

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**SUDAN ARSENİK GİDERİMİ İÇİN NANOMALZEMELERİN SENTEZİ VE
DOĞAL MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

KEMAL AKTAŞ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

EKİM 2021

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**SUDAN ARSENİK GİDERİMİ İÇİN NANOMALZEMELERİN SENTEZİ VE
DOĞAL MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

KEMAL AKTAŞ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

EKİM 2021

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SUDAN ARSENİK GİDERİMİ İÇİN NANOMALZEMELERİN SENTEZİ VE
DOĞAL MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

KEMAL AKTAŞ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından
FDK-2018-3844 ve TÜBİTAK tarafından **119Y063** no'lu proje ile desteklenmiştir.

EKİM 2021

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SUDAN ARSENİK GİDERİMİ İÇİN NANOMALZEMELERİN SENTEZİ VE
DOĞAL MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

KEMAL AKTAŞ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

Bu tez 26/10/2021 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR (Danışman)

Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ

Prof. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

Prof. Dr. Nevzat Ö. YİĞİT

Doç. Dr. Çiğdem MORAL

ÖZET

SUDAN ARSENİK GİDERİMİ İÇİN NANOMALZEMELERİN SENTEZİ VE DOĞAL MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

Kemal AKTAŞ

Doktora Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR

İkinci Danışman: Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK

Ekim 2021; 101 sayfa

Doktora tez çalışması kapsamında farklı nano-malzemeler sentezlenerek ve doğal malzemeler modifiye edilerek sudan arsenik (As-V) iyonu giderilmesi hedeflenmiştir. Sentezlenen malzemeler demir-oksit (DO), taç eter katkılı demir oksit (DO-TE) ve metal organik çerçeve (MOF) nano-malzemeleridir. Modifiye edilen doğal malzemeler ise farklı boyutlarda zeolit örnekleridir. Toz zeolit (ZEO), FeCl_3 ile işlem görmüş toz zeolit (ZEO-Fe), çakıl zeolit (TZEO) ve Fe_3O_4 ile kaplanmış çakıl zeolit (TZEO-DO) malzemeleri doktora tez kapsamında kullanılmıştır.

Sentezlenen malzemelerin XRF, XRD, FT-IR, TGA, SEM, TEM, PPMS ve BET karakterizasyon analizleri yapılarak malzemeler hakkında gerekli bilgiler elde edilmiştir. ICP-MS analizleri yapılarak numunelerdeki As (V) miktarları belirlenmiştir. Design Expert optimizasyon yöntemi kullanılarak As (V) adsorpsiyonu optimize edilmiştir. ZEO-Fe ve MOF malzemelerinin ayrıca kinetik ve izoterm denklemlerine uygunluğu incelenmiştir.

DO-TE nano-malzemesi DO üzerinden geliştirildiği için DO ve DO-TE birlikte modellenmiştir. Deneyler kesikli sistemde 0,3 g/L adsorban kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Farklı pH, konsantrasyon ve zaman aralıkları denenerek giderim verimleri karşılaştırılmıştır. DO As (V) giderim verimi %78 ile %93 arasında değişmektedir. DO-TE giderim verimi ise %74 ile %94 arasında değişim göstermektedir.

Bu malzemelere ek olarak ZEO, ZEO üzerinden geliştirilen ZEO-Fe ve MOF malzemeleri birlikte modellenmiştir. ZEO As (V) giderim aralığı %30 ile %60 arasında iken ZEO-Fe giderim aralığı %80 ile %92 arasındadır. MOF giderim aralığı ise %58 ile %87 arasındadır. MOF ve ZEO-Fe için As (V) adsorpsiyonu Pseudo II. derece kinetiğine ve Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Kolon çalışmalarında ise TZEO ve TZEO-DO malzemeleri kullanılmıştır. Ayrıca yukarıdan aşağı akışlı sabit yataklı kolon kullanılmıştır. Farklı yükleme hızları ve hidrolik değerler denenerek en ideal kolon çalışma değerleri elde edilmiştir. Deneylerde giriş As (V) konsantrasyonu 100 ppb ve pH 7 olarak belirlenmiştir. TZEO-DO modifiye doğal malzemesinin kolon çalışmalarında daha yüksek verimli olduğu tespit edilmiş ve en ideal yükleme hızının 0,1 L/sn.m² ve buna karşılık gelen temas sresinin ise 25,3 dakika olduğu görülmüştür. Bu değerlere karşılık gelen kırılma noktası ise 24 saat olarak belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Arsenik giderimi, As (V), Demir oksit, MOF, Zeolit

Jüri: Doç. Dr. Ayça ERDEM NşAR

Prof. Dr. Mehmet KİTİş

Prof. Dr. Gökhan CİVELEKOğLU

Prof. Dr. Nevzat . YİğİT

Doç. Dr. Çiğdem MORAL

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NANOMATERIALS AND ENHANCING NATURAL MATERIALS TO REMOVE ARSENIC FROM WATER

Kemal AKTAS

PhD Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayca ERDEM UNSAR

Co-Supervisor: Prof. Dr. Meltem ASILTURK

October 2021; 101 pages

Different nanomaterials and modified natural materials were obtained to remove arsenic (As-V) ions from drinking water within the scope of the doctoral thesis. Iron oxide (DO), crown ether doped iron oxide (DO-TE) and metal organic framework (MOF) were synthesized. Different size zeolite samples were modified. Dust zeolite (ZEO), FeCl₃ processed dust zeolite (ZEO-Fe), gravel zeolite (TZEO), iron oxide coated gravel zeolite (TZEO-DO) materials were used in doctoral thesis.

XRF, XRD, FT-IR, TGA, SEM, TEM, PPMS and BET characterization analysis were conducted to obtain necessary information on materials. ICP-MS analysis was carried out to detect as (V) levels in samples. Design Expert was used to model and optimize removal efficiencies. Also, kinetics and isotherms were studied for ZEO-Fe and MOF materials.

DO-TE nano material was improved from DO; hence they were modelled together. Different pH, concentration, and time were studied, and removal efficiencies were compared. DO As (V) removal efficiency was between 78% and 93%. DO-TE removal efficiency was between 74% and 94%.

In addition, ZEO-Fe which is enhanced ZEO, and MOF materials were modelled together. ZEO As (V) removal efficiency was between 30% and 60% while ZEO-Fe removal efficiency was between 80% and 92%. MOF removal efficiency was between 58% and 87%. ZEO, ZEO-Fe and MOF had four different optimum range. Kinetics and isotherms obtained for MOF and ZEO-Fe were suited for Pseudo II and Freundlich for both materials, respectively.

In column studies, TZEO and TZEO-DO materials were used. Downflow configuration is preferred for column in this thesis. Ideal column parameters were obtained by testing different loading rates and hydraulic values. Input As (V) concentration is 100 ppb and pH is 7. TZEO-DO modified natural material was found to be more efficient in column studies and the ideal loading rate was found to be 0,1 L/s.m² and corresponding contact time is 25,3 minutes. Also, corresponding breakthrough curve is found to be 24 hours.

KEYWORDS: Arsenic removal, As (V), Iron oxide, MOF, Zeolite

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Ayca ERDEM UNSAR

Prof. Dr. Mehmet KITIS

Prof. Dr. Gokhan CIVELEKOGLU

Prof. Dr. Nevzat O. YIGIT

Assoc. Prof. Dr. Cigdem MORAL

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, desteklerini hiç esirgemeyen, motive eden ve davranışları ile örnek olan hocalarım Doç. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR ve Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez izleme komitesinde bulunarak doktora tez çalışmasında benden yardımlarını ve bilgi birikimlerini esirgemedikleri ve anlayışları için Prof. Dr. Bülent TOPKAYA, Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ ve Prof. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU'na teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bana destek olan Dr. Tülin GÜRKAN POLAT, Ayşe GÜNAY GÜRER, Merve TUNÇ ve Akdeniz Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümündeki çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü başta olmak üzere doktora tez sürecinde bana destek olan Prof. Dr. Altınay PERENDECI, Doç. Dr. İ. Ethem KARADİREK, Dr. Öğr. Üyesi Murat VAROL, Dr. Öğr. Üyesi Güray DOĞAN, Arş. Gör. Dr. Fatih YILMAZ ve Arş. Gör. Ahmet Mustafa TEPE'ye teşekkür ederim. Ayrıca tez sürecimde deneysel, idari ve her anlamda yardımcı olan Mühendislik Fakültesi ve Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına teşekkür ederim.

Doktora tez sürecimde bana gerekli desteği sağlayarak Rice Üniversitesinde araştırma eğitimi fırsatını veren Fulbright komisyonuna teşekkür ederim. Ayrıca Rice Üniversitesinde bana araştırma olanaklarını sunan Prof. Dr. Pedro Alvarez ve tüm laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmalarım için gerekli analizlerin yapılmasında yardımcı olan ODTÜ Merlab, ASAT ve MTA çalışanları ile gerekli malzemelerin sağlanmasında yardımcı olan Rota Madencilğe teşekkür ederim. Ayrıca doktora tez projemi destekleyen BAP (FDK-2018-3844) ve TÜBİTAK'a (119Y063) teşekkür ederim.

