uygulamaları, sıvı-sıvı ve sıvı-katı gibi iki farklı fazda ara bölümde oluşmaktadır. Yüzeyde tutunan maddelere adsorban denir. Adsorban sıvı ya da gaz olabilir. Tutulan maddeye de adsorbent denir. Aynı zamanda adsorplanan madde ya da tutunulan madde şeklinde de tanımlanabilmektedir. Adsorban katı ya da sıvı olabileceği gibi doğal ya da yapay da olabilmektedir (Hamutoğlu, R. 2012).

3.2. Adsorpsiyon Prosesini Çevre Sularında Kullanımı

Adsorpsiyon prosesleri arıtmada tercih edilen en kullanışlı arıtım yöntemlerinden biridir. Evsel atıksuların ve endüstriyel atıksuların arıtılması işleminde oldukça sık kullanılır. Şehir alt yapısından kaynaklanan atıksuların arıtılmasında adsorpsiyon prosesleri; fizkokimyasal arıtma ve üçüncül arıtma olarak iki grupta incelenir. Biyolojik atıksu arıtma tesis çıkışlarında üçüncü arıtma adsorsiyonu kalıntı organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılır. Fizikokimyasal arıtma uygulamalarında ise, atıksu arıtma tesisi giriş sularında karbon adsorpsiyonundan önce, yalnızca fiziksel ve kimyasal arıtmaya tabi tutulmaktadır. Adsorpsiyon sadece biyolojik arıtmadan değil aynı zamanda çözünmüş organik kirleticilerin arıtılmasından da sorumludur (Karakoç V ve ark., 2013).

3.3. Adsorpsiyonun Teorisi

Su ve atıksu arıtma tesislerinde uygulanan adsorpsiyon tipi, sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözünmüş katı maddelerin ara kesite birikip, sorbent ve çözücü arasındaki çekim kuvvetleriyle gerçekleşir. Suyun içindeki non-polar çözünmüş moleküller adsorban-sıvı arasında bulunan ara katmanlara doğru ilerler. Adsorpsiyon sonucunda çözücünün yüzey geriliminde azalma meydana gelir ve adsorbanın üst yüzeyi ıslanır. Sulu çözeltilerden katı adsorbanlar tarafından kirletici bileşiklerin adsorplanması, adsorpsiyon hızının arıtma prosesi verimi bakımından önemlidir (Clark, R.M ve ark., 1989).

3.4. Adsorpsiyon Çeşitleri

Çözünürlük derecesini belirleyen faktör, çözünmüş maddenin iki etkili kuvvetin birincisinin şiddetinin tespit edilmesidir. Atığın sulu çözeltiden adsorbe edilme oranı ne kadar azsa o kadar hidrofilik bir yapıya sahip olduğu tespit edilir. Bir başka şekilde madde sulu çözeltiden ne kadar iyi adsorbe edilirse hidrofobik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonu etkileyen ikinci baskın etmen sıvının katıya olan eğilimidir. Burada ki iki etkiden yola çıkılarak adsorpsiyon tipleri tespit edilir. Adsorpsiyon tiplerinin tespit edilmesinde, sıvının adsorbent yönüne doğru elektriksel çekimi, Van Der Waals çekimi ve kimyasal yapısıdır. Bunların sırası; kimyasal, biyolojik, fiziksel ve iyonik adsorpsiyondur (Tsezos M ve ark., 1981).

3.4.1. Değişim adsorpsiyonu

Çözeltide bulunan maddenin iyonları, elektrostatik olarak etkileşimleri neticesinde yüzeyde yoğunlaşması ile gerçekleşen adsorpsiyon türüdür (Şeremet, 2003). Aynı derişimdeki iki farklı potansiyel iyonik sorbent için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu açısından belirleyici etkindir. Bu yüzden, bir ve üç değerlikli iyonların olduğu bir çözeltide, üç değerlikli olan iyon sorbent yüzeyine doğru daha güçlü bir şekilde çekilecektir (Clark, R.M ve ark., 1989).

3.4.2. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, karakterize edilirken düşük adsorpsiyon ısı ile olur. Bu adsorpsiyonda denge kurulumu kolaydır. İçme suyu ve atıksulardaki birçok kirletici maddelerin ve gazların aktif karbon ile adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tarz adsorpsiyonlarda gazların ideal halinden sapmalarına ve sıvı faza geçmelerine neden olan kuvvetin Van der Waals kuvvetleriyle aynı türden olduğu görülmektedir (Ayar, N., 2001).

3.4.3. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat arasındaki kimyasal bağlanmayı kovalent bağ sağlar. Adsorpsiyon bir tabakada gerçekleşir ve yüzeydeki aktif noktalara molekül bağlanması sonlanınca adsorpsiyon durur. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10–50 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon, aktif adsorpsiyon) spesifik olması nedeniyle fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlü kuvvetlerle oluşur. Genellikle tersinir olmayan kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında molekül ayrılması gerçekleşir (Avcı A. Ö. 2008).

3.5. Adsorbanın Özellikleri

3.5.1. Adsorbanın yüzey alanı

Yüzeyde gerçekleşen bir olaya adsorpsiyon denir. Spesifik yüzey alanı ile en yüksek adsorpsiyon miktarı arasında doğru orantı vardır. Toplam yüzey alanının spesifik yüzey alanı adsorpsiyonunda kullanılabilen kısım olarak tanımlanır. Bu sebeple çok fazla gözenek hacmi mevcut ve daha çok tanecikli yapıya sahip katı adsorbanların kullanılması adsorpsiyon potansiyelini arttırmaktadır. Gözeneğe sahip olmayan sorbentin adsorpsiyon potansiyeli partikül çapı ile ters orantılı olarak değişim göstermektedir. Gözenekli bir yapıya sahip olan sorbentin adsorplama potansiyeli partikül çapından bağımsız farklılık göstermektedir (Güven D., 2009).

3.5.2. Adsorban yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar

Aktif karbonda bulunan yüzey fonksiyonel grupları oluşması aktivasyona endeksli değişerek ve adsorpsiyon hızı ve potansiyelini etkilemektedir. Düşük ısıda ($< 500^{\circ}\text{C}$) aktif hale getirilen karbon asidik karbon ve yüksek ısıda aktif hale getirilen karbon bazik karbon şeklinde nitelendirilmektedir. Asidik karbonun hidrofilik özellik gösterdiği bazik karbonunda oldukça hidrofobik özellik gösterdiği görülmektedir. Aktif karbonun reaktivitesi içerisinde bulundurduğu kimyasal yüzey gruplarının etkisiyle değişim göstermektedir. En belirgin değişim hidroksil gruplarında karbonun asidik ve bazik yapısına sahip olduğunu belirler. Hidroksit iyonlarının haricinde karboksilik, laktonik, fenolik, karbonil ve eterik olmak üzere beş grup bulunmaktadır. Kimyasal yüzey gruplarındaki bu çeşitlilik asidik ve bazik karakteri değiştirmesi aktif karbonu başka adsorbanlara göre kapsamlı olmaktadır. Oksijenli yüzey gruplarının olması aktif karbonun adsorpsiyon potansiyeli açısından önem arz etmektedir (Tessmer, C.,H ve ark., 1997).

3.5.3. Adsorban Por Yapısı

Çözeltideki sorbent molekülleri için, adsorban yüzeyinde bulunan gözeneklerin adsorpsiyon yüzey alanının genişliği, en yüksek adsorpsiyon miktarı ile doğru orantılı olması gerekmektedir. Granüler aktif karbonun çok yüksek hacimde mikro gözenekleri olması (gözenek çapı $< 2\text{ nm}$) küçük moleküller açısından çok geniş bir yüzey alanı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi oluşturmaktadır. Bununla birlikte yüksek hacimde orta (meso) boyutta ($2 < d < 50\text{ nm}$) ve makro gözeneklere ($d > 50\text{ nm}$) sahip olması da büyük moleküller için istenilen yüzey alanını oluşturmaktadır (Walker, G.M ve ark., 2000).

3.6. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

3.6.1. pH

Çözelti pH'ı adsorpsiyonda önemli bir etkenlerden birisidir. Hidronyum ve hidroksil iyonları pH'ın ana etkeni olması sebebiyle kuvvetle adsorplandıklarında diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Bunun haricinde, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir diğer faktör ise asidik veya bazik maddelerin iyonizasyon dereceleridir (Arslan H., 2009).

3.6.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon reaksiyonunun gerçekleştiği sıcaklık, birçok reaksiyonun ekzotermik reaksiyonlar olması nedeniyle çok önem taşımaktadır. Bununla birlikte, sıcaklığın genellikle çözelti içindeki metal iyonlarının stabilitesini, metal-emici kompleksin stabilitesini ve hücre duvarı kimyasal parçalarının iyonlaşmasını etkileyerek, biosorbent ve metal iyonları arasındaki etkileşimi sağlamaktadır (Mack C ve ark., 2007).

Endotermik ve ekzotermik olmak üzere iki çeşit adsorpsiyon vardır. Çoğu reaksiyon sıcaklık artmasıyla reaksiyon hızını da arttırdığı görülmektedir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik olması nedeniyle sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon artar. Sıcaklığın artması ile çözeltinin konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak gelişen sorbent bileşiğinin adsorbent partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasında difüzyon oranını artırmaktadır (Bahadır T., 2005).

3.6.3. Temas süresi

Adsorpsiyon olayı denge reaksiyonu ile aynıdır ve çözelti içerisinde kalan çözünenin konsantrasyonu ile yüzeyde tutunan çözünmüş konsantrasyonu arasında dengeye ulaşınca kadar sürer. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta, denge süresinde, çözelti içerisinde kalan çözünmüş konsantrasyonuna karşı, katı adsorbentin

birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir (Guptaa, S.S ve ark., 2011).

Toplam arsenik iyonlarının TAK ve Fe_3O_4 -TAK adsorbentleri ile adsorpsiyonunda denge zamanının tespit edilmesi amacıyla, içerisinde adsorbat bulunan 50 mL hacminde çözeltiler hazırlanmıştır. Arsenik çözeltilerinin pH'ları 2'ye, ayarlanmıştır. pH ayarlamaları sırasında 0.1N HCl ve 0.1N NaOH kullanılmıştır. Bütün çözeltilere 0.15 g adsorban ilave edildikten sonra, 20 °C'de ve manyetik karıştırıcıda 250 rpm'de karıştırılmıştır. Belirli sürelerde alınan numunelerin analizi yapılmıştır.

3.6.4. Madde miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi

Adsorplanan madde miktarı ile çözeltinin birim hacminde ki adsorban miktarıyla orantılıdır. Adsorbanın spesifik yüzey alanı da adsorplanan madde miktarı ile orantılıdır. Adsorpsiyonu artıran bir diğer etken ise adsorbanın gözenekli, ince taneli ve daha geniş bir yüzey alanına sahip olmasıdır. Ancak adsorpsiyon etkinliğini düşüren durumlarda mikro yapıli katılarda gözeneklerin adsorplanan madde moleküllerini alamayacak kadar küçük olmasıdır. Özellikle sulu çözeltilerdeki adsorpsiyonda, seçilen adsorbanın hidrofilik ve hidrofobik özelliği adsorpsiyonu negatif veya pozitif yönde etkiler (Kılıç M. 2009).

3.7. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi su ve atıksulardaki kirleticilerin adsorpsiyona karşı tutumunu gözlemlemekte yaygın olarak kullanılır. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ile su ve atıksuda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğridir. Adsorpsiyon izotermi; adsorbentin üzerinde çalışılacak atıksu arıtma tesislerinde kullanımı açısından ekonomik olup olmayacağını, adsorbentin adsorbe edeceği en yüksek kirletici miktarını, adsorplayıcı çerisinde bulunan adsorbentin ömrünü belirlemede kullanılır (Gül T, 2001).

İzoterm, çeşitli miktarlardaki karbonun veya farklı konsantrasyonlardaki atıksuyun sabit miktardaki su numunesiyle adsorpsiyon üzerine farklı fizikokimyasal parametreler etkisinin ortaya konulduğu bir işlemdir (Aksu Z ve ark., 2005). Adsorbentin en önemli özelliği adsorplanacak madde miktarıdır. Sabit sıcaklıkta, q_e (birim adsorbent üzerinde biriken (madde miktarı) ile C_e (çözeltideki maddenin denge konsantrasyonu) arasında bulunan denge durumu adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanmaktadır. Genellikle adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı konsantrasyonla artmaktadır. Ancak bu artış doğru orantılı değildir.

Adsorpsiyon izotermlerinin analiz sonuçlarının tanımlanması için iki veya üç parametrelili modeller geliştirilmiştir. Bu modellerin en yaygın kullanılanları Langmuir, Freundlich ve Temkindir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (3.1)$$

3.7.1. Langmuir izotermi

Tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon için üretilmiş olan Langmuir denklemi Literatürde en çok kullanılan adsorpsiyon denklemlerinden biridir. Homojen yüzeye sahip adsorpsiyona uygulanır. Bu izoterm, aşağıdaki varsayımlar kullanılarak q ve C değerleri arasındaki bağlantıdan üretilmiş bir izotermdir.

1. Adsorpsiyon yüzeyinde üniform enerji oluşumu kabul edilmektedir.
2. En yüksek adsorpsiyon potansiyeli, adsorbanın yüzeyinde oluşan çözünmüş moleküllerin tek bir tabakayı tamamen doygunluğa ulaştırması, adsorpsiyon enerjisinin sabit olması ve yüzeyde adsorbatın hareketinin mümkün olmadığı durum olarak ifade edilebilmektedir.

Langmuir eşitliği şu şekildedir:

$$x / m = q_e = \frac{abC_e}{1 + bC_e} \quad (3.2)$$

$$C_e / (x / m) = C_e / q_e = 1/(ab) + (1/a) C_e \quad (3.3)$$

x =adsorplanan kirletici miktarı, (mg)

m =adsorban miktarı, (g)

$x / m = q_e$ =birim adsorban miktarı başına adsorplanan adsorbat miktarı, (mg/g)

C_e =adsorpsiyon sonrasında veya denge halinde çözelti içerisinde bulunan adsorbat konsantrasyonu, (mg/l)

a, b =deneysel sabitler, (l/mg)

a sabit değeri, adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaştığı andaki yüzey konsantrasyonunu temsil etmektedir. C_e değerinin artması ile ulaşılacak maksimum q_e değerini ifade etmektedir. b sabiti ise, adsorpsiyon enerjisi ile ilişkilidir. Adsorpsiyon bağlarının kuvvetinin artmasıyla birlikte b değerinde arttığını göstermektedir.

Langmuir eşitliğinin karakteristiğini tanımlamak üzere boyutsuz bir RL sabiti tanımlanmıştır (Karadağ D ve ark., 2006).

$$RL = 1 / (1 + KL C_0)$$

C_0 =Maksimum giriş kirletici derişimi, (mg/l)

RL sabitinin değerleri kullanılarak izoterm konusunda aşağıdaki gibi yorumlar yapılmaktadır.

$RL > 1$ ise istenmeyen adsorpsiyon

$RL = 1$ ise lineer adsorpsiyon

$0 < RL < 1$ ise istenilen adsorpsiyon

$RL = 0$ ise tersinir olmayan adsorpsiyon

3.7.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, kullanılan birçok adsorpsiyonun verisini nitelendiren, ampirik bir eşitlik olarak tanımlanmaktadır. Bu denklemin özelliği Langmuir eşitliğindeki b enerji sabitindeki heterojen yüzey enerjisi, adsorpsiyon sıcaklık değişimi ile yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak değişir. Freundlich eşitliği aşağıda görüldüğü gibi tanımlanmaktadır (Metcalf&Eddy, 2003).

$$x / m = q_e = K_F * C_e^{1/n}$$

Bu denklemin lineerize edilmiş hali

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

K_F ve $1/n$ değerleri deneysel izoterm sabitleridir. K_F sabiti adsorbanın adsorbe edilen madde için kapasitesidir. $1/n$ ise adsorpsiyonun kuvvetidir.

x =adsorplanan kirletici miktarı, (mg)

m =adsorban miktarı, (g)

$x / m = q_e$ =birim adsorban miktarı başına adsorplanan adsorbat miktarı, (mg/g)

C_e =adsorpsiyon sonrasında veya denge halinde çözelti içerisinde mevcut adsorbat konsantrasyonu, (mg/L)

Bu parametreler, q_e ve C_e sırasıyla katı ve sıvı derişimlerini niteler. K_F değeri, adsorpsiyon kuvveti ile alakalıdır. C_e ve $1/n$ değerlerinin sabit olması durumunda K_F değerinin yüksek olması ile q_e adsorplanan miktar da yüksek olmaktadır. Sabit değerde K_F ve C_e olması halinde ise, $1/n$ değerinin küçük değerde olması sonucunda adsorpsiyon bağlarının varlığı gözlenmektedir. $1/n$ değerinin daha küçük olması halinde adsorpsiyon potansiyeli C_e değerinden bağımsız olacak ve izoterm eğrisinde

yatayda sabit bir seviyeye ulaşacaktır. q_e değerinin sabit olması durumunda ise izoterm tersinir olmayan izoterm şeklinde tanımlanmaktadır. $1/n$ değerinin çok büyük olması ile adsorpsiyon bağları da zayıf olacaktır (Walker G M ve ark., 2000).