Son olarak, başta ailem olmak üzere tüm arkadaşlarıma ve emeği olan herkese sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
AKADEMİK BEYAN	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Arsenik	3
2.1.1. Arseniğin kimyası	4
2.1.2. Arseniğin insan sağlığına etkisi	5
2.1.3. Türkiye’de ve Dünya’da arsenik problemi	6
2.2. Arsenik Giderim Yöntemleri	7
2.2.1. Koagülasyon	7
2.2.2. Oksidasyon prosesleri	9
2.2.3. Kireçle yumuşatma	10
2.2.4. İyon değiştirme	11
2.2.5. Membran filtrasyon	12
2.2.6. Adsorpsiyon	13
2.3. Nanoteknoloji ve Adsorpsiyon	14
2.3.1. Demir-oksit Sentezi	15
2.3.2. Taç Eterler	16
2.3.3. Metal-organik çerçeveler (MOF)	16
2.3.4. Doğal malzemelerin modifikasyonu	17
2.4. Design Expert	17
3. MATERYAL VE METOT	19
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	19
3.2. Demir-oksit Sentezi	21
3.2.1. PEG ara yüzü	22

3.2.2.	PEİ ara yüzü	23
3.2.3.	SiO ₂ ara yüzü	24
3.2.4.	Sitrik asit ara yüzü.....	24
3.2.5.	Demir-oksitin taç eterle modifikasyonu.....	24
3.3.	Metal-Organik Çerçeve (MOF) Sentezi	25
3.4.	Zeolitin FeCl ₃ ile İşlem Görmesi.....	25
3.5.	Zeolitin Fe ₃ O ₄ ile Kaplanması.....	26
3.6.	Kinetik ve İzoterm Çalışmaları	26
3.7.	Design Expert ile Adsorpsiyon Deneylerinin Optimizasyonu	26
3.7.1.	Demir-oksit ile taç eterle modifiye demir-oksit'in As-V gideriminin modellenmesi	27
3.7.2.	Zeolit-FeCl ₃ ile metal-organik çerçevenin As-V giderimi modellenmesi.....	28
3.8.	Kolon Çalışmaları.....	29
3.9.	Karakterizasyon Çalışmaları	30
3.9.1.	X-Işınlari kırınımı (XRD)	30
3.9.2.	X-Işını floresans spektrometresi (XRF)	30
3.9.3.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	31
3.9.4.	Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	31
3.9.5.	İndüktif eşleştirilmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)	31
3.9.6.	Yüzey alanı ölçümü (BET)	31
3.9.7.	Moleküler bağların tanımlanması (FT-IR).....	32
3.9.8.	Termogravimetrik özelliklerin tanımlanması (TGA).....	32
3.9.9.	Manyetik özelliklerin tanımlanması (PPMS).....	33
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	34
4.1.	Demir-oksit ve Taç Eterle Modifiye Demir-oksit	34
4.1.1.	X-Işınlari kırınımı (XRD) analizi	34
4.1.2.	Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi	35
4.1.3.	Yüzey alanı ölçümü (BET) analizi.....	36
4.1.4.	Moleküler bağların tanımlanması (FT-IR) analizi	37
4.1.5.	Termogravimetrik özelliklerin tanımlanması (TGA) analizi	37
4.1.6.	Manyetik özelliklerin tanımlanması (PPMS) analizi	38
4.1.7.	As-V giderimi ve design expert sonuçları.....	39

4.2. Metal-Organik Çerçeve (MOF) ve Modifiye Zeolit (ZEO-Fe).....	47
4.2.1. X-Işınları kırınımı (XRD) analizi	48
4.2.2. X-Işını Floresans Spektrometre (XRF) analizi	48
4.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	49
4.2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi	50
4.2.5. Yüzey alanı ölçümü (BET) analizi.....	50
4.2.6. Moleküler bağların tanımlanması (FT-IR) analizi	51
4.2.7. Termogravimetrik özelliklerin tanımlanması (TGA) analizi	52
4.2.8. Manyetik özelliklerin tanımlanması (PPMS) analizi	53
4.2.9. As-V giderimi ve design expert sonuçları.....	54
4.3. Kinetik ve İzotermiler.....	66
4.4. Kolon Çalışmaları.....	70
4.4.1. As-V giderimi	71
4.4.2. X-Işınları kırınımı (XRD) analizi	75
4.4.3. X-Işını Floresans Spektrometre (XRF) analizi	75
4.4.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi	76
4.4.5. Yüzey alanı ölçümü (BET) analizi.....	76
4.4.6. Moleküler bağların tanımlanması (FT-IR) analizi	77
4.4.7. Termogravimetrik özelliklerin tanımlanması (TGA) analizi	77
5. SONUÇLAR	78
6. KAYNAKLAR	81
7. EKLER.....	91
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum “Sudan Arsenik Giderimi İçin Nanomalzemelerin Sentezi ve Doğal Malzemelerin Geliştirilmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

26.10.2021

Kemal AKTAŞ

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
γ	: Alfa
B	: Beta
ε	: Epsilon
θ	: Teta
μm	: Mikrometre
μg	: Mikrogram
cm	: Santimetre
cm^{-1}	: FT-IR dalga boyu
dk	: Dakika
emu	: Elektromanyetik birim
L	: Litre
M	: Molarite
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
m^2	: Metrekare
pKa	: Asit ayrışma sabiti
ppb	: Milyarda bir birim
R^2	: Determinasyon katsayısı

Kısaltmalar

AK	: Aktif Karbon
AKM	: Askıda Katı Madde
Alum	: Alüminyum tuzları
ANOVA	: Varyans analizi
As	: Arsenik
BBT	: Box-Behnken Tasarım
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BYTS	: Boş yatak temas süresi
CYY	: Cevap yüzey yöntemi
DO	: Demir-oksit
DOM	: Doğal organik madde
DO-SA	: Demir-oksit sitrik asit
DO-TE	: Demir-oksit taş eter
EPA	: Amerika Çevre Ajansı
EU	: Avrupa Birliği
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
MF	: Mikrofiltrasyon
MOF	: Metal organik çerçeve
MWCO	: Molekül ağırlığı ayırma sınırı
NF	: Nanofiltrasyon
PEG	: Polietilen glikol
PEİ	: Polietilen imin
PPMS	: Fiziksel özellikler ölçüm sistemi
PTFE	: Teflon
RO	: Ters osmoz
SA	: Sitrik asit
SBA	: Baz anyonik reçineler
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TE	: Taş eter
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TEOS	: Tetra-etil orto-silikat
TGA	: Termogravimetrik analiz
THM	: Trihalometan
TZEO	: Çakıl zeolit
TZEO-DO	: Demir-oksit kaplı çakıl zeolit
UF	: Ultrafiltrasyon
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
XRD	: X ışını kırınım yöntemi
XRF	: X ışını floresans spektrometresi
ZEO	: Toz zeolit
ZEO-Fe	: Demir katkılı toz zeolit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Farklı pH’larda As (V) türleri	4
Şekil 2.2. Arseniğin insan sağlığına etkisi	6
Şekil 2.3. Koagülasyon işlemi şeması	8
Şekil 2.4. As (V) ile metal tuzlarının flok oluşumu	9
Şekil 2.5. İyon değiştirme reçine görünümü	11
Şekil 2.6. Basınçlı membran teknolojileri	12
Şekil 2.7. Adsorpsiyon prosesindeki temel kavramlar	13
Şekil 2.8. Adsorpsiyon denge konsantrasyonu	14
Şekil 2.9. Arsenik giderimi bibliyometrik çalışması	15
Şekil 2.10. Demir-oksit tabanlı taç eterler	16
Şekil 2.11. MOF yapısı	17
Şekil 3.1. Geri soğutmalı refluks sistemi	21
Şekil 3.2. DO-PEG ara yüzü	23
Şekil 3.3. DO-PEİ ara yüzü	24
Şekil 3.4. Farklı boyutlarda taç eter yapıları	25
Şekil 3.5. 80°C MOF sentezinde Co-btec yapısı	25
Şekil 3.6. Doktora tez kapsamında kullanılan model verileri	27
Şekil 3.7. Kolon şematik gösterimi	30
Şekil 3.8. ICP-MS cihazı	31
Şekil 3.9. Yüzey alanı analizi BET cihazı	32
Şekil 3.10. FT-IR cihazı	32
Şekil 3.11. Termal analiz cihazı (TGA)	33
Şekil 4.1. Refluks yöntemiyle sentezlenen manyetik demir-oksit (DO)	34
Şekil 4.2. (a) DO XRD sonuçları, (b) DO-TE XRD sonuçları	35
Şekil 4.3. (a) DO 20 nm TEM görüntüsü, (b) DO 50 nm TEM görüntüsü, (c) DO-TE 20 nm TEM görüntüsü, (d) DO-TE 50 nm TEM görüntüsü	36
Şekil 4.4. DO ve DO-TE yapısı FT-IR sonuçları	37
Şekil 4.5. DO ve DO-TE yapısı TGA sonuçları	38
Şekil 4.6. (a) DO PPMS sonuçları, (b) DO-TE PPMS sonuçları	38
Şekil 4.7. (a) DO pH-Zaman kontur grafiği, (b) DO pH-Zaman üç boyutlu giderim grafiği	41
Şekil 4.8. (a) DO modeli tahmin edilen sonuçlar ile deney sonuçları, (b) DO modeli olasılık-hata grafiği	42
Şekil 4.9. (a) DO-TE Konsantrasyon-Zaman kontur grafiği, (b) DO-TE Konsantrasyon-Zaman üç boyutlu giderim grafiği, (c) DO-TE pH-Zaman kontur grafiği, (d) DO-TE pH-Zaman üç boyutlu giderim grafiği	45
Şekil 4.10. (a) DO-TE modeli tahmin edilen sonuçlar ile deney sonuçları, (b) DO-TE modeli olasılık-hata grafiği	46
Şekil 4.11. Sentezlenen malzemeler (a) ZEO, (b) ZEO-Fe, (c) MOF	47
Şekil 4.12. (a) ZEO XRD analizi, (b) ZEO-Fe XRD analizi, (c) MOF XRD analizi	48
Şekil 4.13. (a,b) ZEO SEM analizi, (c,d) ZEO-Fe SEM analizi	49
Şekil 4.14. (a,b) MOF TEM analizi	50
Şekil 4.15. MOF, ZEO ve ZEO-Fe FT-IR analizi	52