3.7.3. Temkin izotermi

Adsorpsiyon izotermelerinden bir diğeri, adsorbatlar arasındaki etkileşimleri göz önüne alan bir izotermidir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir (Şencan S., 2001).

$$q_e = (RT/b) \ln(a_T C_e)$$

Verilen eşitlik lineerleştirilir ve bu eşitlikte $(RT)/b=B$ şeklinde tanımlanırsa, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e)$$

R =gaz sabiti, (J/mol°K), T =sıcaklık, (°K), a_T =Toth sabiti, (dm³/g)

Deneyssel adsorpsiyon verileri yukarıda verilen eşitliğe göre analiz edildiğinde, başka bir ifade ile q_e , $\ln(C_e)$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri belirlenir.

3.8. Manyetik Alan

Nanoyapıya sahip demir partiküllerinin hacimsel yapılarındaki farklılık beklenmeyen olağandışı fiziksel ve kimyasal özelliklerin sergilenmesine neden olur. Nano yapıli partiküllerin özelliklerini, partikül boyutu şekil/yüzey morfolojisi ve aglomerasyonlarının kontrolü etkilemektedir. Demir partikülleri yüksek manyetik özelliğe sahip olması nedeniyle manyetik veri depolama cihazlarında, manyetik

akışkanlarda ve biyomedikal proseslerde ilaç taşıyıcı olarak, kanser tedavilerinde ve manyetik görüntüleme cihazlarında da kullanılabilir (Gürmen, S. et Ebin, B. (2008). Teknolojik alanda da kullanılan demir, yüksek doyum mıknatıslanma değerinden dolayı çok kullanılan bir yapıdır. Demir nano parçacıkları en çok, karbon-karbon bağlarının oluşumu sırasında ve parçalanmasında önemli bir rol almaktadır. Demir oksitler değişik kimyasal bileşenler ile farklı manyetik özelliklerde oluşmaktadır. Ferrimanyetizma gösteren bu materyaller γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, MO.Fe₂O₃ (M=Co, Mn, Ni veya Cu) gibi demir oksitlerdir. Ferrimanyetik demir oksitler geçiş metalleri gibi ferromanyetik metallere göre daha küçük bir manyetik cevap özelliği gösterirler. Fakat demir oksitler oksidasyona daha az duyarlı olmaları nedeniyle kararlı manyetik etkilerini korumaktadırlar (Güven G., 2005).

3.9. Arsenik Giderimi ile İlgili Çalışmalar

Karakoç (2013), tarafından yapılan çalışmada Arsenik iyonları ile kompleks oluşturabilen ve tiyol grubuna sahip N-metakriloil-(L)-sistein (MAC) fonksiyonel monomer adsorban olarak seçilmiş ve optimum koşullar sağlanarak çevre sularından arsenik uzaklaştırılmasında % 95,5 oranında verime ulaşılmıştır (Karakoç V ve ark., 2013).

Edik (2016), tarafında yapılan çalışmada Aksaray ili civarından temin edilen; Topakkaya, Doğantarla ve Taşpınar pomzaları, Belisırma tüfü, zeolit, demirle kaplanmış Doğantarla pomzası ve bunlara ilaveten uçucu kül adsorban madde olarak seçilmiş ve optimum şartlar sağlanmıştır. Arsenik gideriminde istenilen verimleri sağlayan şartlar, demir klorür için; uygun doz, 7 ml L⁻¹, hızlı temas süresi 75 s, hızı 150 dv/dk, yavaş temas süresi 1 dk, hızı 45 dv/dk, çökelme süresi ise 30 dk olarak tespit edilmiştir. Demir sülfatta ise doz 5 ml, hızlı temas süresi 75 s, hızı 120 dv/dk, yavaş temas süresi 3 dk, hızı 45 dv/dk ve çökelme süreside 30 dk olarak tespit edilmiştir. Çalışmanın sonucunda pomza, tüf ve zeolitlerin, arsenik giderim verimleri yaklaşık %10'u geçmediği, demir kaplı pomza çalışmasında ise, verim yaklaşık olarak %75 civarında olduğu uçucu külden ise verim, yaklaşık % 95'in üzerlerinde olduğu tespit edilmiştir (Edik E ve ark., 2016).

Erdoğan (2005), tarafından yapılan çalışma endüstriyel atıksulardaki arsenik elementinin aktif karbon ve chitosan ile arsenik uzaklaştırılmasında adsorban olarak seçilmiştir. Çalışmada aktif karbon için optimum şartlar Arsenik (V) için pH 2,2 adsorban dozu 5 g/L temas süresi 6 saat; Arsenik ((III) için pH 4–5 adsorban dozu 13 g/L temas süresi 16 saat olarak; Chitosan için Arsenik (V) pH 2,75 adsorban dozu 1 g/L temas süresi 4 saat, Arsenik (III) için pH 2,75 adsorban dozu 2g/L temas süresi 8 saat olarak belirlenmiştir. Çalışmanın sonucunda çevre sularından arıtımında seçilen adsorbanların kullanılabileceği tespit edilmiştir (Erdoğan, A. Y., 2005).

Türk (2009), tarafından yapılan 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) adsorban olarak seçilmiş ve optimum koşullar sağlanarak NM, FeHT ve FeHT-NM'in arsenik gideriminde etkin role sahip olduğu belirlenmiş ve başlangıç konsantrasyonu 300 µg/L olan arsenik çözeltisinin derişimi <10 µg/L indirilmiştir (Türk T ve ark., 2010).

Topal (2017), tarafından yapılan çalışmada suda serbest yüzücü bir makrofit olan L. minor bitkisi adsorban olarak seçilmiş ve optimum koşullar sağlanarak L. minor'un arseniğin değişen konsantrasyonlarının gideriminde etkili olduğu gözlenmiştir (Topal S ve ark., 2017).

Matis ve ark. (1999), tarafından yapılan çalışmada, götit partikülleri ile As(V) sorpsiyonu ve onların flokülasyonunu incelemişlerdir. Götit, α -Demir(III) hidroksi-oksit mineralidir. Hematitten sonra en yaygın demir mineralidir. Çalışmada götit sentetik olarak yapılmış ve deneylerde 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 (Matis ve ark., 1999).

Mayo ve ark. (2007), tarafından yapılan bu çalışmada manyetit (Fe_3O_4) nanopartikülleri ile arsenik adsorpsiyonu incelenmiştir. 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 (Mayo ve ark., 2007).

Wang ve Reardon (2001), tarafından yapılan çalışmada atıksudan arsenik giderimi için siderit doldurulmuş kolonları kullanılarak kolonda yukarıya doğru bir akış sağlanmakta ve Fe(II) Fe(III)'e oksitlenmekte ve Fe(III) oksihidroksitler oluşmaktadır. Fe(III) oksihidroksitler üzerine birikmiş olan arsenik bileşikler uzaklaştırılmaktadır. Çalışmalar sonucunda pH 6'da yüksek verim elde edildiği tespit edilmiştir. Arsenik derişimi 1 mg/L'den 0,005 mg/L'den daha düşük değerlere düşürülmüştür. Çalışma sonucunda sideritin, arsenik gideriminde etkili olduğu görülmüştür (Wang Y ve ark., 2001).

Manju ve Anirudhan (2000), tarafından yapılan çalışmada sulardan As(III) uzaklaştırmak için adsorbent olarak Mg-Al- CO_3 kullanmışlardır. Temas süresi, karıştırma hızı, As(III) konsantrasyonu, pH ve sıcaklık etkileri test edilmiştir. 150 mg/L başlangıç konsantrasyonu için pH 8,5'da belirlenmiş ve %70,2 verim elde edilmiştir (Manju G. N ve ark., 2000).

BÖLÜM 4. AKTİF KARBON

4.1. Aktif Karbon

Karbon yeryüzündeki en çok bileşik yapan element olmasından dolayı tüm organik bileşiklerde temel yapı taşlarının oluşumunu sağlar. Aktif karbon büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile genellikle karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılır (Çankaya, 2007). Bileşiminde %87–97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içermektedir. Diğer yandan kullanılan hammaddeye ve proseste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir. Aktif karbon bünyesinde 5 ile 20 oranında yararsız maddeler de barındırabilir, fakat kullanım öncesi bu tür maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işleme kül içeriğinin düşürülmesi denilmektedir. Adsorban olarak kullanımında kül içeriğinin %0,1–0,2 oranına getirilmesi gerekmektedir (Küçükgül, E. Y., 2004).

Yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbonlar, evsel ve endüstriyel atık sulardan istenmeyen koku, renk, tat, diğer organik ve inorganik kirliliklerin uzaklaştırılmasında; çözücü geri kazanımında; yaşam alanları, restoranlar, gıda ve kimya endüstrilerinde havanın temizlenmesinde; çeşitli tıbbi tablet ve şurupların renk giderimlerinde; endüstriyel baca gazları ile araç eksoz gazlarının hava kirliliği kontrolünde; birçok kimyevi, tıbbi ilaç ve gıda ürünlerinin saflaştırılmasında ve çeşitli gaz faz uygulamalarında eşsiz ve çok yönlü adsorbent olarak kullanılırlar. Aktif karbonlardan gaz ve sıvı çözeltilerden zararlı bileşenleri saflaştırmak, renkleri, kokuları ve tatları gidermek, aşırı klordan arındırmak, kantitatif geri kazanım amacıyla ayırmak ve süzmek, uzaklaştırmak ya da modifiye etmek için oldukça fazla yararlanılmaktadır (Gündoğdu A., 2010).

4.2. Aktif Karbonun Genel Özellikleri

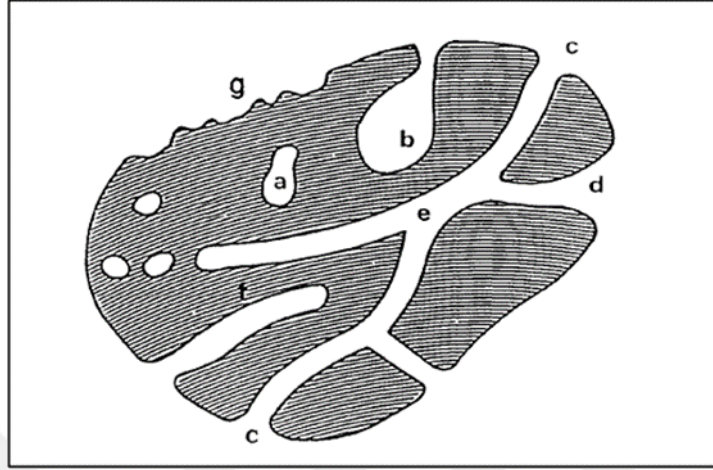
Aktif karbonlar farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstride ve güncel hayatta birçok proste yer alırlar.

4.2.1. Fiziksel özellikler

4.2.1.1. Gözenek yapısı

Aktif karbonun karakterizasyonunda incelenen fiziksel özelliklerinden gözenek yapısıdır. Yapısında selüloz ve lignin bulunduran odun, meyve kabuğu, meyve çekirdekleri ve kömür gibi birçok çeşide sahip olan ham maddeler üç boyutlu polimerik veya makro moleküler ağ yapıya sahiptirler. Aktif karbon oluşumu esnasında ham maddenin polimerik ağ yapısında bozulma oluşur. Ham maddenin 700 °C'den az sıcaklıklarda ısıtma işlemi esnasında yüzeyde temel değişiklikler oluşurken 700 °C'den yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında ise aromatik karbon yapıları oluşur. Serbest radikaller meydana getirilerek kafes yapısında önemli ölçüde gerilme enerjisi ortaya çıkar. Karbonizasyon sırasında ilk olarak alifatik asitler, karboniller, alkollerle birlikte kül, H₂O ve CO₂ gibi küçük moleküller uzaklaşır. Küçük moleküllerin orijinal makromoleküler ağdan uzaklaşmasıyla birlikte kimyasal olarak yeni bir kafes yapı oluşur. Yeni oluşan karbon yapı C/H veya C/O açısından orijinal selülozik yapıya göre daha zengindir. Bu esnada mikro moleküller meydana gelir (Patrick, 1995). Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basıncın etkisiyle mikro kanallar açarlar. Bu sırada çapraz bağlı ana yapı asla bozulmaz. Sıcaklığın artması ile selüloz yapısı karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılması sonucunda selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitte benzer yapıya dönüşür. Fakat oluşan yapı grafitte olduğu gibi düzgün paralel tabakalara sahip değildir. Bu sebeple aktif karbon yapısı amorf özelliğinden dolayı hala modellenememektedir. Kanallar, boşluklar veya yarıklardan oluşan herhangi bir katı materyal “gözenekli” olarak kabul edilir. Bundan dolayı bir katının gözenekliliği anlam karmaşasına neden olmamasını önlemek için gözeneklerin dış ortamları

konumuna göre sınıflandırılabilir Şekil 3'te gözenekli bir katının şematik kesiti verilmiştir.



Şekil 4.1. Gözenekli Katının Şematik Kesiti

(a)'daki gibi katının iç bölgesinde yer alan, kendisine yakın başka bir gözenekle herhangi bir bağlantısı olmayan boşluklar “kapalı gözenek” olarak adlandırılır. Gözenekli katının yığın yoğunluk, mekanik direnç ve ısı iletkenlik gibi makroskopik özelliklerini etkilerler. Ancak herhangi bir akışkanın ya da gazın adsorpsiyonunda inaktiftirler. Diğer yandan (b), (c), (d), (e) ve (f) gibi katının dış yüzeyi ile sürekli bağlantı halinde olan boşluklar da “açık gözenek” olarak tanımlanır. Bunlardan bazıları (b) ve (f) gibi sadece bir uçtan açık olabilirler. Böyle boşluklar kör gözenekler olarak adlandırılırlar. Bazıları da (e)'deki gibi iki uçtan da açık konumdadırlar. Bu tür gözenekler adsorbanın dış yüzeyinden katının içlerine doğru uzanan kanallar oluştururlar. Bu kanallar adsorpsiyonda gazın ya da sıvının katının iç gözeneklerine ulaşmasını sağlar.

Gözenekler şekillerine göre de sınıflandırılabilirler. (c) ve (f)'deki gibi silindirik şekilli, (b)'deki gibi mürekkep şişe şekilli olabilmelerinin dışında (d)'deki gibi tünel ya da yarık şekilli olabilirler. Ayrıca (g)'de olduğu gibi gözenekliliğe yakın ama ondan farklı olarak dış yüzeydeki düzensiz girinti ve çıkıntılar da gözenek şekillerine örnek gösterilir. Fakat derinlikleri genişliklerine oranla fazla olmayan yüzeydeki girinti çıkıntılar gözenek olarak tanımlanamazlar (IUPAC, 1994).

4.2.1.2. Molekül ve kristal yapısı

Aktif karbon, karbonizasyon sırasında oluşan mikrokristalin bir yapıya sahiptir. Bu yapı grafitin yapısına benzemektedir. Fakat aktif karbonun katmanlar arası uzaklığı grafitinkinden farklıdır. Grafitte katmanlar arası uzaklık 0,335 nm iken aktif karbonda 0,34 ile 0,35 nm arasında değişmektedir. Ayrıca mikrokristalin katmanlarının konumu bakımından aktif karbon grafitten daha düzensiz bir yapıya sahiptir. Bu yapıya Biscoe ve Warren turbostatik yapı adını vermişlerdir. Mikrokristalin yapıdaki bu düzensizliğe oksijen ve hidrojen gibi heteroatomların varlığı ve kafes yapısındaki boşluklar sebep olmaktadır (Bansal R. C ve ark., 2005).

4.2.1.3. Yüzey alanı

Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N_2) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür (Çankaya M., 2007).

4.3. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri

Kullanılan başlangıç maddesine bağlı olarak, aktif karbonlar % 1–20 arasında mineral madde içerebilir. Aktif karbon mineral madde içeriğini silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi maddeler oluşturmaktadır. Gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve nonElektrolitlerin adsorpsiyonunda, aktif karbon yapısındaki mineral madde içeriği rol oynamaktadır. Yapıda bulunabilecek demir, kalsiyum ve diğer alkali bileşikler, su buharı ile yapılan aktivasyon işlemi sırasında katalizör görevi görmektedir. Sodyum ve potasyum hidroksitleri ve karbonatları, dar ve uzun şekilli mikroporların oluşumunu artırdıkları; aynı zamanda bu toprak alkali

bileşiklerin, metalik partiküllerin kanallaşması özellikleri ile mezopor oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir (Addoun A ve ark., 2002).

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece por yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısındaki grafit kristallerinin kenar bölgelerinde, oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbonu polar kılmaktadır. Bu yüzey oksitleri arasında en sık rastlananlar, karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve karboksilik asit anhidritleridir (Çankaya M., 2007).

4.4. Aktif Karbon Türleri

Çeşitli ham maddelerden, farklı yöntemlerle ve spesifik uygulamalarla elde edilen aktif karbonlar granüler, toz ve pellet olmak üzere sınıflandırılırlar. Elde edilen aktif karbonun türü ham maddeye, kullanılan fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemine, kullanılan kimyasala bağlı olarak değişir (Aydın Şamdan C., 2013).

4.4.1. Granüler aktif karbon

Boyutları 0,2–5 mm arasında olan düzensiz şekle sahip granüllerden meydana gelen aktif karbon çeşididir. Hindistan cevizi, talaş ve kömür gibi ham maddelerin küçük boyutlara parçalanması sonucunda elde edilirler. Granüler aktif karbonlar, 1. Dünya savaşıdan sonra kullanılmaya başlanılmıştır. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılırlar. Sıvı faz uygulamalarında kötü koku ve renk gideriminde, atık suların temizlenmesinde, gaz faz uygulamalarında ise gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. granüler aktif karbonlar özel filtrelerde, tek kullanımlık kartuşlarda, konut ve sanayi tesislerinde mekanik havalandırma tesisatlarında kullanılırlar. Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptirler (Aydın Şamdan C., 2013).