Şekil 4.16. MOF, ZEO ve ZEO-Fe TGA analizi	53
Şekil 4.17. MOF nano-malzemesi PPMS analizi	54
Şekil 4.18. (a) ZEO Zaman-pH kontur grafiği, (b) ZEO Zaman-pH üç boyutlu giderim grafiği, (c) ZEO Konsantrasyon-pH kontur grafiği, (d) ZEO Konsantrasyon-pH üç boyutlu giderim grafiği, (e) ZEO Konsantrasyon-Zaman kontur grafiği, (f) ZEO Konsantrasyon-Zaman üç boyutlu giderim grafiği	58
Şekil 4.19. (a) ZEO modeli tahmin edilen sonuçlar ile deney sonuçları, (b) ZEO modeli olasılık-hata grafiği	59
Şekil 4.20. (a) ZEO-Fe Zaman-pH kontur grafiği, (b) ZEO-Fe Zaman-pH üç boyutlu giderim grafiği, (c) ZEO-Fe modeli tahmin edilen sonuçlar ile deney sonuçları, (d) ZEO-Fe modeli olasılık-hata grafiği.....	60
Şekil 4.21. (a) MOF Zaman-pH kontur grafiği, (b) MOF Zaman-pH üç boyutlu giderim grafiği, (c) MOF Konsantrasyon-pH kontur grafiği, (d) MOF Konsantrasyon-pH üç boyutlu giderim grafiği	63
Şekil 4.22. (a) MOF modeli tahmin edilen sonuçlar ile deney sonuçları, (b) MOF modeli olasılık-hata grafiği.....	64
Şekil 4.23. MOF ve ZEO-Fe kinetik çalışmaları	67
Şekil 4.24. MOF ve ZEO-Fe izoterm çalışmaları	68
Şekil 4.25. (a) 1,1 cm çapında kolonlar, (b) pompa ve 1,8 çapında kolon	70
Şekil 4.26. (a) TZEO doğal malzemesi, (b) TZEO-DO modifiye kolon malzemesi	71
Şekil 4.27. TZEO-DO kolon sızdırma testi sonuçları.....	72
Şekil 4.28. TZEO ve TZEO-DO kolon kırılma eğrileri.....	72
Şekil 4.29. Farklı yükleme hızlarında TZEO-DO kolon kırılma eğrileri	73
Şekil 4.30. TZEO-DO ve R-TZEO-DO kolon kırılma eğrileri	74
Şekil 4.31. TZEO ve TZEO-DO XRD analiz sonuçları	75
Şekil 4.32. (a) TZEO TEM görüntüsü, (b) TZEO-DO TEM görüntüsü.....	76
Şekil 4.33. TZEO ve TZEO-DO FT-IR analizi	77
Şekil 4.34. TZEO ve TZEO-DO TGA analizi	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Türkiye’de arsenik konsantrasyonu.....	2
Çizelge 2.1. Dünya genelinde yeraltı sularında arsenik miktarı	3
Çizelge 2.2. As (III) ve As (V) pKa değerleri.....	4
Çizelge 2.3. Arsenik türlerinin fizikokimyasal özellikleri.....	5
Çizelge 2.4. Arsenik giderim yöntemlerinin karşılaştırılması	7
Çizelge 2.5. Bazı oksitleyicilerin avantajları ve dezavantajları	10
Çizelge 3.1. Tez çalışmasında kullanılan malzemeler	19
Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar	20
Çizelge 3.3. DO ile TE arasında oluşturulan farklı ara yüzler ve taç eter yapısı	22
Çizelge 3.4. CYY bağımsız değişkenler ve seviyeleri (DO, DO-TE)	27
Çizelge 3.5. DO ve DO-TE için önerilen deney setleri	28
Çizelge 3.6. CYY bağımsız değişkenler ve seviyeleri (ZEO, ZEO-Fe, MOF)	28
Çizelge 3.7. ZEO, ZEO-Fe ve MOF için önerilen deney setleri	29
Çizelge 4.1. DO yüzey alanı sonuçları.....	36
Çizelge 4.2. DO ve DO-TE As (V) giderimi design expert sonuçları	39
Çizelge 4.3. DO modeli ANOVA test sonuçları	40
Çizelge 4.4. DO modeli istatistiksel analiz sonuçları	41
Çizelge 4.5. DO-TE modeli ANOVA test sonuçları.....	43
Çizelge 4.6. DO-TE modeli istatistiksel analiz sonuçları	44
Çizelge 4.7. DO ve DO-TE optimizasyon koşulları ve validasyon değerleri	46
Çizelge 4.8. ZEO ve ZEO-Fe XRF analizi	49
Çizelge 4.9. MOF, ZEO ve ZEO-Fe BET analiz sonuçları	51
Çizelge 4.10. ZEO, ZEO-Fe, MOF As (V) giderimi Design Expert sonuçları.....	55
Çizelge 4.11. ZEO modeli ANOVA test sonuçları	56
Çizelge 4.12. ZEO modeli istatistiksel analiz sonuçları	56
Çizelge 4.13. ZEO-Fe modeli ANOVA test sonuçları	59
Çizelge 4.14. ZEO-Fe modeli istatistiksel analiz sonuçları.....	60
Çizelge 4.15. MOF modeli ANOVA test sonuçları	62
Çizelge 4.16. MOF modeli istatistiksel analiz sonuçları	62
Çizelge 4.17. ZEO, ZEO-Fe ve MOF optimizasyon değerleri	65
Çizelge 4.18. ZEO, ZEO-Fe ve MOF validasyon deney sonuçları	65
Çizelge 4.19. Arsenik giderimi yapan diğer adsorbanlar ve değerleri.....	69
Çizelge 4.20. Kolon çalışmaları As (V) giderim parametreleri	70
Çizelge 4.21. TZEO ve TZEO-DO XRF analizi.....	75
Çizelge 4.23. TZEO ve TZEO-DO BET analizi.....	76

1. GİRİŞ

Son yüzyılda artan dünya nüfusu ile bu nüfusun ihtiyaçlarına paralel olarak hızlanan endüstriyel faaliyetler, başta su kaynakları olmak üzere diğer çevresel kaynaklara da zarar vermektedir. Ağır metaller gibi zehirli kirleticilerin sucul ortamlara verilmesi o ortamdaki yaşam türlerine olumsuz yönde etki etmektedir (Jarup, 2003). Ayrıca insanların ihtiyaçlarını karşılayacağı sucul alanları etkilemektedir. Bu kirleticilerden biri olan arsenik (As) içme sularında bulunan en zararlı toksik maddelerden biridir (Mandal ve Suzuki, 2002). As su ortamında hem doğal hem insan kaynaklı olarak bulunmaktadır. Uzun süre maruz kalındığında kanserojen etki yapan arsenik (WHO, 2001), kronik etkiye maruz kalınırsa özellikle cilt, karaciğer ve mesane kanserine sebep olmaktadır (Chakmeng vd., 2003). Dünya sağlık örgütü (WHO) ve Amerika Çevre Koruma Ajansı (EPA) içme suyunda izin verilen Arsenik miktarını 10 µg/L (ppb) olarak belirlemiştir.

As atmosferde, toprak ve sucul ortamlarda bolca bulunan bir elementtir. Buna ek olarak 100'den fazla mineral ve cevher As içermektedir. Doğada As aşınma, biyolojik aktivite ve insani aktiviteler ile hareket halindedir (Cong, 2004). As, sucul sistemlerde -III, 0, +III ve +V formlarında bulunur (Stollenwerk 2003) ve en yaygın formları As (III) ve As (V) olarak bilinmektedir. As (III) indirgenmiş, As (V) oksitlenmiş ortamlarda daha karardır. Ancak redoks durumlarından bağımsız olarak doğal ortamlarda bulunabilir. Doğal koşullar altında çok farklı ve yüksek As konsantrasyonları su kayac etkileşimlerinden dolayı yeraltı sularında bulunabilir (Smedley ve Kinniburgh, 2002).

As ile kirlenen yeraltı ya da yüzey sularını arıtmak için oksidasyon, birlikte çöktürme, adsorpsiyon, iyon değişimi ve membran teknolojileri kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon ile uzaklaştırma öne çıkmaktadır (Negrea vd. 2014). Aktif karbon (AK), doğal malzemeler ve modifiye doğal malzemeler gibi birçok farklı adsorban adsorpsiyon teknolojilerinde kullanılmaktadır. Bu tür adsorbanlar mg/L (ppm) seviyesinde yüksek giderim yapmakta ve maliyet açısından uygulanabilir olmaktadır. Ancak As giderim seviyesi ppb düzeyinde olduğundan yüksek giderim verimi sağlayan adsorbanlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu tez kapsamında içme suyundan ppb seviyesinde As (V) iyonu giderilmesi hedeflenmiştir. Çizelge 1.1'de Türkiye'de bazı illerde görülen yüksek arsenik konsantrasyonları görülmektedir. Ülkemizde bazı bölgelerde de sorun olan yüksek As konsantrasyonlarına çözüm aramak için farklı nano-malzemeler geliştirilmiş ve bazı doğal malzemeler ise modifiye edilmiştir. Bu amaçlar DO, DO-TE ve MOF nano-malzemeleri yüksek giderim verimleri, spesifik ve yüksek yüzey alanları nedeniyle tercih edilerek laboratuvarla sentezlenerek As (V) giderim deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu malzemelere ek olarak ZEO ve TZEO doğal malzemeler ile bu malzemeler üzerinden geliştirilen ZEO-Fe ve TZEO-DO modifiye malzemeler As (V) gideriminde kullanılmıştır. DO ve DO-TE Design Expert kullanılarak birlikte modellenmiştir. ZEO, ZEO-Fe ve MOF malzemeleri de birlikte modellenerek giderim verimleri belirlenmiş ve optimize edilmiştir. ZEO-Fe ve MOF malzemelerinin ayrıca kinetik ve izoterm denklemleri çıkarılmıştır. TZEO ve TZEO-

DO malzemeleri kullanılarak kolon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kolon çalışması için yukarıdan aşağı akışlı sabit yatak tercih edilmiştir.

Çizelge 1.1. Türkiye’de arsenik konsantrasyonu (Başkan 2009)

Şehir	Su Kaynağı	As Konsantrasyonu (ppb)
Kütahya	İçme suyu	5,2-9300
Bursa	İçme suyu	0,051-21,423
Balıkesir	Yeraltı suyu	33-911
Van	İçme suyu	5,027
İzmir	Yeraltı suyu	0,7-170,1
Giresun	İçme suyu	50-120

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Arsenik

Arsenik (As) atmosferde, toprak ve sucul ortamlarda bolca bulunan bir elementtir. Ayrıca 100'den fazla mineral ve cevher As içermektedir. Doğada As aşınma, biyolojik aktivite ve insan kaynaklı aktiviteler (madencilik, fosil yakıt ve tarım ilaçları kullanımı) ile hareket halindedir (Cong 2004). Dünya genelinde, doğal su kaynaklarında As problem oluşturmaktadır. Bangladeş, Arjantin, Şili ve Tayvan gibi ülkeler içme suyunda As problemi ile sorun yaşayan ülkelerde başı çekmektedirler. Bangladeş'ten sonra Hindistan'ın Batı Bengal bölgesi yer altı suyundan arseniğe maruz kalan en çok nüfusa sahiptir. Çizelge 2.1'de Dünya genelinde yeraltı sularında bulunan en yüksek As konsantrasyonuna sahip ülkeler ve bundan etkilenen nüfuslar verilmektedir.