4.4.2. Toz Aktif Karbon

Boyutları 0,18 mm den küçük, öğütölmüş toz haldeki aktif karbonlardır. Sıvı ve gaz faz uygulamalarında kullanılmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında atık sulardan tat ve kokunun giderilmesinde, gaz faz uygulamalarda ise baca gazının arıtımında kullanılırlar. Toz aktif karbonun granüler aktif karbona nazaran kullanımı daha geniş olsa da granüler aktif karbonun geri kazanımı daha yüksektir. Toz aktif karbon su arıtım işlemlerinde kullanıldığında otomatik cihazlar ile suya eklenir. Uygun temas süresi geçtikten sonra filtrasyon veya durutma yöntemiyle sudan uzaklaştırılır. Tat ve kötü koku gideriminde kullanılacak toz aktif karbon miktarı, aktif karbonun cinsine, suyun kirlilik derecesine bağlıdır. Genellikle düşük miktarda kullanılırlar, bir yıllık kullanım süreleri vardır. Kullanılan aktif karbonun geri kazanımı ekonomik olmadığı için atılır (Aydın Şamdan C., 2013).

4.4.3. Pellet aktif karbon

Toz aktif karbonların 0,8–5 mm çapında silindirik kaplarda basınç etkisiyle sıkıştırılması ile elde edilirler. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı gaz fazı uygulamalarında kullanılırlar (Küçüköl, E. Y., 2004).

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOD

5.1. Hammaddde Hakkında Bilgi

Bu çalışmada odun bazlı Carbon Activated Marka ticari aktif karbon kullanılmıştır. Kullanılan aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 5.1.'de verilmiştir. (Abacı Kimya)

Tablo 5.1. Ticari Aktif Karbonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Abacı Kimya)

Özellik	Limit	Ölçülen
Partikül Boyutu <150µM	95%	Max 100%
Kül	15%	Max 6,70%
Su	5%	Max 5%
Suda Çözünür Materyal	3%	Max 0,10%
Çinko (Zn)	0,00%	Max 0,00%
Su ile Ekstrakte Edilebilir Maddeler		
Arsenik (As)	10 µg/L	Max <0,3 µg/L
Kadmiyum (Cd)	0,5 µg/L	Max <0,1 µg/L
Krom (Cr)	5 µg/L	Max 1,3 µg/L
Civa (Hg)	0,3 µg/L	Max <0,09 µg/L
Nikel (Ni)	15 µg/L	Max <1,3 µg/L
Kurşun (Pb)	5 µg/L	Max <0,2 µg/L
Antimon (Sb)	3 µg/L	Max <0,8 µg/L
Selenyum (Se)	3 µg/L	Max <0,8 µg/L
Siyanür	5 µg/L	Max <0,7 µg/L
PAH	0,002 µg/L	Max
İyot sayısı	600	Min 1000 mg/g

5.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Aktif karbona demir bağlama sırasında, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MERC), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck), NaOH (Merck) ve HCl (Merck) markaları kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Deneylerde Arsenik elementi konsantrasyonu 1000 mg/L olan Absolute Standart Referans Madde satın alınarak herhangi bir saflaştırma yapılmadan deneysel çalışmada kullanılmıştır. Ara stok Arsenik çözeltisi, 25 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Bu ara stok çözeltiden 25–150 µg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip deneysel çözeltiler deiyonize su (elektriksel direnç: 18 MΩcm) ile hazırlanmıştır.

5.3. Kullanılan Cihazlar

Karıştırma işlemlerinde Isotex Magnetic Stirer marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Yıkama işlemi destile deiyonize su Elix-5 marka cihazdan temin edilmiştir. Nüve marka etüv kullanılmıştır. Deneysel çalışmaların miktar analizleri Precisa XB 220 A marka cihaz ile belirlenmiştir.

Analizleri yapılacak numunelerin hazırlanmasında; BRAND Transferpette elektronik pipet ile ölçülüp süzme 0,45 µm (Sartorius) ile belirlenmiştir. Yapılan analizlerin pH ayarlaması WTW pH 315 i marka cihaz ile belirlenmiştir. Numunelerin aktif karbonla teması için WTW Marka karıştırıcı kullanılmıştır. Arsenik analizi için Agilent marka ICP-MS cihazı kullanılmıştır.

XRD analizi Rigaku X-Ray difraktometre cihazı (adım aralığı 0,02° 2θ, 2° 2θ/min artış hızı) ile analizleri yapılmıştır.

SEM/EDS analizleri Jeol JSM-6060LV marka cihazı ile yüksek vakum altında 20 kV'de gerçekleştirilmiştir. İletkenlik sağlanması için numune altın ile kaplanmıştır. EDS analizleri ile elde edilen sonuçlar % elementel oranı olarak grafiğe geçirilmiştir.

Adsorbentlerin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi 400–4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında Perkin Elmer Spektrum Two marka FTIR cihazı ile yapılmıştır.

Bu çalışmada Agilent 7700 serisi ICP-MS cihazı kullanılmıştır.

Teknik Özellikleri; ICP-MS katı ve sıvı örneklerde birçok elementin hızlı, hassas ve doğru şekilde ölçülmesine olanak sağlayan bir analiz tekniğidir. ICP-MS teknolojisi sayesinde katı veya sıvı örneklerde 76 element aynı anda ve çok düşük konsantrasyonlarda (nanogram-pikogram/l) hassas ve hızlı bir şekilde analiz edilebilmektedir. ICP-MS ile tek bir örnek içindeki 35 tane elementin analizi üç dakika kadar kısa bir sürede ölçülebilir.

ICP-MS Çalışma Prensipleri, Endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi, numunelerin yüksek sıcaklıktaki plazmaya, genellikle argon, gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı analitik tekniktir. Numune, genel olarak bir çözelti halinde numune giriş sistemi aracılığıyla nebulizöre ve spreysel odacığına gönderilir. Bu bölgede yüksek hızlı argon akışı sayesinde numune çözeltisi sisleştirilir. Sisleştirilen numunedan sadece çok küçük damlacıklar argon plazmasına taşınır, diğerleri doğrudan atığa gider. 6000 K sıcaklığa ulaşan plazma numuneyi buharlaştırarak ve iyonize eder. İyon akışı atmosferik basınçtan örnekleyici (sampler) ve süzücü (skimmer) konular aracılığıyla yüksek vakumlu ortama gider. Daha sonra iyon akımı iyon lensleri aracılığıyla quadrupola odaklanarak kütle filtresine yönlendirilir. İyonlar kütle spektrometrede kütle/yük oranına göre ayrılarak detektör tarafından ölçülürler.

Bir ICP-MS cihazında örnek gönderici sistem, ICP, taşıyıcı koniler, iyon lens sistemi, kütle seçici, dedektör ve vakum sistemi bulunmaktadır.

ICP-MS direkt olarak çözelti içerisindeki eser element derişimlerinin belirlenmesinde uygundur. Elementlerin birçoğı için gözlenebilme sınırı $\mu\text{g/L}$ nin (ppb ve daha düşük derişimler) altındadır.

Elementlerin çoğunu aynı anda analiz edebilme özelliğine sahiptir. Bu nedenle nitel analizlerde ve izotop oranlarının tayin edilmesinde olduğu gibi, başta metalik elementler olmak üzere periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunun nicel ve yarı-nitel tayinlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

ICP-MS'in çalışma aralığı diğer cihazlara göre daha geniştir. Elementlerin birçoğı için pg-mg/L arasında kalibrasyon grafikleri çizilebilmektedir. Bu sebeple farklı konsantrasyona sahip birçok elementin aynı anda analizine olanak sağlamaktadır.

Diğer tekniklerle de eşleştirilebilen numune gönderme sistemleri (hidrür oluşturma, elektrotermal ısıtma, lazerle parçalama, akışa enjeksiyon sistemi, çeşitli sisleştiriciler, vb.) ICP-MS ile de kullanılabilir. ICP-MS'e likit (sıvı) kromatografisi (LC), iyon

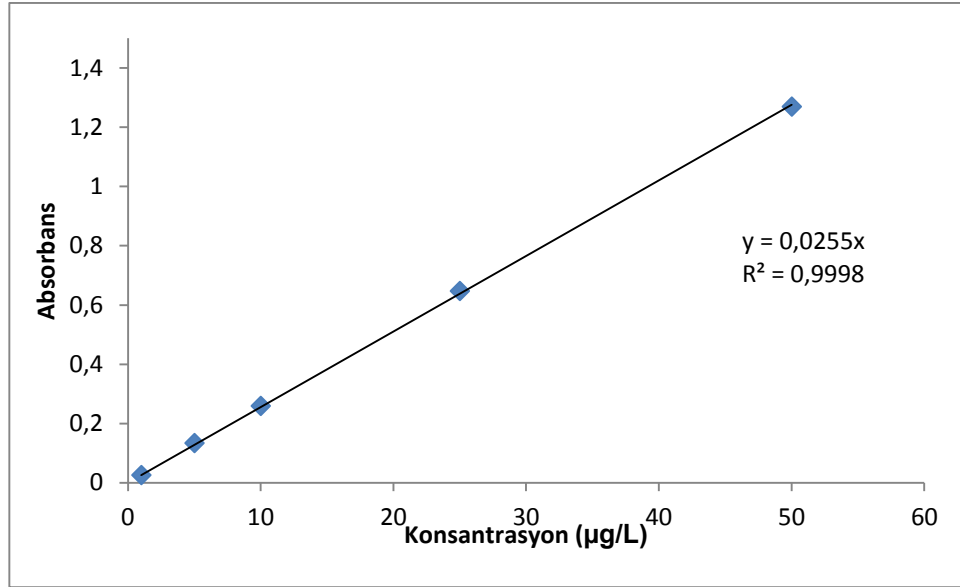
kromatografisi (IC) ve gaz kromatografisi (GC) gibi kromatografik sistemlerinde eklenmesiyle elementlerin türleri oldukça hassas bir şekilde belirlenebilmektedir (Selçuk Üni.).

5.4. Ticari Aktif Karbon ile Fe₃O₄-TAK'nin Hazırlanması

Manyetik kompozit malzemeyi hazırlamak için öncelikli olarak 200 mL lik bir beher içerisine 10 mL 2M FeSO₄.7H₂O çözeltisi ile 40 mL 1M FeCl₃.6H₂O çözeltisi eklenmiştir. Numune 70°C'ye kadar ısıtıcıda ısıtılmıştır. Ardından bu karışımın içerisine 3,3 g TAK eklenmiştir ve kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Çözeltinin sıcaklığı 70°C'ye geldiğinde 100 mL 5M NaOH çözeltisi hazırlanarak karışımın içerisine damlalık yardımı ile damla damla eklenerek demir oksitin çökmesi sağlanmıştır. Beherin ağzını kapatarak 24 saat boyunca bekletilmiştir. Manyetik özelliğin kazandırılmasıyla bu kompozit malzeme karışımındaki safsızlıkların giderilmesi için etanol+su (%50) su ile yıkanıp mavi bantlı süzgeç yardımı ile süzölmüştür. Elde edilen manyetik adsorban 80°C sıcaklığında etüvde 2 saat süresince kurutulmuştur. Kurutulan manyetik kompozit ezilerek toz haline getirilmiştir.

5.5. Arsenik Çözeltilerinin Hazırlanması

Arsenik çözeltilerini hazırlamak için; 1000 mg/L stok çözeltisinden 25 mg/L ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltileri ultrapur %2 HNO₃ deiyonize su ile hazırlanmıştır. Kalibrasyon grafiğini çizmek için 1,0 µg/L başlayarak sırasıyla 5; 10; 25; 50 µg/L konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler ICP-MS cihazında okutularak Şekil 5.1.'deki kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.



Şekil 5.1. Arsenik Çözeltisine ait Kalibrasyon Grafiği

5.6. Sulu Çözeltiden Arsenik Adsorpsiyonu

Yapılan çalışmada sulu çözeltilerden Arsenik giderimi için 1000 mg/L'lik ana stoktan 25 mg/L'lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır.

TAK ve Fe₃O₄-TAK sorbentlerinin adsorpsiyon kapasitelerini belirleyebilmek için başlangıç pH'ı (2–8), işlem süresi (0–720 dk), Arsenik başlangıç konsantrasyonu (25–50 µg/L), adsorbent miktarı (0,1–0,75 g) ve işlem sıcaklığı (293–338 K) parametrelerinin etkileri ayrı olarak incelenmiştir.

Denge, sıcaklık ve kinetik çalışmalarla 0,15 g adsorban tartılıp istenilen konsantrasyon oluşturularak 50 mL Arsenik ile karıştırılmıştır. pH=2'ye ayarlanarak 4 saat karıştırıcıda manyetik balık ile karıştırılarak mavi bantlı süzgeç kağıdından süzildükten sonra 0,45 µm filtreden geçirilmiştir. İşlem sonunda çözelti konsantrasyonlarının belirlenmesi için Agilent marka ICP-MS cihazı ile ölçümler yapılmıştır. pH ayarlamaları 0,1 N NaOH ve 0,1 N HCl kullanılarak yapılmıştır. Önceden belirlenen optimum şartlara göre adsorpsiyon çalışmaları tekrarlanmıştır. Çözücü olarak ultrapur %2 HNO₃ ile hazırlanan deiyonize su kullanılmıştır.

Adsorpsiyon esnasında sistem dengeye ulaştığında adsorban maddenin birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, sıcaklık, derişim, basınç veya denge basıncının bir fonksiyonudur. Adsorbanın birim kütlesi başına Arsenik'in giderilme verimi (%), adsorbe edilmiş miktarı ve sıcaklık sabit tutulduğunda bu fonksiyon aşağıdaki denkleme eşit olmaktadır;

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (5.1)$$

$$Giderim(\%) = 100 \times \frac{C_o - C_e}{C_o} \quad (5.2)$$

q_e : Adsorbentin adsorpsiyon potansiyeli ($\mu\text{g/g}$)

C_o : Adsorbatın (adsorplanan maddenin) başlangıç konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)

C_e : Adsorbatın (adsorplanan maddenin) denge anındaki (adsorplanmadan kalan) konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)

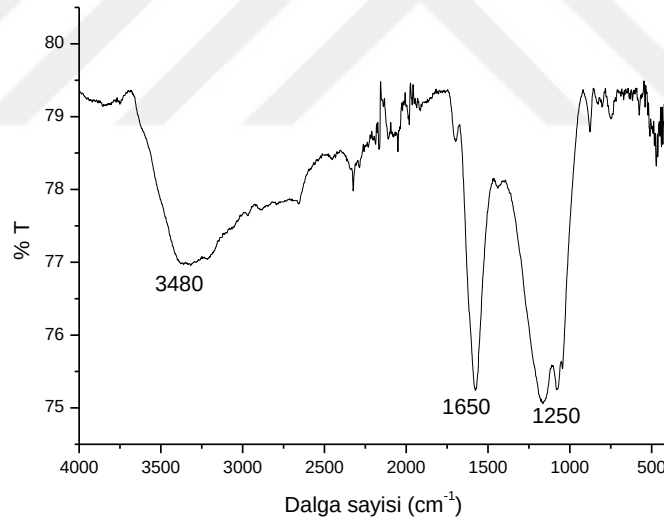
V : Çözelti hacmi (L)

m : Adsorban ağırlığı (g)

BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

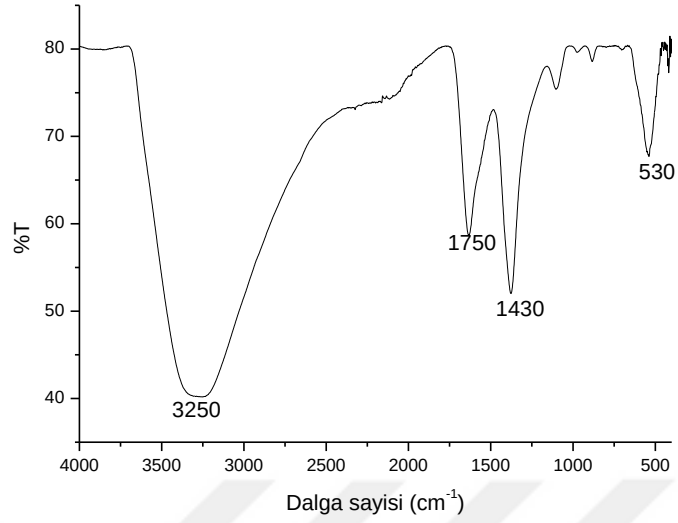
6.1. FTIR Analizleri

FTIR spektroskopisi adsorbentlerin karakterize edilmesinde çok kullanılan bir yöntemdir. Kullanılan bu metot iç tabakadaki yük dengeleyen anyon varlığını, anyonlar ile oluşmuş bağların tipini ve onların yerleşimini tespit etmek için tercih edilir. Ayrıca fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu birbirinden ayırmanın en iyi yolu adsorplanan moleküllerinin IR spektrumlarının incelenmesidir (Yılmaz S ve ark., 2001). TAK, adsorpsiyon öncesi Fe_3O_4 -TAK ve Arsenik adsorpsiyonu sonrası Fe_3O_4 -TAK ait örnekleri FTIR analiz sonuçları Şekil 6.1. 6.2. ve 6.3.'te verilmiştir.