Çizelge 2.1. Dünya genelinde yeraltı sularında arsenik miktarı (Ataklı 2013)

Ülke / Bölge	Maruz Kalan Nüfus	Konsantrasyon (ppb)
Bangladeş	30.000.000	<1-2500
Batı Bengal / Hindistan	6.000.000	<10-3200
Arjantin	2.000.000	<1-9900
Vietnam	>1.000.000	1-3050
Moğolistan	100.000-600.000	<1-2400
Şili	400.000	100-1000
Meksika	400.000	8-620
Romanya	400.000	<2-176
Tayvan	100.000-200.000	<1-2500
Yunanistan	150.000	-
İspanya	>50.000	1-100

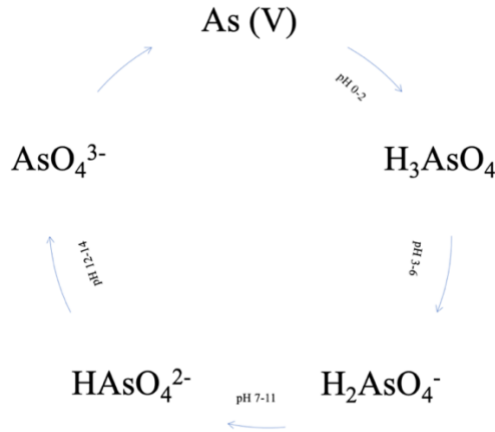
As (III) ile As (V) karşılaştırıldığında As (III) daha toksik ve su ortamında daha çok hareket etme potansiyeline sahiptir. Akiferler ve sediman sistemlerinde metal hidroksitler ile gerçekleşen adsorpsiyon reaksiyonları mineral yüzeylerde tutunmasını sağlamaktadır (Ataklı 2013). Hareket etme kabiliyeti arıtma bakımından olumsuz etki yaratmaktadır. Negatif yüzey yükleri yüzeye tutunmayı kolaylaştırdıkları için adsorpsiyon, iyon değişimi ve birlikte çöktürme yöntemlerinde giderim verimini artırmaktadır (Arıkan 2016). As (III) doğal ortam pH seviyesinde yüksüz ve As (V) doğal pH seviyesinde negatif olduğundan As (V) giderimi daha kolaydır. Doktora tez kapsamında As (V) giderimi hedeflenmiştir. As (V) türleri (AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4 , H_2AsO_4^-) ve As (III) türleri (AsO_3^{3-} , HAsO_3^{2-} , H_3AsO_3 , H_2AsO_3^-) farklı pH ve oksidasyon koşullarında baskın türler olarak su ortamında bulunmaktadır. Çizelge 2.2'de türler ve pKa değerleri verilmektedir.

Çizelge 2.2. As (III) ve As (V) pKa değerleri (Ataklı 2013)

Reaksiyon	pKa
As (V)	
$H_2AsO_4^- + H^+ \rightarrow H_3AsO_4$	2,24
$HAsO_4^{2-} + H^+ \rightarrow H_2AsO_4^-$	6,96
$AsO_4^{3-} + H^+ \rightarrow HAsO_4^{2-}$	11,50
As (III)	
$H_2AsO_3^- + H^+ \rightarrow H_2AsO_3$	9,22
$HAsO_3^{2-} + H^+ \rightarrow H_2AsO_3^-$	12,11
$AsO_3^{3-} + H^+ \rightarrow HAsO_3^{2-}$	13,41

2.1.1. Arseniğin kimyası

Arsenik Dünya kabuğunda bulunan 20. en yaygın elementtir (Woolson 1975). Bu durum toprak erozyonu, mineral cevher oluşumları, volkanik, jeotermal ve hidrotermal aktivitelerden kaynaklanmaktadır (Goldberg ve Johnston 2001). Sucul sistemlerde -III, 0, +III ve +V formlarında bulunur ve iki önemli inorganik formu arsenit (As-III) ve arsenat'tır (As-V) (Cullen ve Reimer 1989; Drever 1997; Kim 1999; Stollenwerk 2003). As (III) indirgenmiş, As (V) oksitlenmiş ortamlarda daha karardır. Ancak redoks durumlarından bağımsız olarak doğal ortamlarda bulunabilirler. Doğal koşullar altında farklı ve yüksek As konsantrasyonları su kayaç etkileşimlerinden dolayı yeraltı sularında bulunabilir. Ayrıca akiferlerde, As hareketliliğinden dolayı, As konsantrasyonu ve türünü takip etmek zordur (Smedley ve Kinniburgh 2002).

**Şekil 2.1.** Farklı pH'larda As (V) türleri

As (V) türleri (AsO_4^{3-} , $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$) aerobik ortamlarda kararlı halde bulunurlar ve baskın türlerdir (Mohan ve Pittman 2007). As (III) ise yeraltı suları gibi anaerobik ortamlarda baskın tür olarak bulunmaktadır. Redoks potansiyelleri ve ortamın

pH değeri As türlerinin kontrolü açısından en önemli parametrelerdir (Yan vd. 2000). Şekil 2.1’de görüldüğü gibi oksidasyon koşulları altında H_2AsO_4^- ve pH 3 ile 6 aralığında baskın haldedir. pH 7-11 aralığında HAsO_4^{2-} ve pH 12-14 aralığında AsO_4^{3-} baskın halde su ortamında bulunmaktadır. Yüksüz As (III) türleri ise indirgenme koşulları ve pH 9 altında baskın olarak bulunmaktadır (Brookins 1988).

Arseniğin yer altındaki hareketlerinin doğru tahmin edilmesi ve artırımının yapılabilmesi için arseniğin su kimyasının bilinmesi ayrıca sıvı ve katı fazlar arasındaki geçişlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Arsenik aerobik ve anaerobik ortamlarda farklı pH ve farklı redoks sistemlerinde farklı yapılarda olması giderimi zorlaştırmaktadır. Arseniğin bu farklı fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.3’de verilmektedir. Bu çizelgede arseniğin su ortamındaki bazı farklı türleri ve bu türlere ait bilinen özellikler verilmiştir.

Çizelge 2.3. Arsenik türlerinin fizikokimyasal özellikleri (WHO 2011)

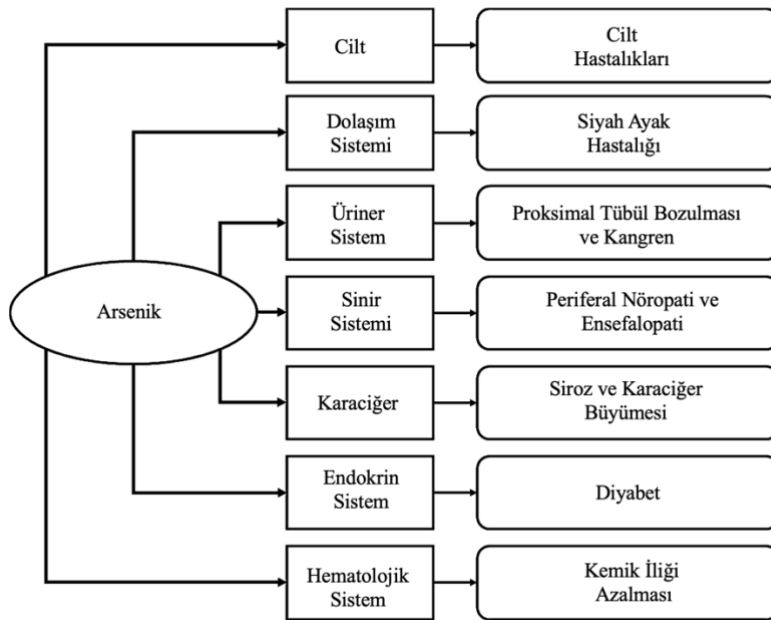
Birleşik	Molekül Formülü	Erime Noktası °C	Yoğunluk g/cm ³	Çözünürlük g/L
Arsenik	As	613	5,727 (14 °C)	Çözülmez
Arsenik trioksit	As ₂ O ₃	312,3	3,738	37 (20 °C)
Arsenik pentoksit	As ₂ O ₅	315	4,32	1500 (16 °C)
Arsenik sülfür	As ₂ S ₃	300	3,43	5.10 ⁻⁴ (18 °C)
Dimetilarsinik asit (DMA)	(CH ₃) ₂ AsO(OH)	200	-	829 (22 °C)
Monometilarsinik asit (MMA)	(CH ₃)AsO(OH) ₂	-	-	-
Kurşun arsenat	PbHAsO ₄	720	5,79	Az çözünür
Potasyum arsenat	KH ₂ AsO ₄	288	2,867	190 (6 °C)
Potasyum arsenit	KAsO ₂ HAsO ₂	-	-	Çözülür

2.1.2. Arseniğin insan sağlığına etkisi

Günümüzdeki önemli çevre sorunlarından biri temiz ve ulaşılabilir su kaynaklarının azalmasıdır. Bu sorunun ana kaynağı doğal ya da insan kaynaklı kirleticilerin su bünyesinde bulunmasıdır. Kirleticilerden biri olan As zehirli bir kirleticidir olup, sucul ortamlarda bulunması durumunda o ortamdaki yaşam türlerine ve suyun kalitesine olumsuz yönde etki etmektedir (Jarup 2003). As içme sularında bulunan en zararlı toksik maddelerden biridir (Mandal ve Suzuki 2002). Uzun süre maruz kalındığında kanserojen etki yapan arsenik (WHO, 2001), kronik etkiye maruz kalırsa özellikle cilt, karaciğer ve mesane kanserine sebep olmaktadır (Chakmeng vd. 2003). Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Amerika Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik içme suyunda izin verilen As miktarını 10 µg/L olarak belirlemiştir.