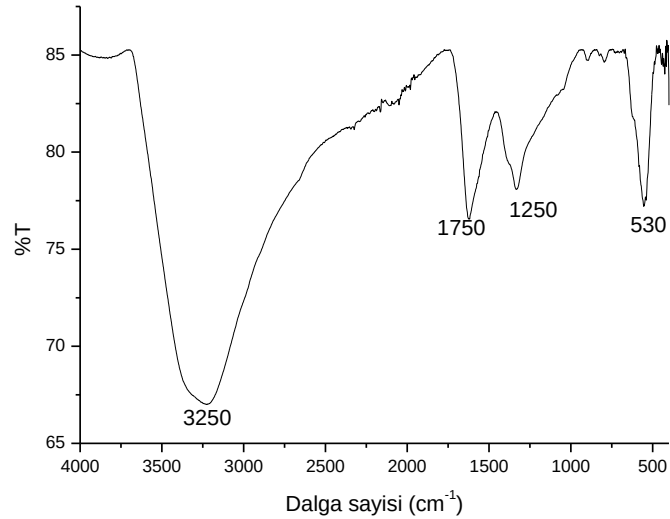
Şekil 6.1. TAK'ın FTIR spekturumu

Şekil 6.1.'de görülen 3480 cm^{-1} (O-H), O-H grupları iç tabaka bölgesindeki su varlığını göstermektedir (Ferreira vd. 2006). 1650 cm^{-1} de tespit edilen bant amit gruplarındaki N-H ve C=O gerilme titreşimlerini göstermektedir (Serezli R, Tabak A, 2013). 1250 cm^{-1} gözlenen bant ise aktif karbonun yapısından kaynaklanan C-O bağlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.2. Adsorpsiyon öncesi Fe_3O_4 -TAK'ın FTIR spektrum

Şekil 6.2.'de görülen 3250 cm^{-1} N-H gerilimini ifade eder. 1750 cm^{-1} deki pik C=O gerilmesini, 1430 cm^{-1} de ise C-N gerilimini ve CO_3^{2-} gerilimini ifade eder. 530 cm^{-1} piki ise Fe-O gerilimini temsil etmektedir (Lim ve ark. 2009).



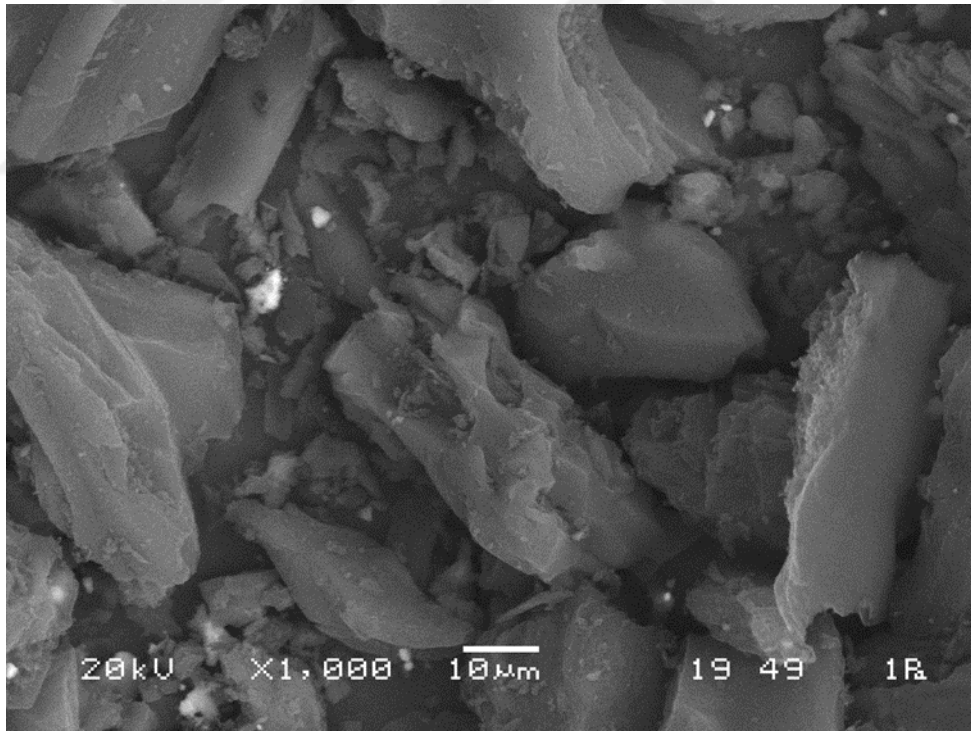
Şekil 6.3. Adsorpsiyon sonrası Fe_3O_4 -TAK'ın FTIR spektrumu

Şekil 6.3'te görülen 3250 cm^{-1} ve 1750 cm^{-1} pikleri şekil 6.2.'de açıklanmıştır. 1250 cm^{-1} gözlenen bant aktif karbonun yapısından kaynaklanan C-O bağlarından olan pik

ve aynı zamanda As-Fe-O gerilim piki olarak tespit edilmiştir (Lim, S.F ve ark., 2009). 1430 cm^{-1} 'de gözlemlenen C-O gerilim pikinin arsenikten dolayı 1250 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlenmektedir.

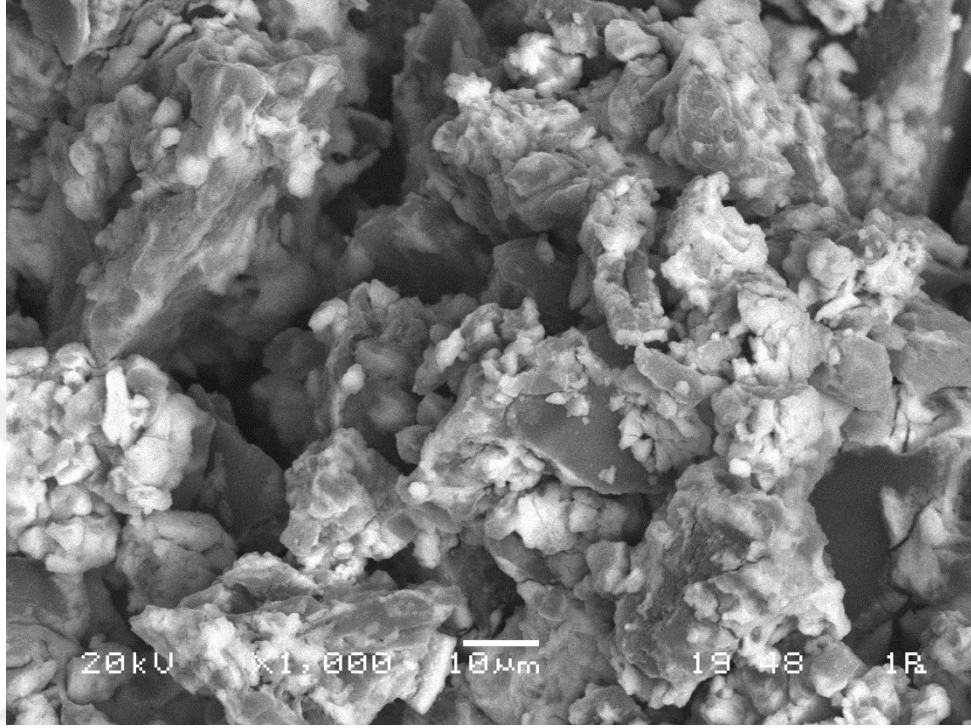
6.2. SEM Görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği ile TAK, Arsenik adsorpsiyonu öncesinde Fe_3O_4 -TAK ve Arsenik adsorpsiyonu sonrasında Fe_3O_4 -TAK taneciklerinin belirli oranlarda yakınlaştırılmış görüntülerinde taneciklerin gözenekli yapısı açıkça görülebilmektedir. Yüzey morfolojisi, tanecik şekli ve tanecik boyutu SEM görüntülerine göre, elementel analiz hakkındaki veriler ise EDS'e göre belirlenmiştir. SEM görüntüleri Şekil 6.4.'te Fe_3O_4 -TAK ile modifiye edilmeden öncesi gösterilmektedir.



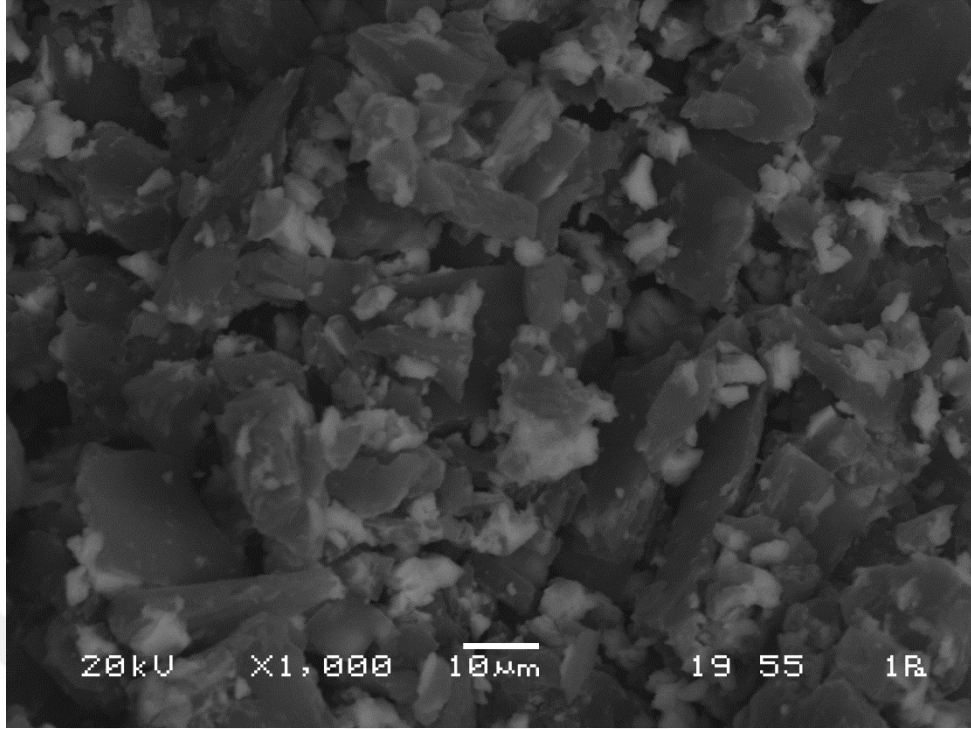
Şekil 6.4. Ticari Aktif karbon (TAK)'na ait SEM görüntüleri (10 μm).

Aktif karbona ait SEM görüntüleri incelendiğinde dış yüzeyin boşluklardan oluştuğu görülmektedir. Bu boşlukların aktif karbonun aktifleşmesi sonucunda oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 6.5. Fe₃O₄-TAK'na ait SEM görüntüleri (10 µm).

Şekil 6.5. incelendiğinde Aktif karbonun yüzeyinde görülen beyazlıklar Fe₃O₄'ten kaynaklanmamaktadır. Aktif karbondaki homojen olan boşluklar heterojen görüntüye dönüşmüştür. Bu bize aktif karbondaki boşluklara Fe₃O₄'ün başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.

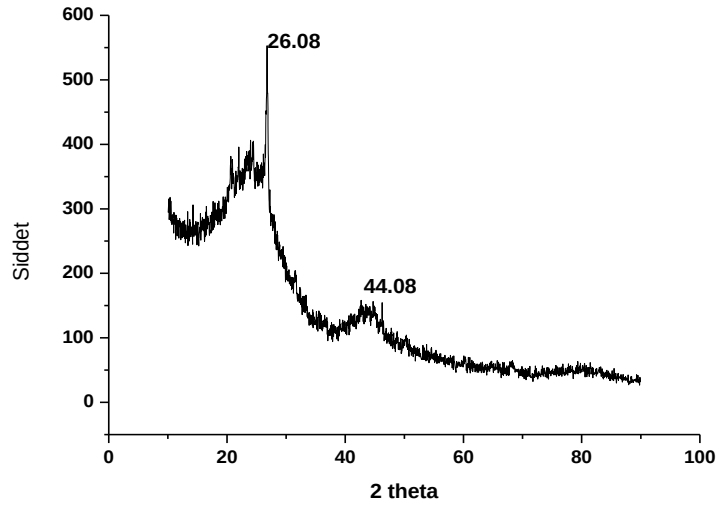


Şekil 6.6. Arsenik adsorpsiyonu sonrası $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TAK-As}$ ait SEM görüntüleri (10 μm).

Şekil 6.6.'da görülen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TAK}$ adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde parçacıkların gözenekler ile kısmen etkileşmesi ile birlik Arsenik'in $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TAK}$ 'nin gözenekli yüzeyine ve partikül içlerine tutunduğu gözlenmektedir. Bunun sonucunda yüzeyinin ise daha homojen bir görünüm kazandığı gözlenmektedir. Bu da adsorpsiyonun başarılı şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

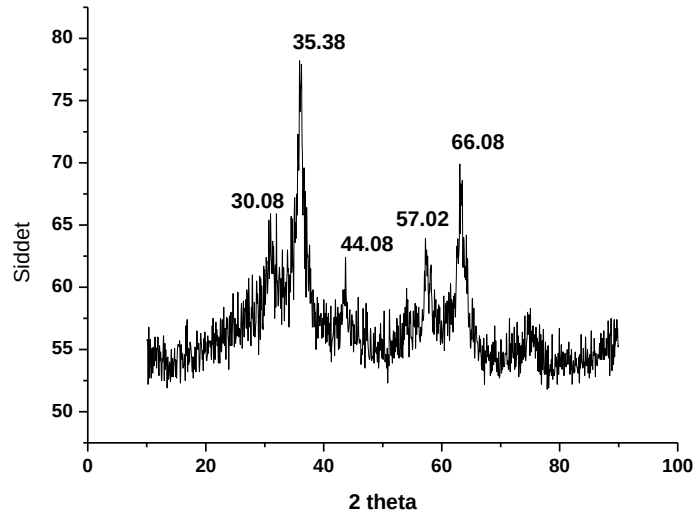
6.3. XRD Görüntüsü

Ticari aktif karbon ile elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TAK}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TAK}$ bağlanmış Arsenik nanopartiküllerin adsorpsiyon sonrası örnekleri XRD analizi Rigaku X-Ray difraktometre cihazı (adım aralığı $0,02^\circ 2\theta$, $2^\circ 2\theta/\text{min}$ artış hızı) ile analizleri yapılmıştır. XRD spektrumu ile yapılan analiz ve sonuçları Şekil 10'da verilmiştir.



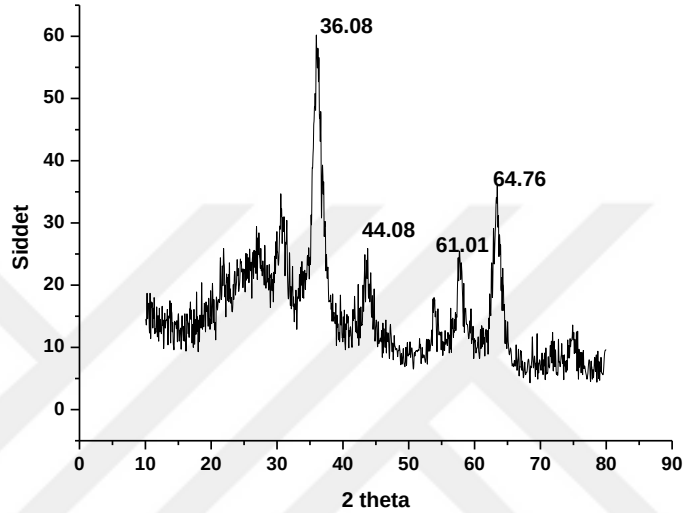
Şekil 6.7. TAK'na ait toz XRD spektrumu

Şekil 6.7.'de gösterilen 2θ karakteristik yansıma pikleri ticari aktif karbonun 26,08 ve 44,08° zayıf difraksiyon pikleri verdiği gözlenmektedir. Görülen bu pikler ticari aktif karbonun amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Literatürde aktif karbonun amorf yapısı ile ilgili benzer çalışmalar mevcuttur.



Şekil 6.8. Fe_3O_4 -TAK'nin toz XRD spektrumu

Şekil 6.8.'de Fe_3O_4 -TAK nano kompozitlerin XRD spektrumu incelendiğinde 2θ karakteristik yansıma 2θ pikleri 30.08° , 35.38° , 44.08° , 57.02° ve 66.08° 'de görülmektedir. İndeks değerleri ise sırası ile (220), (311), (400), (551) ve (440) kristal yapılarına karşılık gelen pikler görülmektedir. Bu pikler ise standart magnetik piklerini göstermektedir.

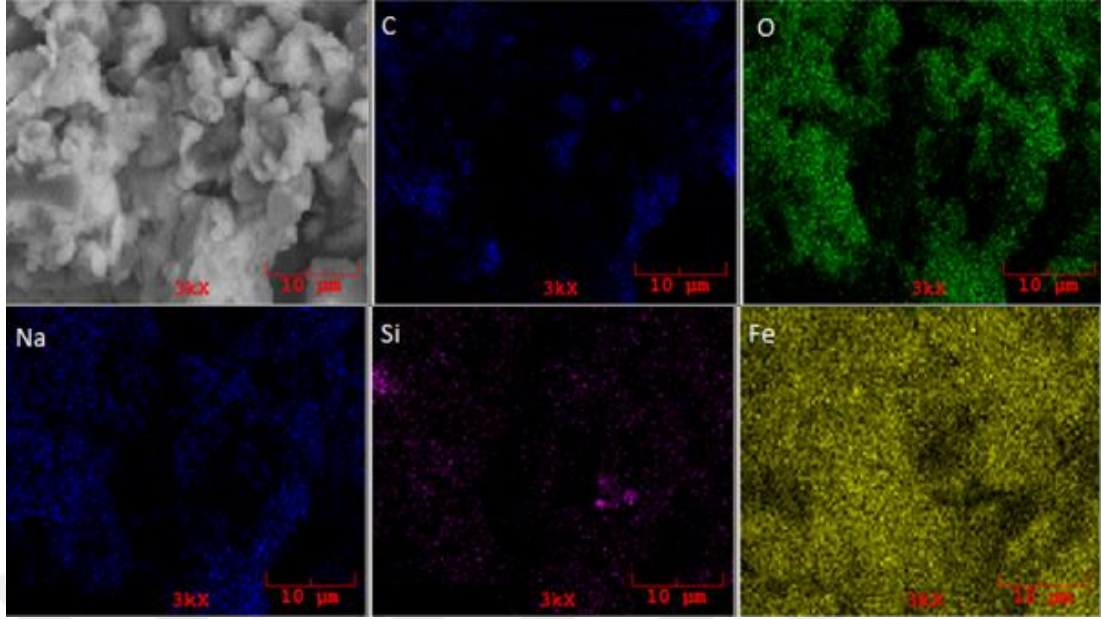


Şekil 6.9. Arsenik Adsorpsiyonu sonrası Fe_3O_4 -TAK'nun toz XRD spektrumu

Şekil 6.9.'da gösterilen Fe_3O_4 -AK nano kompozitlerin Arsenik ile toz XRD spektrumu incelendiğinde karakteristik yansıma 2θ pikleri şekilde verilmiştir. Arsenik ile aktivasyonu sonucunda gözlemlenen bu piklerde kaymalar meydana gelmiştir. Bu kaymaların Arsenik giderimi sonucunda olduğu düşünülmektedir.

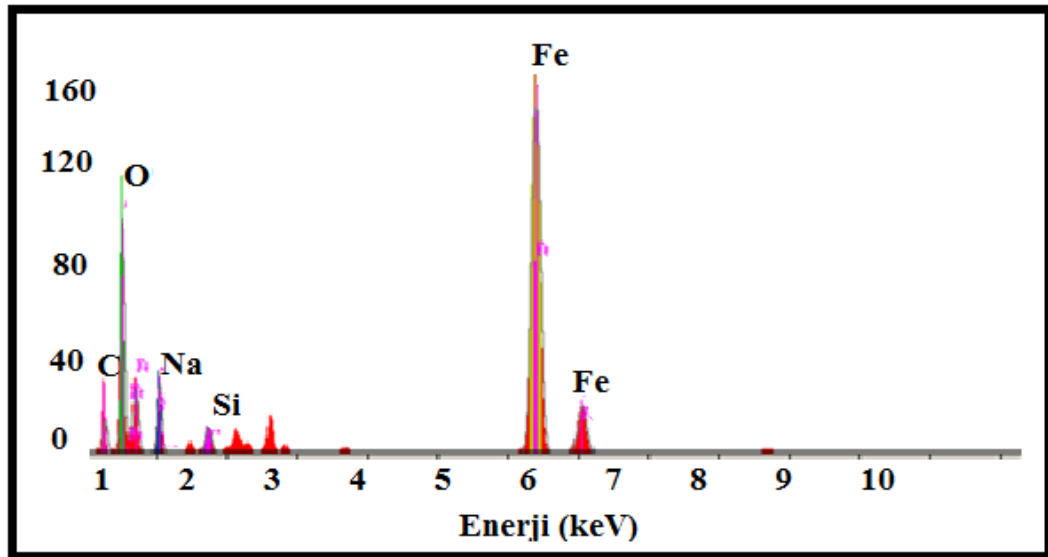
6.4. SEM/EDS Görüntüleri

Fe_3O_4 -TAK sorbentinin element yapısı hakkında bilgi elde etmek için SEM görüntüsünden EDS analizi yapılmıştır. Aktif karbon ile Fe_3O_4 -TAK sorbenti için elde edilen SEM/EDS görüntüsü



Şekil 6.10. Fe_3O_4 -TAK sorbenti için elde edilen SEM/EDS görüntüleri

Şekil 6.10.'da verilen EDS grafiğinde gösterildiği gibi, Fe_3O_4 -TAK sorbentinin yüzeyi esas olarak TAK ve Fe_3O_4 sorbentinden türetilen Fe, C, O, Na ve Si elementlerinden oluşmaktadır (Altıntaş ve ark, 2017).



Şekil 6.11. Fe_3O_4 -TAK EDS analizi sonuçları

Şekil 6.11.'de de partiküllerin EDS analizleri incelendiğinde Fe'in % ağırlıkça oranının en yük olduğu gözlemlenmiştir. Bunun kaynağının Fe_3O_4 geldiği düşünülmektedir. C ve O haricinde Na ve Si elementlerinin bulunması TAK'ın odunsu

yapısından kaynaklanmaktadır. Ayrıca Fe_3O_4 partikülleri içerisinde barındırdığı Fe ve O elementlerini manyetit sorbentinin yüzeyinde homojen olacak şekilde dağıtılmasını sağlamıştır.

6.5. Fe_3O_4 -TAK Adsorpsiyon Sonuçları

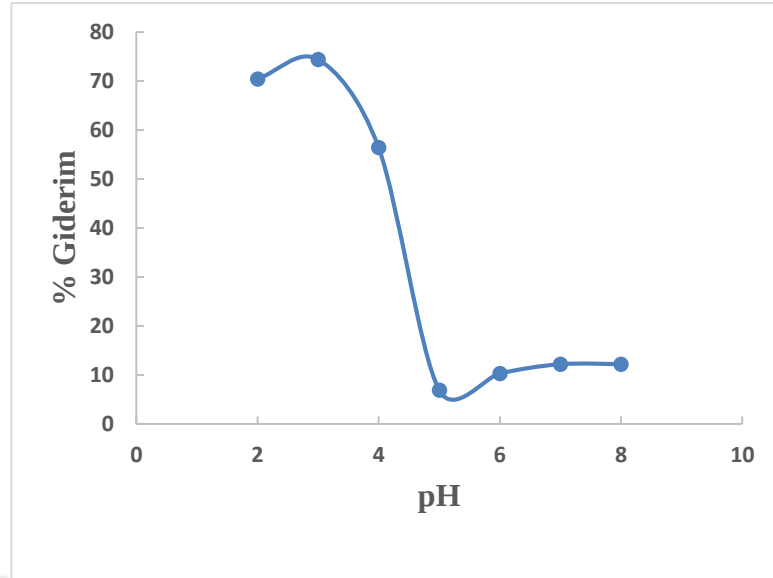
Modifiye edilen ticari aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi arsenik ile çalışılarak belirlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonları, pH' ları, süreleri, sıcaklıkları ve madde miktarları farklı olan Fe_3O_4 -TAK ve Arsenik çözeltileri içerisine ilave edilmiş ve deneyler gerçekleştirilmiştir.

6.6. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon derecesini belirleyen en önemli faktörlerden biri pH'tır (Kabadayı O, 2018). Bu sebeple pH'ın Fe_3O_4 -TAK üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla Arsenik çözeltilerinin magnetik aktif karbon ile adsorpsiyonunu incelemek için 1 ile 8 arasında değişen başlangıç pH değerlerinde, 25 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonunda, 293K, 0,15 g Fe_3O_4 –TAK Arsenik çözeltileri hazırlanmıştır. Arsenik adsorpsiyonuna pH etkisine dair veriler Tablo 6.1.'de verilmiştir. Şekil 6.12.'de Arseniğin pH ile giderim verimine dair değişimi gösterilmektedir.

Tablo 6.1. 293K'de pH'ın Arsenik verimine ait veriler

pH	Ce	Qe	%
1	7,050	5,98	71,764
2	6,392	6,202	74,431
3	10,902	4,700	56,392
4	23,294	0,569	6,8235
5	22,431	0,856	10,274
6	21,961	1,013	12,157
7	21,961	1,013	12,157
8	21,961	1,013	12,157



Şekil 6.12. Başlangıç pH Arsenik verimi

Şekil 6.12.'de incelendiğinde arsenik giderim verimi çözelti pH'nın artması ile birlikte arsenik adsorpsiyonunu azalmaktadır. pH 2'de en yüksek verim elde edilirken sonrasında verim gittikçe azalmış pH 2 4 ten sonra neredeyse sabitlenmiştir. pH 2'nin üzerinde olduğunda giderim yüzdesinde bir azalma olduğu gözlenmiştir. Arsenik konsantrasyonunda $pH \geq 2$ olduğu durumlardaki Arsenik adsorpsiyonu, bazik pH ortamındaki adsorpsiyonlardan daha yüksektir. pH değeri 2 olduğunda asidik ve bazik pH aralığındaki giderim verimi her iki sorbentle karşılaştırıldığında %74.43 olarak gözlemlenmişti ve bu nedenle optimum pH değeri 2 olarak belirlenmiştir

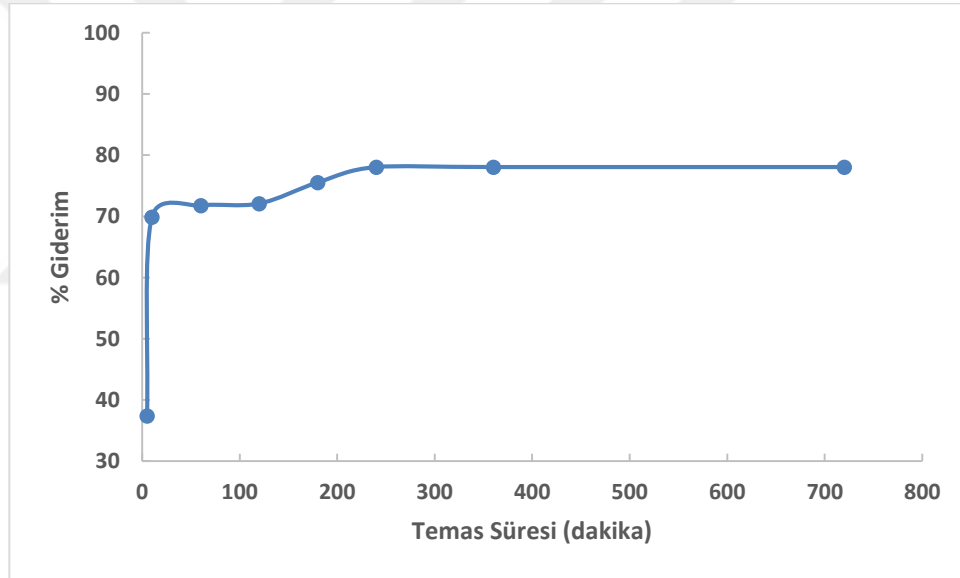
6.7. Temas Süresinin Giderim Verimine Etkisi

Temas süresi adsorpsiyonun miktarı ve hızına etki eden önemli faktördür. Yapılan çalışmalar neticesinde adsorbanın karakterinin adsorpsiyon sonucunu nasıl etkilediği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada Fe_3O_4 -TAK ile Arsenik adsorpsiyonuna süre etkisini incelemek için 0,15 g Fe_3O_4 -TAK (5–720) dakika arasında değişen sürelerde incelenmiştir. Zamanın artış göstermesi ile adsorpsiyon değerinin arttığı ve bir süre sonra sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmaların sonucunda Fe_3O_4 -TAK ile Arsenik adsorpsiyonu denge zamanı 240 dakika olarak belirlenmiştir. Kesin sonucun belirlenmesi için 720 dakikaya denenmiştir. Fe_3O_4 -TAK'nun Arsenik adsorpsiyonu

üzerine temas süresi etkisi için elde edilen verilerin sonuçları Tablo 6.2.'de ve Arsenik adsorpsiyonun temas süresi etkisine ait sonuçlar Şekil 6.13.'te gösterilmektedir.

Tablo 6.2. Temas süresinin 293K'de Arsenik adsorpsiyonuna etkisi ait denklem verileri

Süre (dk)	C ₀	C _t	Q _t	%
5	25	15,647	3,118	37,412
10	25	7,529	5,824	69,882
15	25	8,471	5,510	66,118
30	25	7,059	5,980	71,765
45	25	10,314	4,895	58,745
60	25	7,059	5,980	71,765
120	25	6,980	6,007	72,078
180	25	6,118	6,294	75,529
240	25	5,490	6,503	78,039
360	25	5,490	6,503	78,039
720	25	5,490	6,503	78,039



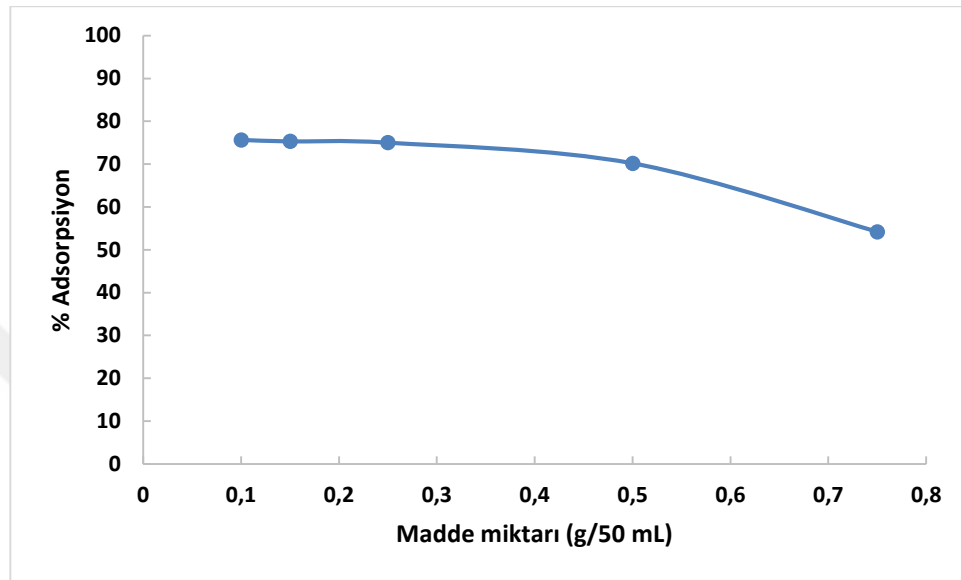
Şekil 6.13. Temas süresinin 293K'de arsenik adsorpsiyonuna etkisi

6.8. Madde Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Fe₃O₄-TAK'nun madde miktarının Arsenik adsorpsiyonu üzerine etkisi 25 µg/L'de 0,1–0,75 g Fe₃O₄-TAK kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Fe₃O₄-TAK miktarının Arsenik adsorpsiyonu üzerine etkisi için bulunan parametrelerin sonuçları TABLO 'da, Arsenik % adsorpsiyonunu Fe₃O₄-TAK madde miktarı ile Şekil 6.14.'te verilmiştir.

Tablo 6.3 . Madde miktarının 293K’de Arsenik adsorpsiyonu üzerine etkisi

Miktar	Conc	%
0,1	6,087	75,652
0,15	5,490	78,039
0,25	23,255	6,980
0,5	23,216	7,137
0,75	23,216	7,137



Şekil 6.14. Madde Miktarının 293K’de adsorpsiyona etkisi

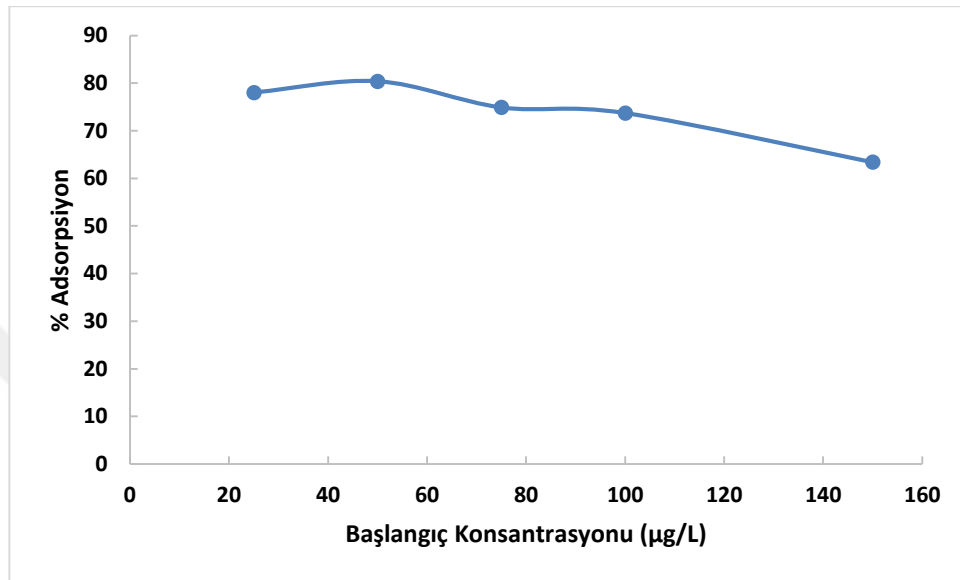
Yapılan çalışmalar sonucunda 0,15g Fe₃O₄-TAK ile Arsenik adsorpsiyonun %78,039, olduğu gözlemlenmiştir.

6.9. Başlangıç Arsenik Derişiminin Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Başlangıç arsenik konsantrasyonundaki giderimi incelemek için çalışmalarımız sonucunda elde ettiğimiz veriler ile pH:2, sıcaklık 293 K ve madde miktarı 0,15 g/50 mL olacak şekilde 25–150 µg/L aralığında konsantrasyon çalışması yapılmıştır. Şekil ‘de başlangıç konsantrasyonlarının giderim verimine etkisi ve Tablo 6.4.’te de 293 K’de giderim verimi üzerindeki arsenik başlangıç konsantrasyonlarına ait denklem verileri Şekil 6.15.’te de başlangıç konsantrasyonu giderim verimi grafiği gösterilmektedir.