Arsenik Amerika’da EPA yönetmeliklerine göre inorganik kirleticiler altında kontrol edilen kirleticilerden bir tanesidir. Türkiye’de ise İnsani Tüketim Amaçlı Sular

Hakkında Yönetmelik, dördüncü kısım, Ek-1-b, Kimyasal parametreler kısmında 10 µg/L olarak belirlemiştir. Bu standartlar 50 µg/L yerine belirlenerek Dünya genelinde çoğunlukla kabul edilmiştir. Yarı metal element olan As, kokusuz ve tatsız bir maddedir. İçme su kaynaklarına jeolojik kaynaklardan (toprak yapısı), tarım alanlarından ya da endüstriyel kaynaklardan girmektedir. Yüksek dozlarda uzun süre maruz kalındığında çeşitli kanser türlerine yol açan arseniğin diğer etkileri ise; cilt problemleri, karın ağrısı, bulantı, kusma, ellerde ve ayaklarda hissizliğin yanı sıra kısmi felç ile körlük olabilmektedir (EPA 2001). Arsenik 60 mgL⁻¹ doza maruz kalındığında ölümcül olmaktadır (Hurd 2001). Şekil 2.2’de Arseniğin insan sağlığına etkileri verilmektedir.



Şekil 2.2. Arseniğin insan sağlığına etkisi (Abdul vd. 2015)

2.1.3. Türkiye’de ve Dünya’da arsenik problemi

Dünya genelinde 200 milyon insan 50 ppb (µg L⁻¹) üzerinde As konsantrasyonuna maruz kalmaktadır (Abbas vd. 2018). Güney ve Güney-Batı Asya’da 100 milyona yakın insan ise arsenik kontaminasyon riski ile karşı karşıyadır. Arsenik kontaminasyonu Bangladeş (Smith vd. 2000), Şili (Stauber vd. 1996), Tayvan (Chen vd. 1992), Vietnam (Berg vd. 2001), Arjantin (Rich vd. 1996) gibi ülkelerde jeolojik yapılarından dolayı kritik seviyelerdedir. Bu durum milyonlarca insanı yaklaşık 70 ülkede olumsuz sağlık etkileri yaratan sorunlarla karşı karşıya bırakmaktadır (Abejon ve Garea 2015). Arseniğin yarattığı bu etki ve ciddi olumsuz halk sağlığı problemleri nedeniyle Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyundaki bulunabilecek As miktarını 1993 yılında 10 ppb’ye indirmiştir. Avrupa Birliği (EU) aynı miktarı şişe sularındaki sınır miktarı olarak 1998 yılında kabul etmiştir. Amerikan Çevre Ajansı (EPA) ise aynı limiti içme suyu sınır miktarı olarak 2001 yılında belirlemiştir.

2.2. Arsenik Giderim Yöntemleri

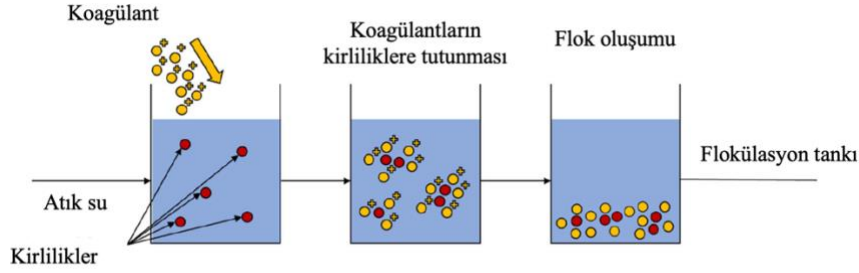
As ile kirlenen yeraltı ya da yüzey sularını arıtmak için oksidasyon (Pierce ve Moore 1982; Sorlini ve Gialdini 2010), birlikte çöktürme (Choong vd. 2007; Kumar vd. 2004), adsorpsiyon (Zaspalis vd. 2007; Bhatnagar vd. 2010), iyon değişimi (Anirudhan ve Unnithan 2007) ve membran teknolojileri (Brandhuber ve Amy 2001) kullanılmaktadır. Aynı ayrı avantaj ve dezavantajları bulunan bu yöntemler arasında adsorpsiyon ile uzaklaştırma öne çıkmaktadır (Negrea vd. 2014). AK, modifiye killer, zeolit vb. yüksek yüzey alanına ve uygun gözenek yapısına sahip pek çok adsorban ile mg/g seviyesinde As uzaklaştırılması mümkündür. Çizelge 2.4’de Arsenik giderim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları verilmektedir.

Çizelge 2.4. Arsenik giderim yöntemlerinin karşılaştırılması (Mohan ve Pittman 2007)

Yöntemler	Avantajlar	Dezavantajlar
Koagülasyon	Kimyasallar kolay ulaşılabilir, göreceli olarak düşük yatırım maliyeti, basit işletme, geniş pH aralıklarında çalışılabilir.	Toksik atık oluşturur, düşük verimde arsenik giderir, ön oksidasyon gerekebilir.
Oksidasyon	Göreceli olarak işletmesi kolaydır, düşük maliyet, organik ve inorganik kirlilikleri oksitler.	pH kontrolü gereklidir, hava ile oksidasyon genellikle As (V) giderimi sağlar.
Kireçle yumuşatma	Ticari olarak kolay ulaşılabilen bir kimyasaldır.	pH ayarı gereklidir ve toksik çamur oluşturur.
İyon değiştirme	İyi belirlenmiş malzeme ve kapasiteye sahiptir, pH değişiminden etkilenmez.	Yüksek maliyet, işletmesi zor, rejenerasyon sonrası oluşan atık, As (III) giderim verimi düşük, reçine ömrünün sınırlı olması.
Membran Filtrasyon	Yüksek giderim verimi, katı atık oluşturmaz, diğer kirlleticileri de giderebilir.	Yüksek yatırım ve işletim maliyeti, ön şartlandırma gerektirmesi, toksik atık su sorunu.

2.2.1. Koagülasyon

Koagülasyon pozitif yüklü koagülant kullanılarak termodinamik olarak kararlı olmayan negatif yüklü ve suda hızlı çökmeyen askıdaki katı maddelerin (AKM) agrega olup çökmesinin sağlanması işlemidir. AKM ilk olarak kararlı durumdan çıkarlar ve bir araya gelmeye başlarlar daha sonra flokülasyon kısmında bir araya gelip yumak oluşturmaya başlarlar. Kütlesi bu iki basamak sonucunda artan sudaki kirleticiler yer çekimi etkisi ile çökmeye başlar ve su ortamından arıtılmış olur. Çöken partiküller üzerine yer çekimi kuvveti ve sürtünme kuvveti etkilidir (Kitiş vd. 2011). Şekil 2.3’te Koagülasyon işlemi şeması verilmektedir.

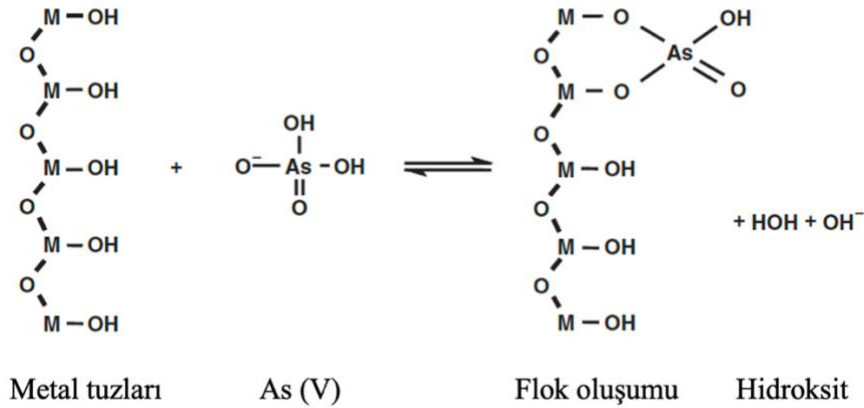


Şekil 2.3. Koagülasyon işlemi şeması (Turner vd. 2009)

Alum ve demir tuzları gibi inorganik koagülantlar en çok kullanılan türlerdir. Yüklü inorganik tuzlar suya eklendiklerinde AKM'leri nötralize ederek, kısa polimer zincirleri oluşturarak flok oluşumunu artırmaktadırlar. İnorganik hidroksit tuzları özellikle kısa polimer zinciri üreten metal tuzlarıdır. İnorganik tuzlar ayrıca kilo başına en ucuz koagülant olma özelliği de taşımaktadır. Ayrıca kolay bulunabilir ve kurallara uygun eklendiğinde yüksek verimde AKM giderimi yapmaktadır. İnorganik koagülantlar organik öncülerin bir kısmını da gidererek klor ile yan ürün oluşumunu da azaltmaktadırlar. Yüksek dozda kullanımları floklar oluşup yer çekimi ile dibe çökerken bakterileri de içine alabilirler (MRWA 2003).

Metal tuzları özellikle doğal organik madde (DOM) giderimi için kullanılmaktadır. Negatif yüklü DOM pozitif metal tuzları ile suda çözülmeyen kompleksleri oluştururlar. Daha sonra bu kompleksler floklar halinde çökerler. Başka bir yöntem ise metal hidroksitlerin DOM adsorbe edip çökmesi ile olmaktadır. Koagülasyon verimi ortamın pH derecesine ve koagülant dozuna bağlı olarak değişmektedir. Yüksek koagülant dozlarında daha çok metal tuzları flok oluşturmak için ortamda bulunmaktadır. DOM için tipik koagülasyon pH değeri 5 ile 6 arasındadır. Genel olarak düşük pH ortamında yük nötralizasyonu daha kolay olduğu için koagülasyon daha kolay olmaktadır. Ayrıca daha fazla metal hidroksit tuzları eklendikçe yüksek dozlarda ortamda H^+ konsantrasyonu artar ve pH azalmaktadır (Edzwald 1993). Alum ve demir tuzlarından oluşan koagülantların düşük alkalinite ve pH ortamında kalsiyum bikarbonat giderim reaksiyonları aşağıda verilmektedir. Şekil 2.4'te As (V) ile metal tuzlarının flok oluşumu verilmektedir.