Tablo 6.4. 293 K ve 0,15g/50 mL Arsenik başlangıç konsantrasyonlarına ait denklem verileri

$C_0(\mu\text{g/L})$	C_e	%
25	5,490	78,039
50	9,804	80,392
75	18,824	74,902
100	26,275	73,725
150	54,902	63,399

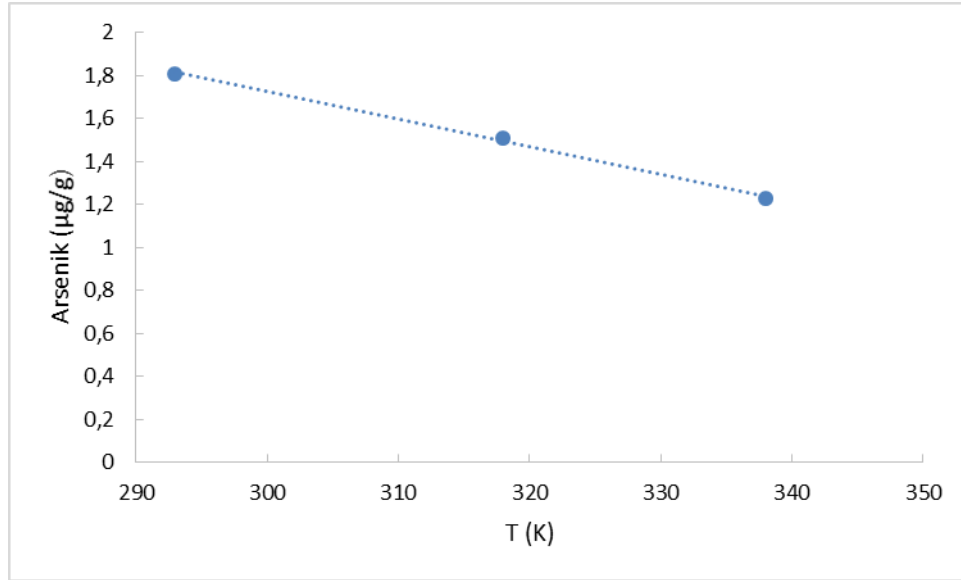


Şekil 6.15. Başlangıç konsantrasyonlarının giderim verimine etkisi

Başlangıç konsantrasyon eğrisine bakıldığında, konsantrasyon arttıkça verimin ilk önce arttığı daha sonra azalarak sabit kaldığı gözlenmektedir. Sonuç olarak Arsenik adsorpsiyonunun en yüksek verimle gerçekleştiği konsantrasyon 25 $\mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiştir.

6.10. Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon verimini incelemek için çalışmalarımız sonucunda elde ettiğimiz veriler ile pH:2, sıcaklık 293–318–338 K’de ve madde miktarı 0,15 g/50 mL olacak şekilde çalışmalar yapılmıştır. Sıcaklık artışı adsorpsiyon miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. 293K’de optimum çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon gideriminin azaldığı tespit edilmiştir. Bu sebeple de Fe_3O_4 -TAK sorbenti ile arsenik adsorpsiyonunun ekzotermik karakterli olduğu görülmüştür (Bekaroğlu M, 2018).



Şekil 6.16. Sıcaklığın Adsorpsiyon Giderim Verimine Etkisi

6.11. Adsorpsiyon İzotermeleri

Bu çalışmada 0,15 g Fe₃O₄-TAK ve 50 mL farklı başlangıç derişimleri kullanılarak yapılmıştır. İzotermelere geçiş yapabilmek için elde edilen denge konsantrasyonları ile birim adsorbat başına adsorplanan madde miktarı arasındaki ilişki açıklanmıştır. Dikkatle incelenen adsorbent birim başına arsenik miktarları arasındaki bağlantıyı göstermek için denge verileri bilinen Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini kullanarak modellenmiştir. Çalışma sonuçlarının izoterm modeline uygunluğunun tespit edilmesi için, denge derişimi ile C_e/q_e arasındaki ilişkinin tespit edilmesi gerekmektedir (Erdoğan A. Y., 2005). Denklem (6.4) ve (6.5)'te verilen eşitlik ve eğri oluşumu açıklanarak, daha sonra eğrinin eğim sonuçlarından izoterm sabitleri tespit edilmiştir. Tespit edilen bu eşitliklerde; q_e , adsorbanın adsorpladığı madde miktarını (mg/g); C_e , dengedeki madde derişimini (mg/L) tanımlamaktadır.

Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin matematiksel olarak ifade edebilmek için denklem (6.4) ve denklem (6.5) kullanılmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L} \frac{1}{q_m} \quad (6.4)$$

Adsorpsiyonun yatkınılığını bulabilmek için R_L (dağılma) sabiti (6.2)'de ki denklem ile hesaplanır. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması yatkinlık durumunu göstermektedir.

$$RL = \frac{1}{1+b C_0} \quad (6.5)$$

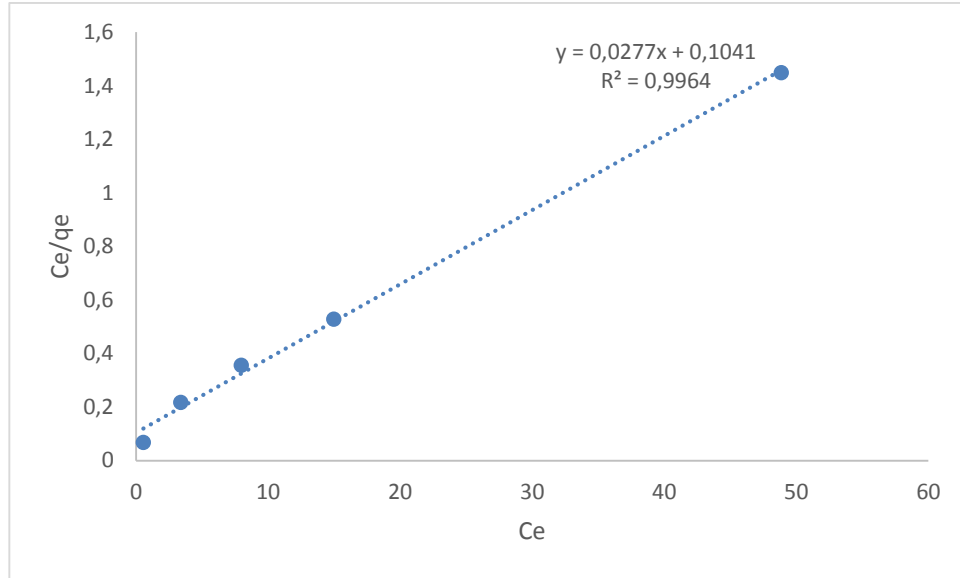
Bu denklemlerde q_e (mg/g) adsorbe edilen arsenik miktarını belirlemektedir. C_e (mg/L) dengedeki arsenik konsantrasyonudur. q_m (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesidir. K_L Langmuir konsantrasyonu, K_f (L/g) ve $1/n$ model parametreleridir.

Dengeye ulaşıldığında adsorpsiyon verilerinin analizi, adsorpsiyon işleminin optimizasyonu için önem arz eder. Bu nedenle farklı çalışmalarda elde edilen verilerden de faydalanarak, adsorpsiyonun ne şekilde değişiklik gösterdiği farklı adsorpsiyon izotermi yardımıyla (Langmuir ve Freundlich izotermi) incelenmiştir. Eşit miktardaki numuneler ICP-MS cihazında analiz edilmiştir.

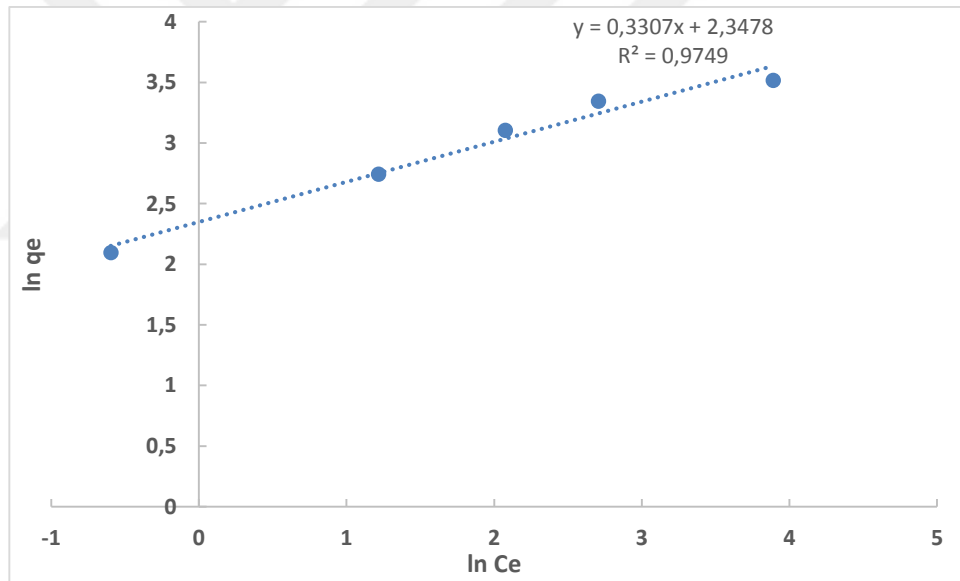
Tablo 6.5.'te 293K'de TAK sorbenti üzerine Arsenik adsorpsiyonu ile ilgili Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri verilmiştir. Bu veriler neticesinde 293K için Şekil 6.17.'de Langmuir İzotermi grafiği ve Şekil 6.18.'de ise Freundlich İzotermi grafiği çizilmiştir.

Tablo 6.5. 293K'de TAKve Fe₃O₄-TAK sorbenti üzerine Arsenik adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir İzoterm verileri

Başlangıç Arsenik (µg L ⁻¹)	Absorbans	C _e (µL ⁻¹)	q _e (µ g ⁻¹)	C _e /q _e	lnC _e	lnq _e
25	0,231	8,228	16,772	0,491	2,108	2,820
50	0,418	14,889	35,111	0,424	2,701	3,559
75	0,686	24,435	50,565	0,483	3,196	3,923
100	0,774	27,569	72,431	0,381	3,317	4,283
150	0,988	70,383	79,617	0,884	4,254	4,377

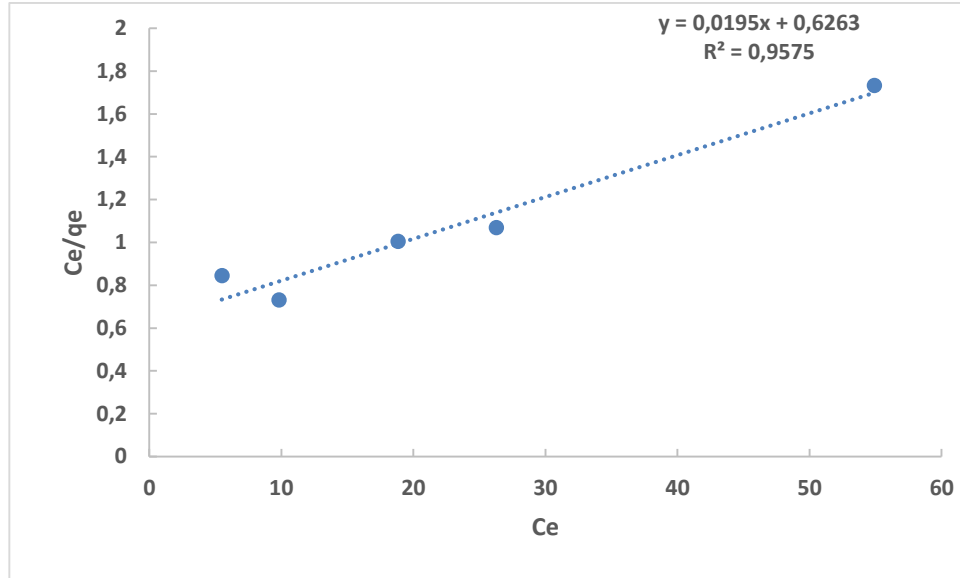


Şekil 6.17. TAK sorbenti üzerine Arsenik adsorpsiyonu için 293K’de elde edilen Langmuir İzotermi grafiği.

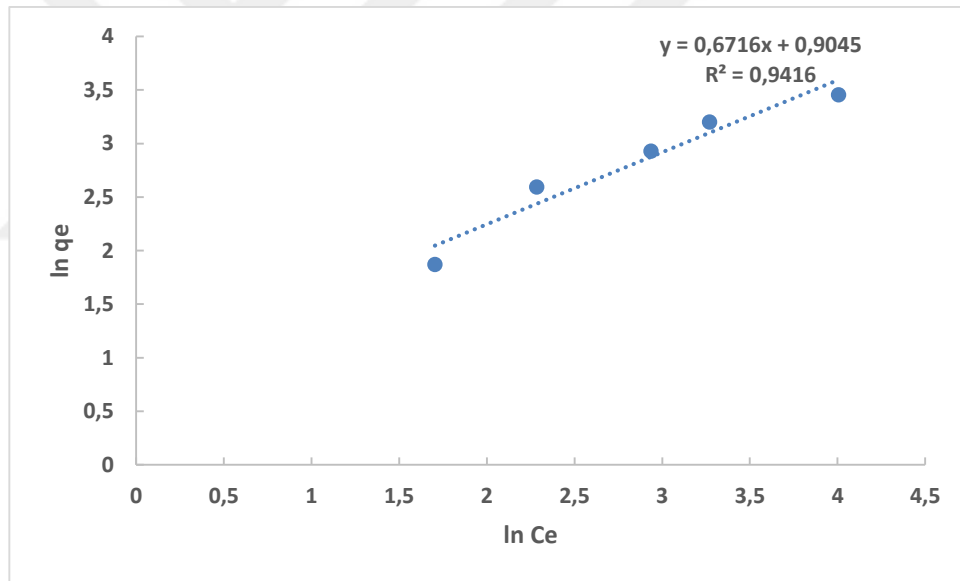


Şekil 6.18. TAK sorbenti üzerine Arsenik adsorpsiyonu için 293K’de elde edilen Freundlich İzotermi grafiği.

Tablo 6.17.’de 293K’de Fe_3O_4 -TAK sorbenti üzerine Arsenik adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri verilmiştir. Bu verilere bağlı olarak 293K için Şekil 6.18.’de Langmuir İzotermi grafiği ve Şekil 6.19.’da ise Freundlich İzotermi grafiği çizilmiştir.



Şekil 6.19. Fe₃O₄-TAK sorbenti üzerine Arsenik adsorpsiyonu için 293K’de elde edilen Langmuir izotermeleri grafiği.



Şekil 6.20. Fe₃O₄-TAK sorbenti üzerine Arsenik adsorpsiyonu için 293K’de elde edilen Freundlich izotermeleri grafiği.

Şekil 6.19.’da 293K’ elde edilen Langmuir İzotermeleri grafiği ve Şekil 6.20.’de ise Freundlich İzotermeleri grafiği verilmektedir.

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m ve Langmuir sabiti K_L , grafiklerde eğim ve kesişim noktalarına göre hesaplanarak belirlediğimiz veriler Tablo 6.6.’da verilmiştir.

Tablo 6.6. Langmuir İzotermi denklemin parametreleri.

Sıcaklık (K)	Numune	$q_m(\mu\text{g/g})$	$b(\text{l}/\mu\text{g})$	R^2
293	TAK	36,10	0,26	0,99
293	Fe ₃ O ₄ -TAK	51,28	0,03	0,96

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6.6)$$

k_f : Deneyssel olarak hesaplanarak adsorpsiyon potansiyelini tanımlamaktadır.

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

Adsorpsiyon neticesinde belirlenen adsorplanan madde miktarları ve (6.6) numaralı Freundlich eşitliğinden yararlanılarak tespit edilen Freundlich izoterm grafikleri verilmiştir. Burada uygun bulunan parametreler sayesinde denklemden yararlanarak, k_f ve n sabitleri hesaplanır. Hesaplanan bu değerler Tablo 6.14.'te gösterilmiştir.

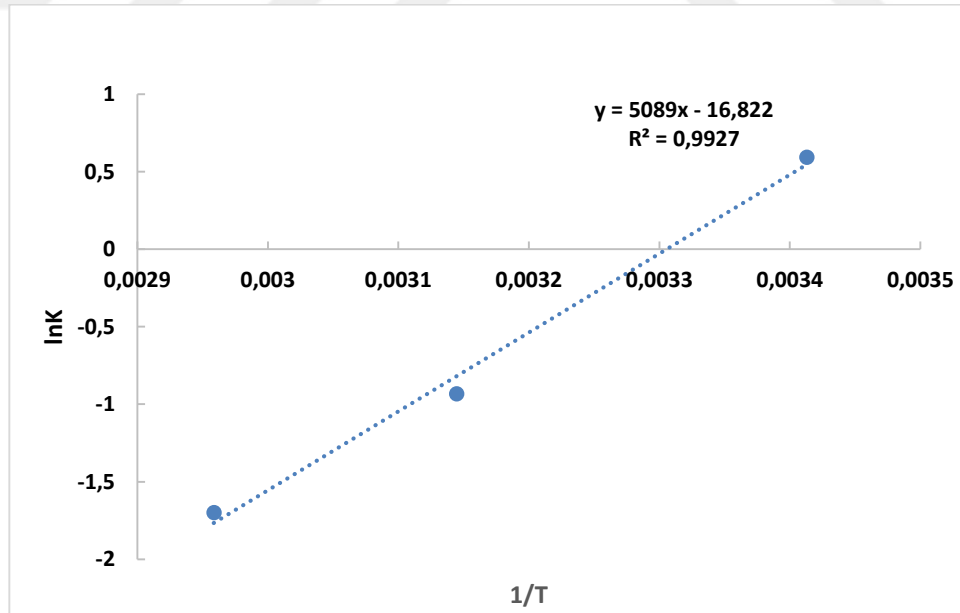
Tablo 6.7. Freundlich İzotermi denklemin parametreleri.

Sıcaklık (K)	Numune	K_f	$n(\text{l}/\text{mg})$	R^2
293	TAK	10,46	3,024	0,97
293	Fe ₃ O ₄ -TAK	2,47	1,49	0,94

Analiz verilerine bakıldığında TAK Fe₃O₄-TAK'ın korelasyon katsayısı (R^2) değeri (incelenen tüm sıcaklıklarda 0,97'in üzerinde) yüksek korelasyon değeri nedeniyle Langmuir izoterminde uygunluk gösterdiğinden bahsedilebilir. Langmuir izoterminde uyumlu adsorbent yüzeyinin tek tabaka kaplandığı için homojen olduğu gözlenmektedir. Langmuir sabiti değerlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_{max} değeri, TAK için $q_m=36,10 \mu\text{g/g}$ ve adsorpsiyon enerjisini belirten b değeri ise, $b=0,26 \text{ L}/\mu\text{g}$ olarak bulunmuştur. Fe₃O₄-TAK için $q_m=51,28 \mu\text{g/g}$ ve adsorpsiyon enerjisini belirten b değeri ise, $b=0,03 \text{ L}/\mu\text{g}$ olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlar TAK sorbentinin adsorpsiyon kapasitesinin Fe₃O₄ ile etkileşiminden sonra %15 oranında arttırdığını göstermektedir.

6.12. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorbent yüzeyine arseniğin Fe_3O_4 -TAK sorbenti ile adsorpsiyonunu kanıtlamak için, çeşitli analizler yapılarak elde edilen verilerin yanında fizikokimyasal model yaklaşımları da gereklidir. Bu sebeple adsorpsiyon analizlerinden ve izoterm eğrilerinden elde edilen veriler birçok adsorpsiyon modellerine uyarlanarak serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG°), adsorpsiyon entalpisi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler incelenmiştir. Sıcaklığın Arsenik adsorpsiyonuna etkisi 0,15 g Fe_3O_4 -TAK'nin 25 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonundaki Arsenik çözeltileri kullanılarak, denge süreleri üç farklı sıcaklıkta (293, 318 ve 338K) gerçekleştirilmiştir. Arsenik adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkisi Şekil 6.20.'de görülmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon denge sabitleri (K) Şekil 6.20.'de görüleceği üzere $1/T$ değerlerine karşılık olarak çizilmiştir. Şekilde de görüleceği gibi adsorpsiyon kapasiteleri sıcaklık düşüşüne bağlı olarak artmıştır. Bu artış, Arsenik'in Fe_3O_4 -TAK adsorbentine adsorpsiyonunun ekzotermik özelliğinin açık bir göstergesidir (İmamoğlu M. ve ark., 2015).



Şekil 6.21. Sıcaklığa bağlı olarak K değerlerinin değişimi.

Termodinamik parametreler, Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°), Fe_3O_4 -TAK sorbentleri üzerine Arsenik adsorpsiyonunu termodinamik olarak tanımlamak için kullanılmıştır. $\ln K_D - 1/T$ grafiği aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

ΔG° değerleri aşağıdaki eşitlik (6.7) ile hesaplanabilir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (6.7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (6.8)$$

Burada;

ΔG° : Serbest enerjideki değişimi kJ/mol

ΔH° : Entalpi değişimi, kJ/mol

ΔS° : Entropi değişimi, J/K.mol

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : Evrensel gaz sabitidir (8,314 J mol⁻¹K⁻¹)

K_D : Dağılma sabitidir (cm³/g)

Dağılma sabiti, $K_D = [(C_0 - C_s)/C_s]xV/m$ şeklinde tanımlanır (Zhang F, 2013).

Burada;

C_0 : Başlangıç çözelti konsantrasyonudur (µg/L)

C_s : Çözeltideki metal iyonu denge konsantrasyonudur (µg /L)

V : Çözelti hacmi (cm³)

m : Adsorban miktarı (g)

Eşitlik (6.4) ve (6.5)'ten;

$$\log K_D = \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303 RT} \quad (6.9)$$

Bu eşitliğe göre $\log K_D$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilerek bunun sonucunda da elde edilen doğrunun eğiminden $\frac{\Delta H^\circ}{2,303 R}$ ve kesim noktasından da $\frac{\Delta S^\circ}{2,303 R}$ değerleri bulunmaktadır. Böylelikle Van't Hoff eşitliğinin grafiksel değerlendirmesinden ΔG° , ΔH° ve ΔS° termodinamik parametreleri hesaplanmaktadır.

Arsenik adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler tablo 6.8.'de verilmektedir.

Tablo 6.8. Arsenik'in Fe_3O_4 -TAK adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.

Numune	T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (j/mol.K)
Fe_3O_4 -TAK	293	-1,44	4,58	-0,018
	318	-1,08		
	338	-0,56		

Standart entropi değerleri (ΔS°) ise tüm sıcaklıklar için negatif entalpi değeri bulunmuştur. ΔS° değişiminin negatif değerde bulunması arseniğin serbestlik derecesinde düşüş gözlemlendiğini belirtmektedir. Bu gözlem neticesinde adsorbatın adsorplanarak daha kararlı yapıya geçmesinden kaynaklanmaktadır.

Bir adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığı Gibbs serbest enerjisine bağlıdır ve ΔG° 'nin 293 K'de negatif sonuç bulunması adsorpsiyonun spontane olduğunu ortaya koymaktadır (Liu T, 2012). Bu bilginin sonucunda da negatif ΔG° değeri incelendiğinde Arsenik'in Fe_3O_4 -TAK sorbentlerinin adsorpsiyon proseslerinde azalan sıcaklıklarda daha elverişli olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte ΔG° 'nin sıcaklığın azalması ile birlikte artması Arsenik'in düşük sıcaklıklarda daha çok adsorplandığını göstermektedir. ΔH° 'ın negatif değerde bulunması adsorpsiyonun endotermik karakterde olduğu göstermektedir. Literatürde benzer negatif entalpi değerine sahip çalışmalar bulunmaktadır (Gupta ve ark., 2010). ΔS° 'nin çözelti fazındaki Arsenik moleküllerinin Fe_3O_4 -AK sorbenti katı yüzeylere adsorpsiyonu esnasında arttığını göstermiştir. Arsenik iyonlarının Fe_3O_4 -AK sorbentine adsorpsiyonunda bulunan -0,139 kJ/mol'lük düşük adsorpsiyon entalpisi değeri sebebiyle adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu söylenebilir.

6.13. Adsorpsiyon Kinetiği

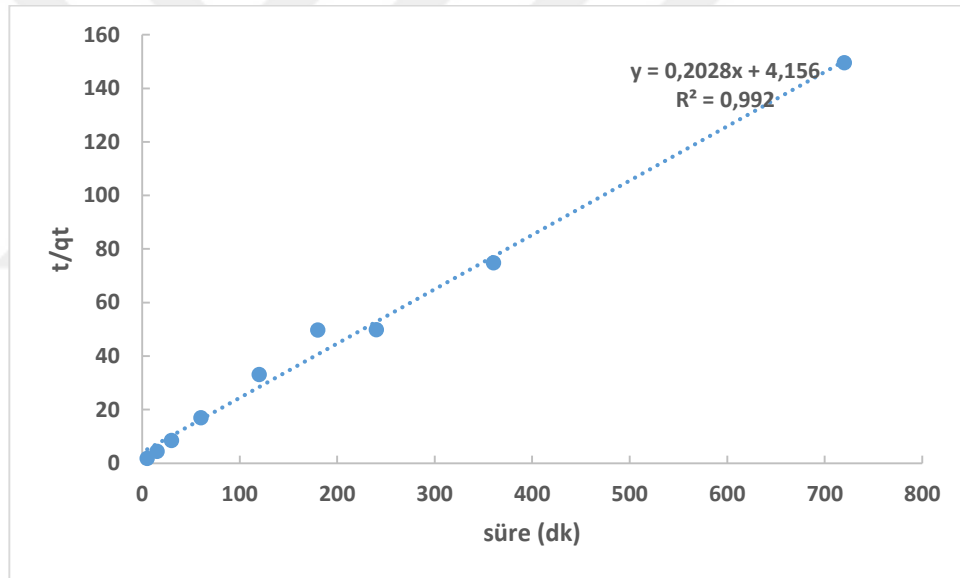
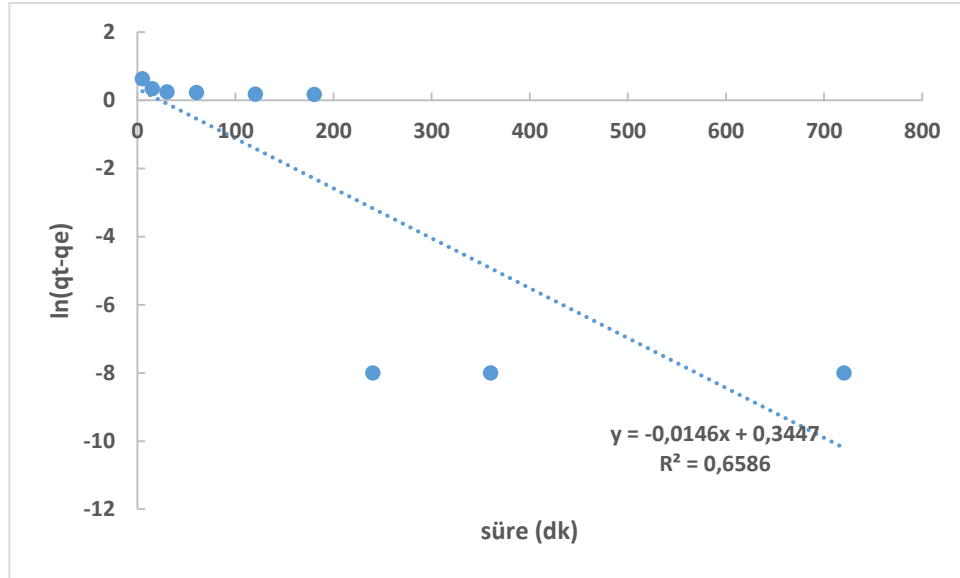
Arsenik çözeltisinin TAK ve Fe₃O₄-TAK adsorpsiyon kinetiği psödo 1. ve 2. dereceden kinetik modeller yardımıyla belirlenir. Birinci dereceden kinetik model ve kimyasal reaksiyon mekanizması gibi adsorpsiyon mekanizması sürecinin incelenmesi için Lagergren (1898) tarafından yapılan mekanizma aşağıda verilmiştir:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_t) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6.10)$$

k_1 psödo 1. dereceden hız sabiti (dk^{-1}) ve adsorpsiyon q_e ve q_t ($\mu g.g^{-1}$) dengede adsorbe edilen Arseniğin adsorpsiyon miktarıdır ve t zaman ise (dk) cinsinden belirtilmektedir. $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiği, 1. dereceden kinetiğinin uygulanması amacıyla. Bu sonuçlar neticesinde ilk modelleme R^2 değerinin ($<0,80$) düşük olması nedeniyle adsorpsiyon sürecinin kinetik mekanizmasını tanımlamak için uygun değildir. 293K'de Arseniğin TAK ile adsorpsiyonunun psödo 1. ve 2. dereceden kinetiğinin denklem verileri Tablo 6.9.'da, denklem grafiği ise Şekil 6.21.'de gösterilmiştir.

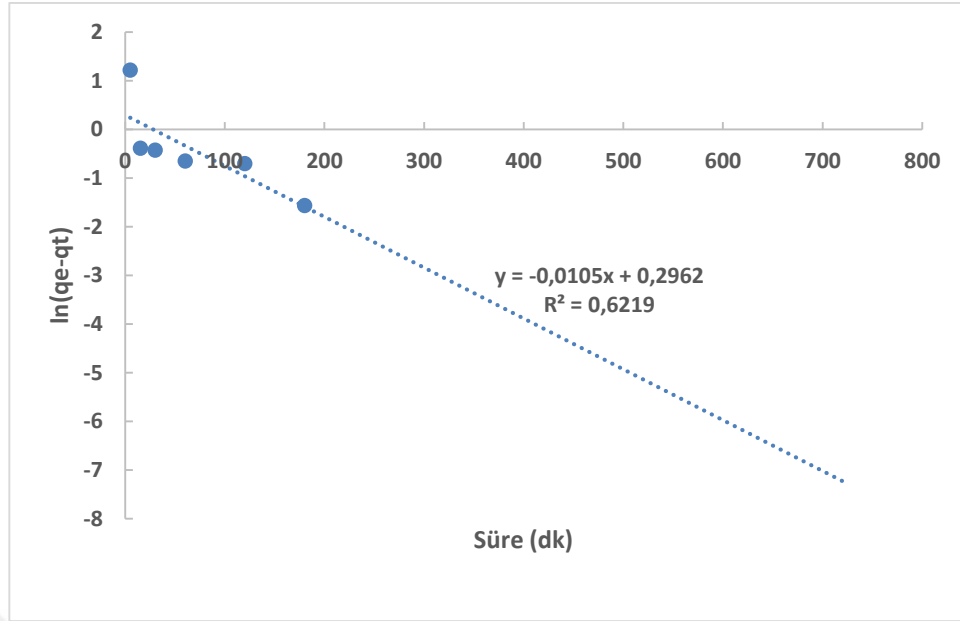
Tablo 6.9. Arseniğin TAK ile adsorpsiyonunun psödo 1. ve 2. dereceden kinetiği denklem verileri

Süre (dk)	Co($\mu g/L$)	Qt	qe-qt	ln(qe-qt)	t/qt
5	25	2,94	1,87	0,628	1,70
15	25	3,41	1,4	0,341	4,40
30	25	3,54	1,27	0,247	8,48
60	25	3,55	1,26	0,231	16,87
120	25	3,62	1,19	0,177	33,12
180	25	3,63	1,18	0,174	49,62
240	25	4,81			49,83
360	25	4,81			74,74
720	25	4,81			149,81

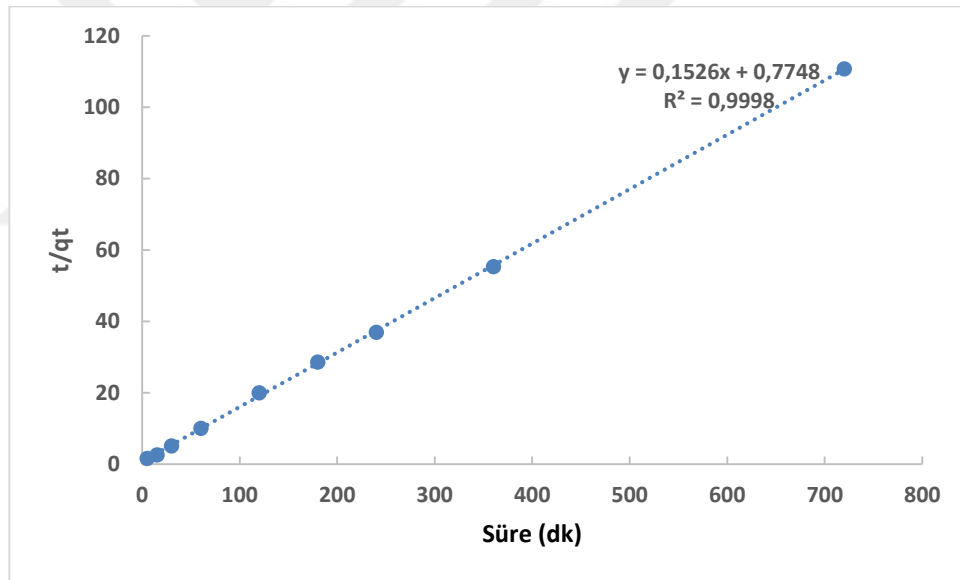


Tablo 6.10. Arseniğin Fe₃O₄-TAK ile adsorpsiyonunun psödo 1. ve 2. dereceden kinetiği denklem verileri

Süre (dk)	Co(µg/L)	qt	qe-qt	ln(qe-qt)	t/qt
5	25	3,12	3,39	1,219	1,604
15	25	5,82	0,69	-0,386	2,576
30	25	5,85	0,66	-0,426	5,128
60	25	5,98	0,53	-0,649	10,033
120	25	6,01	0,5	-0,700	19,978
180	25	6,294	0,216	-1,566	28,598
240	25	6,51			36,905
360	25	6,51			55,357
720	25	6,51			110,714



Şekil 6.24. Arseniğin Fe_3O_4 -TAK ile adsorpsiyonunun psödo 1. Derece denklem grafiği



Şekil 6.25. Arseniğin Fe_3O_4 -TAK ile adsorpsiyonunun psödo 2. Derece denklem grafiği

Buna ek olarak, adsorpsiyon denge potansiyeline dayanan psödo 2. dereceden bir denklem (6.11) aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (6.11)$$

Burada k_2 ($\mu\text{g}^{-1}\text{dk}^{-1}$) 2. dereceden reaksiyon hızı denge sabitidir. t/q_t 'nin t 'ye karşı grafiği, 2. dereceden bir kinetik modellemesi ile doğrusal ilişki göstermelidir.