- $Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 6CO_2$
- $Fe_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3CaSO_4 + 6CO_2$
- $2FeCl_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3CaCl_2 + 6CO_2$



Şekil 2.4. As (V) ile metal tuzlarının flok oluşumu (Lakshmanan vd. 2008)

Polimer koagülantlar daha uzun zincirli, yüksek moleküler ağırlıklara sahip ve organik kimyasallar olup daha sıklıkla kullanılmaya başlanılmıştır. İnorganik koagülant kullanımına yardımcı olarak kullanılabilir. Negatif yüklü polimerler sıklıkla metal koagülantlar ile kullanılmaktadır. Üreticiler birçok farklı türde polimer koagülant üreterek su ortamına uygun özellikte ve miktarda polimerin kullanılmasını sağlayarak etkinliğini artırmaktadır. Polimer koagülantlar inorganik koagülantlara oranla daha geniş pH aralıklarında kullanılmaktadır. Düşük dozlarda uygulanabilir ve alkalinite tüketmez. İnorganik koagülantlara oranla birkaç kat daha pahalı olabilmektedirler (MRWA 2003).

2.2.2. Oksidasyon prosesleri

Oksidasyon prosesleri kimyasal oksidantların (klor ve ozon) su arıtımında kullanılmaya başlanması ile yaygınlaşmıştır. Kimyasal dezenfeksiyon ve kum filtrelerinin kullanılmaya başlanması ile su nedeniyle oluşan hastalıklarda büyük oranda azalma olmuştur. Bu durum kimyasal oksidantların kullanımını yaygınlaştırsa da klor kullanımından kaynakları yan ürünlerin, özellikle trihalometan (THM), mesane kanserine yol açtığına kanıtlanması son yıllarda başka yöntemlerin geliştirilmesine sebep olmuştur (Gunten 2018). Çizelge 2.5’de bazı oksitleyiciler ve bunların avantajları ile dezavantajları verilmektedir.

Oksijensiz ortamda baskın olarak bulunan As (III) türlerinin giderimi As (V) ile kıyaslandığında daha zordur. Bu nedenle As (III) okside edilerek As (V) haline getirilmesi giderim verimini artırmaktadır. Hava ile oksidasyon yavaş işleyen bir prostestir bu nedenle farklı alternatifler kullanılmaktadır. Ozon, aktif karbon, demir ve mangan bileşikler, mikrobiyolojik oksidasyon ve foto-kimyasal oksidasyon bu yöntemlerden bazılarıdır.

Çizelge 2.5. Bazı oksitleyicilerin avantajları ve dezavantajları (Kitiş 2011)

Oksitleyici	Avantaj	Dezavantaj
Klor	Kuvvetli oksidant, beslemesi kolay, dayanıklı bakiye, uzun yıllardır kullanılmaktadır.	Klorlu yan ürünler, tat ve koku problemi, pH değişimlerine karşı hassas olması.
Ozon	Kuvvetli oksidant, yan ürün oluşumu yoktur, koku ve tat problemi yoktur, yan ürünleri biyolojik olarak parçalayabilir, pH etkisi azdır.	Kısa yarı ömür, yerinde üretilmelidir, yoğun enerji tüketir, kompleks oluşumu ve beslemesi vardır, koroziftir.
Klor Dioksit	Kuvvetli oksidant, dayanıklı bakiye, yan ürün oluşumu yoktur, pH etkisi yoktur.	CIO ₃ ve CIO ₂ gibi yan ürün oluşturur, yerinde üretilmelidir, muhtemel hidrokarbon kokusu üretebilir.
Potasyum Permanganat	Beslemesi kolay, yan ürün oluşumu yoktur.	Pembe renkli su, yan ürünler bilinmiyor, çökmeye neden olur.
Oksijen	Kolay besleme, yan ürün yok, sıyırmaya yardımcı, toksik değildir.	Zayıf oksitleyicidir, korozif ve tortu oluşturabilir.

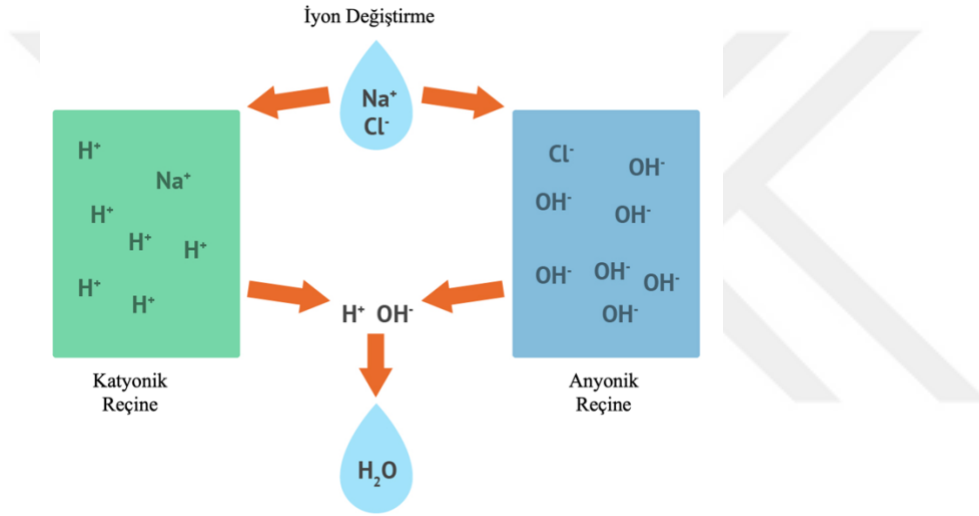
2.2.3. Kireçle yumuşatma

Kireçle yumuşatma, kireç veya soda kullanılarak genellikle sudaki sertliği gidermek için kullanılan bir yöntemdir. Sertlik suda kalsiyum (Ca²⁺) ve magnezyum (Mg²⁺) iyonların varlığında oluşmaktadır. Tipik kireçle yumuşatma prosesi kireç eklendikten sonra hızlı karıştırma, flok oluşumu, sedimantasyon ve filtrasyon gibi aşamalardan oluşur. Ön çöktürme ve havalandırma arsenik bileşiklerini okside etmek için kullanılmaktadır. pH kontrolü kirecin çökmesi için en önemli parametrelerden biridir. Arsenik giderimi için uygun pH aralığı 9 ile 12 arasındadır. pH 10,5 üzerinde magnezyum hidroksit oluşur ve As (V) ile birlikte giderimi sağlanır. Arsenik giderim verimi pH 10,5 üzerinde önemli ölçüde artmaktadır (Arıkan 2016). Aşağıdaki reaksiyonlarda kireç (Ca(OH)₂) ile su yumuşatma sürecindeki tepkimeler verilmektedir.

- $\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca(HCO}_3)_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Mg(HCO}_3)_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{MgCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Mg(OH)}_2$

2.2.4. İyon değiştirme

EPA iyon değiştirme prosesini fiziksel-kimyasal bir süreç olarak tanımlamaktadır. Solüsyon fazı ile katı reçine fazındaki iyonların yerlerini değiştirmesi ile gerçekleşmektedir. Güçlü bağ yapısına sahip iyonlar güçsüz bağ yapısına sahip iyonlarla su ortamında yer değiştirir. Anyon ve katyon reçineler olmak üzere iki tip reçine vardır. Anyon reçineler genellikle klor ve anyonik kirleticiler için kullanılmaktadır. Katyon reçineler sodyum, potasyum ve katyonik kirleticiler için kullanılmaktadır. Karışık reçinelerde her iki kirletici türünün mevcut bulunduğu durumlarda kullanılmaktadır (Anonymous 1 2021). şekil 2.5’de İyon değiştirme reçinesi görünümü verilmektedir.



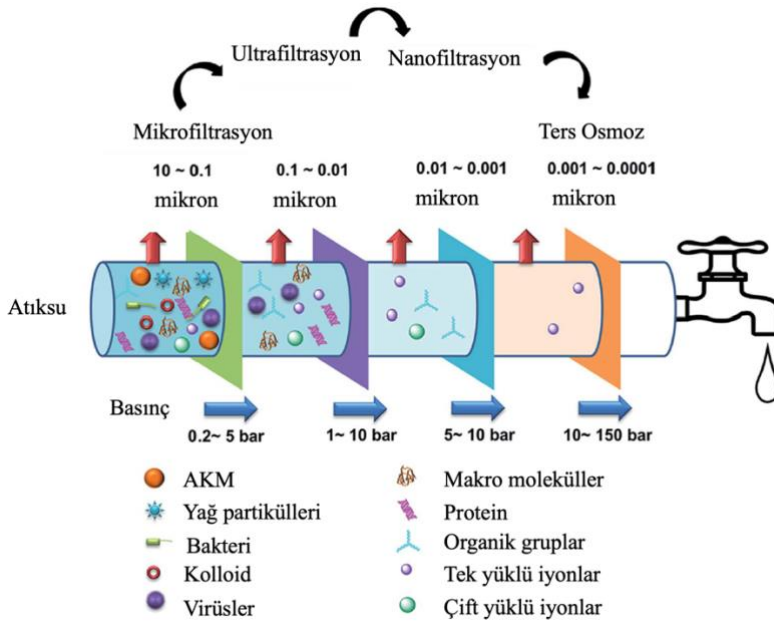
şekil 2.5. İyon değiştirme reçine görünümü (Anonymous 2 2021)

Arsenik arıtımında As (III) su ortamında bulunması durumunda giderim verimini artırmak için As (V) formuna oksitlenmesi gerekmektedir. Genellikle yumuşatma ve nitrat giderimi için kullanılan iyon değiştirme As giderimi için de kullanılmaktadır. Birden fazla kolonlar ile güçlü baz anyonik (SBA) reçineler kullanılarak sürekli ve basınçlı sistemlerde As giderimi gerçekleşmektedir. Uygun pH aralığı ise 6,5 ile 9 arasındadır. Giderim verimi su ortamında bulunan diğer anyonların varlığına bağlıdır. Bu anyonlardan en önemlileri sülfat ve nitrattır. Reçine anyon giderim sırası aşağıda gösterilmektedir (Anonymous 3 2021).

- $SO_4^{2-} > HAsO_4^{2-} > NO_3^-$, $CO_3^{2-} > NO_2^- > Cl^-$

2.2.5. Membran filtrasyon

Membran, iki faz arasında (sıvı, gaz, buhar) ince ve seçici bariyer oluşturan bir tabakadır. Bu tabaka film, katman ya da tabaka şeklinde olabilir. Membran yüzler kısaca bitişik iki faz arasında türlerin transferini yönlendirici bariyer görevi gören ara yüzlerdir (Ulbricht 2006). Şekil 2.6'da basınçlı membran teknolojileri ve giderdikleri kirlilik boyutları verilmektedir. Membranlar katı, sıvı ya da jel formda olabilirler. Moleküler elek olarak görev gören membranlar bir katman ya da birden fazla katman olarak bulunabilirler. Seçici olarak türleri ayırarak elemesi membranlarda istenilen bir özelliktir.