Kinetik modellerin doğrusallığı adsorpsiyon sistemi için modelin uygunluğuna karar verebilmek açısından oldukça önemlidir (Tzvetkov G ve ark., 2017). Kinetik olarak deneysel adsorpsiyon verileri ve teorik adsorpsiyon verileri birbirine yakın olduğu için psödo ikinci dereceden denkleme uygun olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda elde edilen verilerin neticesinde adsorpsiyon kinetik mekanizması yüksek R^2 değerleri ($>0,99$) olması da psödo ikinci derecen denkleme ile uyumluluğu gösteren ikinci bir etmendir. Bu durum, Arsenik moleküllerinin Fe_3O_4 -TAK'a tutunduğunu ve bunun kimyasal aktivasyonsonucunda gerçekleştiğini göstermektedir. Bunun sonucu olarak, Arseniğin demir ile aktifleştirilmiş karbon üzerindeki adsorpsiyonu, psödo ikinci derece kinetik modeline uygunluğunu göstermektedir.

Tablo 6.11. Arsenik adsorpsiyonu için psödo 1. ve 2. dereceden denklem parametreleri.

Örnek	q_e , deneysel (mg/g)	Psödo 1. dereceden			Psödo 2. Dereceden		
		k_1 (dk^{-1})	q_e , cal (mg/g)	R^2	k_2 ($1/\text{dk}$)	q_e , cal (mg/g)	R^2
TAK	4,81	0,01	1,411	0,66	0,197	4,93	0,99
Fe_3O_4 -TAK	6,51	0,01	1,345	0,62	0,049	6,55	0,99

Adsorpsiyon sistemi için kinetik modellerin doğrusallığı modelin uygunluğu hakkında karar verebilmek açısından oldukça önemlidir (Tzvetkov G ve ark., 2017). Elde edilen veriler sonucunda adsorpsiyon kinetik mekanizması yüksek R^2 değerleri ($>0,999$) sebebi ile psödo ikinci dereceden denklem ile uyumluluğunu göstermektedir. Bu durum, Arsenik iyonlarının Fe_3O_4 -TAK'a tutunduğunu ve bunun kimyasal aktivasyonla meydana geldiğini göstermektedir. Bunun sonucu olarak, Arseniğin demir ile aktifleştirilmiş karbon üzerindeki adsorpsiyonu, psödo ikinci derece kinetik modeline uygunluğunu göstermektedir.

6.14. Çevre Suyu Örneklerinde Çalışma

Sakarya bölgesinin atık sularından alınan çevre suyu örneği, direk numune alınıp %2 nitrik asit ve ultrasaf su ile temizlenmiş numune kaplarına toplanmıştır. Numune kullanılacağı zamana kadar +4 °C’ de buzdolabında muhafaza edilmiştir. Analizden önce numune 0,2 µm’lik membran filtreden süzülür ve pH değeri 2,0’ a ayarlanmıştır. 50 mL numune alınarak, Fe₃O₄ -TAK nanopartikül ile oda sıcaklığında 240 dakika süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Adsorpsiyon optimum şartlarında numune alınarak ICP-MS cihazında analizleri yapılmıştır. Arsenik adsorpsiyon verimi fosfor ve kjeldahl azotu adsorpsiyon verimine göre daha fazla olması sebebiyle çalışmalarımıza arsenik giderimi üzerinden devam edilmiştir.

Tablo 6.12. Fe₃O₄-TAK ve TAK adsorbentlerinin çevre suyu örneğine uygulanması (Gupta, S.S ve ark., 2011).

İyon çeşidi	TAK			İlk derişim (mg/L)	Fe ₃ O ₄ -TAK		
	İlk derişim (mg/L)	Adsorplanan iyon miktarı (mg/L)	Uzaklaştırma oranı (%)		İlk derişim (mg/L)	Adsorplanan iyon miktarı (mg/L)	Uzaklaştırma oranı (%)
Toplam Fosfor	5,9µg/L	50 µg/L	-	2,384	0,202		91,52
Toplam Arsenik	13 µg/L	7 µg/L	46,15	13µg/L	0,1µg/L		99,23
Kjeldahl Azotu	23mg/L	12,9 mg/L	17,4 mg/L	23 mg/L	18,5 mg/L		19,65mg/L

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Bu çalışmada kullanılan Carbon Activated marka TAK Abacı Kimya'dan satın alınmıştır. Fe_3O_4 -TAK magnetik nanoparçacıklar ise Fe^{+2} ve Fe^{+3} ün kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak modifiye edilmiştir. TAK ve Fe_3O_4 -TAK adsorbentlerinin fizikokimyasal özellikleri ve morfolojisi FTIR, XRD, element analizi ise SEM-EDS analiz teknikleri kullanılarak yapılmıştır. TAK ve Fe_3O_4 -TAK sorbentleri ile sulu çözeltilerden arsenik adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelenerek optimum koşullar saptanmıştır. Arsenik adsorpsiyonu çalışmalarında Langmuir ve Freundlich denklemlerinin verileri, TAK'nun Arsenik adsorpsiyon çalışmalarından hesaplanan verilerden daha yüksek değerde olduğu gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyonu için optimum şartların pH=2, karıştırma süresi 240 dk, miktarı 0,15 g ve sıcaklık için uygun değer 293 K olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda elde edilen deneysel verilere göre Langmuir izoterminde uyduğu bulunmuştur. Çalışmanın tüm şartları altında, Fe_3O_4 -TAK üzerine Arsenik maksimum adsorpsiyon kapasitesi $q_{\text{max}}=51,28 \mu\text{g/g}$ olarak belirlenirken, TAK üzerine arsenik maksimum adsorpsiyon kapasitesi $q_{\text{max}}=36,10 \mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuç Fe_3O_4 -TAK'nun arsenik adsorplanmasında etkileşiminin TAK'a göre daha fazla olduğunu göstermektedir ve manyetik özellik ağır metal maksimum adsorpsiyon potansiyeli artış göstermiştir. Langmuir izoterminde R^2 değerinin genel olarak 0,95'ten büyük olması adsorpsiyonda kimyasal adsorpsiyonun (kompleksleşme) etkili olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre, hazırlanan Fe_3O_4 -TAK adsorbent maddelerin yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik, doğal kaynak gereksinimi gibi bazı avantajlı özelliklerinden dolayı Arseniğin sulu çözeltiden etkin bir şekilde giderilmesi için iyi bir potansiyele sahip olabileceği sonucuna varılabilir.

KAYNAKÇA

- Addoun, A., Dentzer, J., Ehrburger P. 2002. Porosity of Carbons Obtained by Chemical Activation: Effect of the Nature of the Alkaline Carbonates. Carbon., 40(7):1140-1143.
- Aksu, Z. Tezer, S. 2005. Biosorption of reactive dyes on the green alga chlorella vulgaris, Process Biochem., 40, 1347–1361.
- Altıntig, E. Onaran, M. Sarı, A. Altundağ, H. Tüzen, M. 2018. Preparation, characterization and evaluation of bio-based magnetic activated carbon for effective adsorption of malachite green from aqueous solution. Mater Chem Physics., 220:313-321.
- Altıntig, E. Altundag, H. Tuzen, M. Sarı, A. 2017. Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent. Chem Eng Res Design., 122, 151–163.
- Arslan, H. 2009. Yerfıstığı kabuğunun lindan ve metabolitlerinin sulu çözeltilerden giderilmesinde kullanımının araştırılması. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.
- Avcı, A. Ö. 2008. Kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden krom (VI) giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Ayar, N. 2001. Bitümişist üzerinde pestisitlerin (MCPA, 2,4ED) adsorpsiyonu. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Aydın Şamdan C. 2013. Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi, boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Bahadır, T. Bakan, G. Altaş L. Büyükgüngör, H. 2007. The investigation of lead removal by biosorption: An application at storage battery industry wastewaters. Enyme Microb Tech 41., 98-102.

- Bansal, R. C. Goyal, M. 2005. Activated carbon adsorption, T& F S Syst Contr 497 p.
- Başkan, M.B. Pala, A. 2009. İçme sularında arsenik kirliliği: Ülkemiz açısından bir değerlendirme, PAÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi, 15, 69-79.
- Baysal, 1989:9; Himes, 1991:198; Benjamin ve ark. 1997:192; Akın ve ark. 2005:133; Atabey, 2005:124.
- Bekaroğlu M. 2018. Modifiye edilmiş pomza kullanılarak sulu ortamlardan adsorpsiyon prosesi ile arsenat (V) giderimi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi, Su Yönetimi Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Bissen, M. Frimmel F.H. 2003. Arsenic-a review part 2: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment, acta hydrochim. Hydrobiologia., 31, 2, 91-107.
- Chakrabarty, N. 2015. Arsenic toxicity: Prevention and treatment. 1. Baskı . CRC press 1-14
- Carbon Activated Europe, İnsani Tüketim Amaçlı Suyun Arıtılması Amacıyla Kullanılan Ürünler: EN 12902 & 12903 (WAS-PLIOOO Toz Aktif Karbon)
- Clark, R.M. B.W. Lykins Jr. 1989. Granular Activated Carbon: Design, Operation, and Cost, 9. Vol. Lewis Publishers.,35
- Çankaya M. 2007. Elektrokimyasal yöntemle aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Dabrowski, A. 2011. Adsorption, from theory to practice. Adv. Colloid Interfac., 93(1-3): 135-224.
- Demirbas, E. Kobya, M. Öncel, S. Sencan, S. 2002. Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies, Bioresource Technol., 84 291-293.
- Edik E., Altaş L. 2016. Sulardan arsenik gideriminin incelenmesi. Aksaray Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Erdoğan, A. Y. 2005. Atıksulardan çeşitli adsorbanlarla arsenik giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Ferreira-Leitao, V. S. 2007. Andrade de Carvalho, M. E., Bon, E. P. S., Lignin peroxidase efficiency for methylene blue decolouration: Comparison o reported methods. Dyes Pigments. 74(1): 230-236.

- Fujimoto, M. 2001. The removal of arsenic from drinking water by carbon adsorption. Michigan State University, MSc. Thesis.
- Guptaa, S.S, Krishna, G.B. 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A Review, *Adv Colloid Interfac.*, 162(1–2), 39–58.
- Gül, T. 2001. Tekstil sanayi atıksularının arıtılması üzerine bir araştırma. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Gündoğdu, A. 2010. Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Gürmen, S. Ebin, B. 2008. Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-I. *Metalurji Dergisi*, 150:31–38.
- Güven, G. 2005. Eş boyutlu, katyonik, fonksiyonel grup içeren/içermeyen, manyetik yüklü nanopartiküllerin sentezi, karakterizasyonu ve nükleik asit uygulamaları. Hacettepe Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi.
- Güven, D. 2009. Boyarmadde giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya- Metalürji Fakültesi, Lisans Tezi.
- Hamutoğlu, R. 2012. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve ftooremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. Cilt 69, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69:4.
- Hering, J. G. Chen, P. Wilkie, J.A. Elimelech, M. Liang, S. 1997. Arsenic removal from drinking water during coagulation. . *J Environ Eng.*, 123, 800–807.
- Hughes, M.F. 2002. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicol. Lett.* 133:1–16
- IUPAC (International Union Of Pure And Applied Chemistry), 1994. Recommendations for the characterization of porous solids, Technical report, *Pure & Appl.Chem.*, 66, 8, 1739-1758.
- İmamoğlu, M. Yıldız, H. Altundağ, H. Turhan, Y. 2015. Efficient removal of Cd (III) from aqueous solution by dehydrated hazelnut husk carbon. *J. Disper. Sci. Technol.*, 36(2):284-290.
- Kabadayı, O. 2018. Kitosan kaplı zeolit ile sulu çözeltilerden boyar madde giderimi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Karakoç V. 2013. Arsenik baskılanmış nanopartiküllerle çevre sularından arsenik uzaklaştırması. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.

- Karadağ, D. Koç, Y. Turan, M. Armağan, B. 2006. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite, *J. Hazard Mater.*, 136(3), 604–609.
- Kılıç, M. 2009. Euphorbia rigida'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Küçükgül, E. Y. 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(3):41-56.
- Koubaissy, B. 2014. Valorization of agricultural waste into activated carbons and its adsorption characteristics for heavy metals. *Open Eng.*, 90–99
- Leist, M. Casey, R.J. Caridi, D. 2000. The management of arsenic wastes: Problems and prospects. *J Hazar Mater.*, 125-138.
- Lim, S.F. Zheng, Y.M. Chen, J.P. 2009. Organic arsenic adsorption onto a magnetic sorbent. *Langmuir*, 25, 4973–4978.
- Liu, T. Y. Zhao, L. Wang, Z. L. 2012. Removal of hexavalent chromium from wastewater by Fe-nanoparticles-chitosan composite beads: characterization, kinetics and thermodynamics. *Wa Sci. Technol.*, 64: 1044-1051.
- Mack, C. Wilhelmi, B. Duncan, J.R. Burgess, J.E. 2007. Biosorption of precious metals. *Biotechnol Adv.*, 25, 264-271.
- Mahramanlioğlu, M. Arkan, B. 2002. Kömürden Elde Edilen Adsorbent ile Boyar Madde Uzaklaştırılması. Türkiye 13 Kömür Kong. Zonguldak.
- Manju, G. N. Anirudhan, T. S. 2000. Treatment of arsenic (III) containing wastewater by adsorption on hydrotalcite. *Indian J Env H*, 42, 106-112.
- Matis, K.A. Zouboulis, A.I. Zamboulis, D. Valtadorou, A.V. 1999. Sorption of As (V) by goethite particles and study of their flocculation. *Water Air Soil Poll.*, 297-316.
- Mayo, J.T. Yavuz, C.T. Yean, S. Cong, L. Shipley, H. Yu, W. Falkner, J. Kan, A. Tomson, M. Colvin, V.L. 2007. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. *Sci Technol Adv Mat.*, 8, 71–75.
- Metcalf&Eddy. 2003. *Waste Water Engineering, Treatment and Reuse*, fourth edition, McGraw Hill, Inc.
- Nasuha, N. Hameed, B. H. 2011. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chem. Eng. J.*, 166(2): 783-786.
- Newcombe, R.L. 2003. Arsenic removal from drinking water. University of Idaho, PhD. Thesis.

- Ng, K. Ujang, Z. Le-Clech, P. 2004. Arsenic removal technologies for drinking water treatment. *Rev Environ Sci Bio.*, 3, 43–53.
- Nriagu, J. et al. 2007. Arsenic in soil and groundwater: an overview. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment.*, 9: 3–60.
- Odabaş, H. Hayrulloğlu B. 2017. Çevresel sorunların çözümünde motorlu taşıtlar vergisine bakış: AB Üyesi. *Dergipark* 17(3): 54-70.
- Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araş. Uygulama Mrkz. Müd. https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arage/tr. Erişim tarihi:05.05.2019
- Serezli, R. Tabak, A. 2013. Ünye bentonit ile sulu ortamdan amonyum adsorpsiyonu. *Ekoloji*, 22(87): 35–42.
- Smedley, P. L. Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochem.*, 17, 517–568.
- Şencan, S. 2001. Düşük maliyetli adsorbentler ile nikel iyonu giderimi. *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*.
- Tessmer, C. H. Vidic, R. D. Uranowski, L. L. 1997. Impact of oxygen containing surface functional groups on activated carbon adsorption of phenols. *Environ Sci Technol.*, 31, 1872-1878.
- Türk, T. Alp I. Deveci, H. 2010, Manyetit Çekirdekli Fe-Hidrotalsit ile Sulardan Arsenik Giderimi, *Desalin Water Treat.*, 24,302-307.
- Tsezos, M. Veolesky, B. 1981, Biosorption of Uranium and Thorium; *Biotech and Bioeng.*, 23, 583-604.
- Topal, S. Şişek, D. 2017. Su mercimeği bitkisinin arsenik giderim verimliliği. *Turk J Weed Sci.*, 20(2):2017:14-18.
- Tzvetkov, G. Kaneva, N. Spassov, T. 2017. Room-temperature fabrication of core-shell nano-ZnO/pollen grain biocomposite for adsorptive removal of organic dye from water. *App. Surf. Sci.*, 400: 481-491.
- USEPA, 2000. Technologies and Costs for Arsenic Removal from Drinking Water, EPA/815/R/00/028.
- Walker, G.M. Weatherley, L.R. 2000. Textile wastewater treatment using granular activated carbon adsorption in fixed beds. *Separ Sci Technol.*, 35(9), 1329-1341.
- Wang, S. C.N. Mulligan 2006. Occurrence of Arsenic Contamination in Canada: Sources, Behavior and Distribution. *Science of the Total Environment*. 366(2): 701–721.

- Wang, Y. Reardon, E.J. 2001. Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water. *Appl. Geochem.*, 16, 531-539.
- Yılmaz, S. Atalay, B. 2001. Termik santral uçucu küllerinde çinko iyonlarının adsorpsiyonu. Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü.
- Zhang, F. Lan, J. Yang, Y. Wei, T. Tan, R. Song, W. J. 2013. Adsorption behavior and mechanism of methyl blue on zinc oxide nanoparticles. *J. Nanopart. Res.*, 15



ÖZGEÇMİŞ

Nilgün BAŞOK, 02.10.1988 tarihinde Sakarya'da doğdu. İlköğretim ve Liseyi Sakarya Adapazarı'nda tamamladı. 2009 yılında Sakarya Üniversitesi Pamukova Meslek Yüksek Okulu Gıda Teknolojisi bölümünden mezun oldu. 2010 yılında Dikey geçiş Sınavı ile Niğde Ömer Halis Demir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültes Kimya Bölümünü kazandı ve 2013 yılında mezun oldu. 2015 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Bilim Dalında Yüksek Lisans Öğrenimine başladı. Aynı zamanda 2014 yılından bu yana Sakarya Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon İdaresi (SASKİ) Su ve Atıksu Kontrol Laboratuvarı'nda Kimyager olarak görev yapmaktadır.