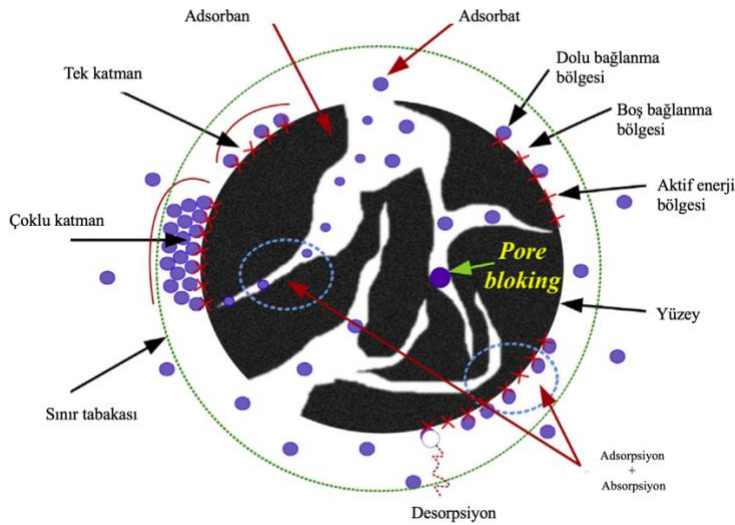
Şekil 2.6. Basınçlı membran teknolojileri (Selatile 2018)

Membranların gözenekli ve gözeneksiz türleri bulunmaktadır. Gözenekli membranlarda, ayırma işlemi birden fazla bileşeni olan karışımı membrandan geçirerek elde edilir. Geçen kısım akı (permeate) ayrılan kısım ise konsantre atık (retentate) olarak ifade edilir. Membranlar gözenek boyutuna göre ise dört gruba ayrılır: mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO). NF membranlar RO membranlar kadar sıkı ve az geçirgen membran değildirler. Molekül ağırlığı ayırma sınırı (MWCO) NF membranlar için 200 ile 1000 dalton arasındadır. Çift yüklü katyonları elemek için yapılmışlardır. Genellikle yumuşatıcı membranlar olarak bilinirler ve dezenfeksiyon yan ürünlerinin çoğunu da arıtabilirler. RO membranlar kadar geçirimsiz olmadıklarından dolayı 5 ile 9 bar arasında göreceli olarak düşük basınçta çalışabilirler. Bu durumda NF membranların RO yerine kullanımı işletim ve yatırım maliyetini düşürmektedir. UF membranlar ve MF membranlar genellikle partikül ve patojen giderimi yapmak için kullanılmaktadır. UF membranların MWCO değeri 1000 ile 500,000 dalton arasında değişmektedir. MWCO değeri 1000 dalton olan UF membranlar büyük ölçüde dezenfeksiyon yan ürünlerini giderebilmektedirler. MF membranlar UF membranlara göre

ortalama on kat daha geniş gözeneklere sahiptirler. MF membranlar mikrometre düzeyindeki kirleticileri gidermek için tasarlanmıştır. 0,05 ile 5 mikrometre arasında gözenek yapısı bulunmaktadır. UF membranlar virüsleri arıtabilirken MF membranların gözeneklerinden virüsler geçebilmektedir (Saleh ve Gupta 2016).

2.2.6. Adsorpsiyon

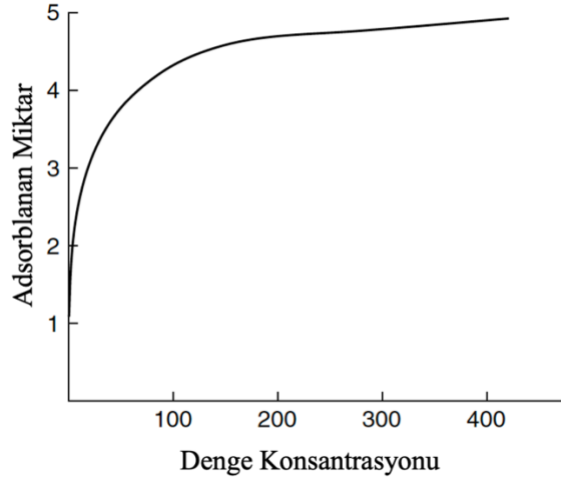
Adsorpsiyon katı yüzeylerde bulunan dengesiz moleküler kuvvetler ile doymamış bölgelerden kaynaklanan mekanizmadır. Bu tarz katı yüzeyler sıvı ya da gaz ile temas haline geldiğinde adsorpsiyon süreci başlar. Adsorpsiyon sürecinde dipol moment, kutuplaşma güçleri ve itici güçler gibi fiziksel güçlerin yanı sıra elektronların valans boşluklarında yeniden dağıtılması ile oluşan kimyasal güçler vardır. Bu güçlerin yanı sıra fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak iki tür adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorpsiyon adsorbat yüzeye zayıf Van der Waals güçleri ile bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyon adsorbat ile katı yüzey arasında elektron değişimi ya da paylaşımı vardır ve kimyasal reaksiyon ile sonuçlanır. Adsorpsiyon prosesleri düşük maliyetli ve basit işletme süreci olan operasyonlardır. Yan ürün ve tehlikeli katı atık oluşturmaz. EPA tarafından adsorpsiyon en iyi uygun teknoloji (BAT) olarak değerlendirilmektedir (Albadarin vd. 2017). Şekil 2.7’de Adsorpsiyon prosesindeki temel kavramlar verilmektedir.



Şekil 2.7. Adsorpsiyon prosesindeki temel kavramlar (Tran vd. 2017)

Katı yüzeylerdeki doymamış bölgeler ve dengesiz moleküler kuvvetler irtibata geçtiği sıvı ve gaz moleküllerini yüzeyde tutması olayına adsorpsiyon denir. Güçlerin dengesi gaz veya sıvının yüzeyde adsorbe olması ile kısmi olarak dengelenir. Yüzeye tutunan moleküle adsorbat ve yüzeyin kendisine ise adsorban denmektedir. Sıvı veya gazın adsorpsiyon prosesleri rastgele proseslerdir. Bu nedenle sistemdeki serbest enerjinin azalması ile gerçekleşmektedir. Gaz molekülleri adsorbe oldukları zaman serbest oldukları

halden daha az özgürlük derecesine sahiptirler. Bu adsorpsiyon sırasında entropi'nin azalmasına sebep olmaktadır (Bansal ve Goyal 2005).



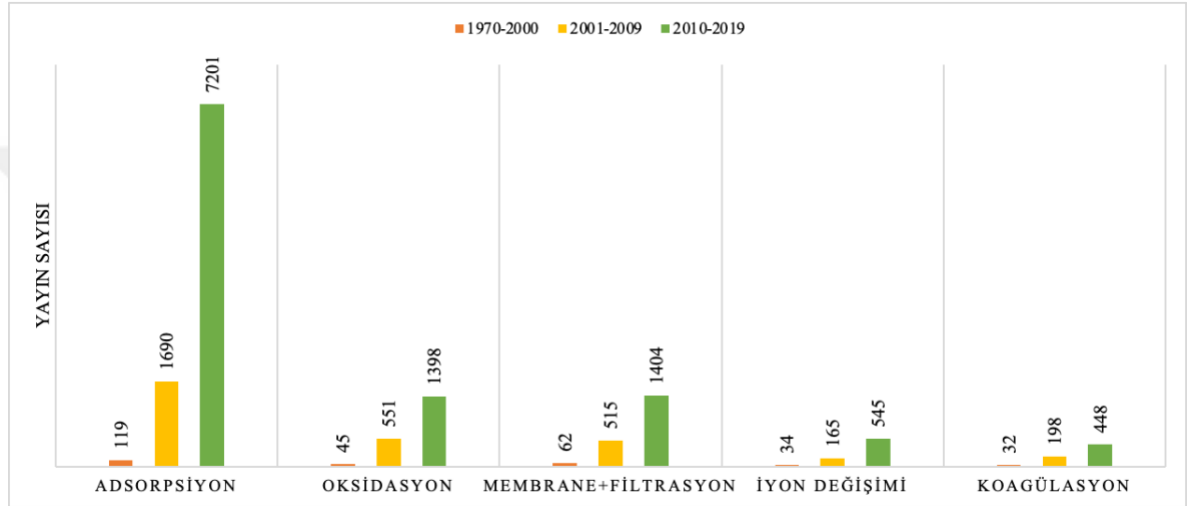
Şekil 2.8. Adsorpsiyon denge konsantrasyonu

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sisteminde denge durumunu en iyi ifade eden yöntem olarak bilinmektedir. Şekil 2.8'de tipik adsorpsiyon denge durumu görülmektedir. İzoterm, adsorbat, adsorban ve adsorpsiyon prosesi hakkında detaylı bilgi vermektedir. Yüzey alanı, gözeneklerin hacmi ve boyut dağılımı, adsorpsiyon sıcaklığı ve gaz veya buhar moleküllerinin göreceli adsorplanma olasılığı hakkında da bilgi vermektedir. Langmuir, Freundlich ve Radushkevich en önemlilerinden bazılarıdır. Langmuir teorik olarak geliştirilen adsorpsiyon izoterm teoremidir (Bansal ve Goyal 2005). Adsorpsiyon sürecince üç basamak bulunmaktadır. Sıvı ortamından adsorban yüzeyine adsorbat kütle transferi, adsorbatın sorpsiyon bölgesine iç difüzyonu ve son olarak sorpsiyon işleminin gerçekleşmesi. Bazı modeller sorpsiyon sürecinin adsorpsiyon prosesinin sınırlayıcı basamağı olduğunu kabul etmektedir. Bu nedenle kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için yardımcı olmaktadır. Bilinen adsorpsiyon modellerinin başında Pseudo I, Pseudo II ve Elovich gelmektedir (Largitte ve Pasquier 2016).

2.3. Nanoteknoloji ve Adsorpsiyon

Nanoteknoloji alanındaki gelişmeler hayatımızdaki birçok alanda kendini göstermektedir. Günlük alanda kullandığımız ürünlerden medikal araç gereçlere kadar birçok farklı alanda nanoteknoloji kullanılmaktadır. Su arıtımı ve özellikle adsorpsiyon prosesinde nano-malzemeler gittikçe artmakta olan kullanım alanına sahiptirler. Nano-malzemeler yüksek yüzey alanına ve aktif bölgelere sahiptir. Farklı türde kirleticiler için farklı şekillerde modifiye edilebilirler ve giderim verimleri çok yüksektir (Santosh vd. 2016). Özellikle arsenik giderim teknolojisinde adsorpsiyon ve nanoteknoloji öne çıkmaktadır. Web of Science veri tabanında tez kapsamında arsenik teknolojilerini daha anlamak için yapılan bibliyometrik çalışmada arsenik giderim teknolojileri incelenmiştir.

1970 ile 2019 arasında yayınlanan 4083 makale Endnote, Bibexcel ve VOSviewer kullanılarak modellenmiştir. Bu çalışma neticesinde Şekil 2.9'da toplam 9010 defa adsorpsiyon kelimesinin tekrar edildiği görülmektedir. Adsorpsiyonu oksidasyon (1994), membran + filtrasyon (1981), iyon değişimi (744) ve koagülasyon (678) takip etmektedir. Özellikle 2010 yılından sonra adsorpsiyon açık ara en çok çalışılan (bahsi geçen) konu olarak görülmektedir. Ayrıca nanopartikül ve nano kelimesi en çok öne çıkan kelimeler arasında yer almaktadır.



Şekil 2.9. Arsenik giderimi bibliyometrik çalışması

2.3.1. Demir-oksit Sentezi

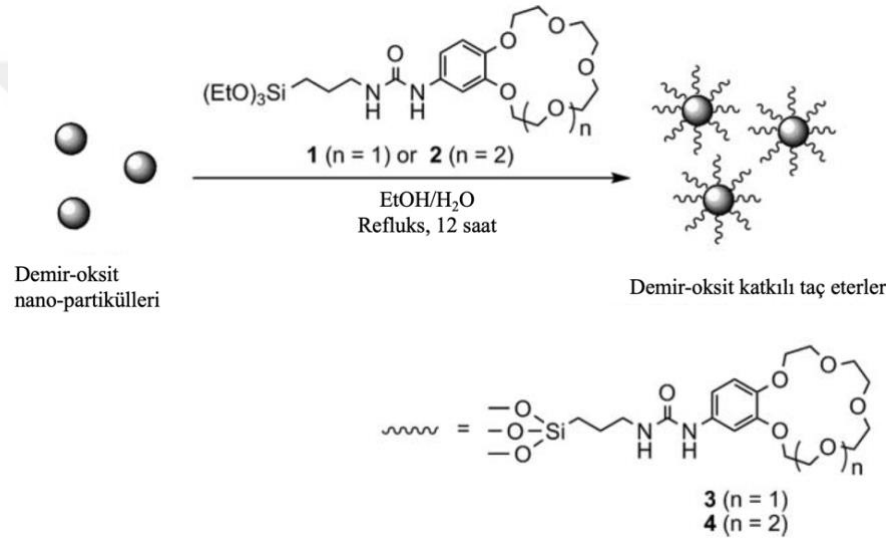
Demir-oksit sentezi için birçok yöntem kullanılmaktadır. Mikro-emülsiyon, sol-jel yöntemi, sono-kimyasal reaksiyonlar ve hidro-termal yöntemler bunlardan bazılarıdır. Bununla birlikte en çok kullanılan yöntem demir tuzlarının kimyasal birlikte çöktürme işlemidir. Birlikte çöktürme işlemi en basit ve en verimli kimyasal manyetik parçacık sentezleme yöntemidir. Stokiyometrik olarak su ortamına eklenen demir tuzları kimyasal reaksiyon sonucunda demir-oksit moleküllerini oluşturmaktadır (Laurent vd 2008).



Reaksiyon termodinamiğine göre çöktürme işlemi pH 8 ile 14 arasında ve stokiyometrik oranında 2:1 ($\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$) olması gerekmektedir. Fe_3O_4 stabil olmadığından dolayı ortamından oksitleyici gazlardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Yukarıdaki reaksiyonlarda Fe_3O_4 oluşumu ve elektron transferi ile Fe_2O_3 molekülüne dönüşümü görülmektedir.

2.3.2. Taç Eterler

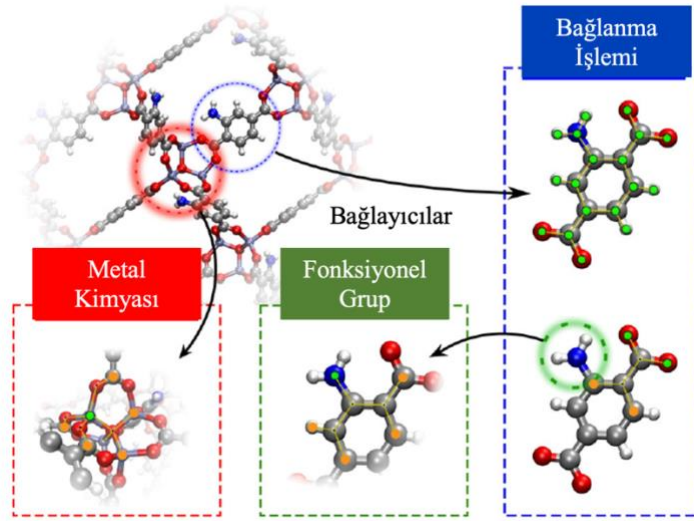
Taç eterler (TE) halkalı polieter yapısına sahiptirler ve makro yapıli halkalı bileşik olarak sınıflandırılırlar. Son yıllarda özellikle iyon transferleri için kullanılan taç eterlerin ortalarındaki negatif yüklü boşluk istenilen iyon boyutuna göre ayarlanabilmektedir. K^+ için 18-taç-6 ve Na^+ için 15-taç-5 en uygun TE'dir. Şekil 2.10'da DO yapısına bağlanmış TE yapısı görülmektedir. TE ortadaki boşluk yapısının negatif yüklü olmasından dolayı yüksek katyon bağlama özelliğine sahiptir. Organik sentez alanında da TE yapısı faz transfer katalizörü olarak kullanılmaktadır (Kawamura ve Sato 2007).



Şekil 2.10. Demir-oksit tabanlı taç eterler (Kawamura ve Sato 2007)

2.3.3. Metal-organik çerçeveler (MOF)

Metal-organik çerçeveler (MOF) sıvı-katı ayrımı için uygun, eşit dağılmış gözenekli yapılara sahiptirler. Oldukça yüksek gözenek (~ %90) yapısına sahip MOF, 6000 m²/g iç yüzey alanlarına sahip olabilmektedir. Organik ve inorganik bileşiklerle de yeni özellikler kazandırılabilen MOF temiz enerji, enerji depolama ve ayırma işlemlerinde yüksek talep görmektedir. Yüksek yüzey alanının yanı sıra en önemli özellikleri gözenek yapılarının ve iç yüzey alanlarının kolayca optimize edilmesi. İhtiyaca göre farklı organik veya inorganik bağlayıcılar ile MOF yapısının temel özellikleri modifiye edilebilir. Şekil 2.11'de MOF yapısı, fonksiyonel gruplar ve bağlanma işlemi görülmektedir.



Şekil 2.11. MOF yapısı (Zhou vd. 2012)

2.3.4. Doğal malzemelerin modifikasyonu

Zeolitler aktif olarak kullanılan adsorban sınıfında yer almaktadır. Zeolitler doğal olarak bulunabildiği gibi sentetik olarak da üretilmektedir. Doğal zeolit'in kullanımı yapay zeolitler kadar yaygın değildir. Çünkü yapay zeolitler istenilen yapılarda üretilmekte ve modifiye edilebilmektedir. Buna karşın doğal zeolitler bulunması kolay, ucuz, kolay uygulanabilir ve modifiye edilerek geliştirilebilir malzemelerdir. Yapay zeolitler A, X, Y ve ZSM gibi farklı türlere sahiptir. Dış yüzey alanları 1-20 m²/g, ortalama mikropor çapları ise 0,5 nanometredir (nm) (Do 1998).

2.4. Design Expert

Design Expert birden çok faktörün bulunduğu deneylerde setlerin tasarlanmasında ve yorumlanmasına yardımcı olan bir yazılımdır. Adsorpsiyon deneylerinde sıcaklık, süre, konsantrasyon ve pH gibi parametrelerin belirlenmesinde ve bu parametrelerdeki değişikliklerin sisteme etkisinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Analiz deneylerinde farklı parametreler yani kontrol değişkenleri bulunmaktadır. Bu kontrol değişkenleri için farklı modeller kullanılmaktadır (Anonymous 4 2021). Bu modeller:

- Lineer Model $Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + \varepsilon$
- Faktöriyel Model $Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_{12}X_1X_2 + \varepsilon$
- Kuadratik Model $Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_{12}X_1X_2 + B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 + \varepsilon$

Kuadratik modelden biri Cevap Yüzey Yöntemidir (CYY). Bu yöntem en yaygın olarak kullanılan kuadratik modeldir. CYY regresyon analiz yardımı ile elde edilir. Bir parametrenin (değişken) etkileri ya da diğer parametrelerle etkileşiminin cevap değişken değerlerindeki etkisine regresyon katsayıları ile belirlenir. CYY ile en az iki değişken

kullanılarak birbirleri üzerinde etkileri belirlenerek optimum değerler elde edilebilir. Örneğin zaman, sıcaklık ve pH değerlerinde olduğu gibi bu üç değişkenin birbirleri üzerindeki etkisi belirlenerek As (V) gideriminde en ideal zaman, sıcaklık ve pH değerleri belirlenebilir. Elde edilen veriler kullanılarak üç boyutlu grafikler ve kontur haritası elde edilir. Deney kombinasyonları kullanılarak deney sırasında elde edilmeyen veriler ve bunların kombinasyonları hakkında da model tahmin yapabilmektedir (Turan ve Altundoğan 2011).

CYY modelinde lineer olmayan alt tarama modellerinden biri de Box-Behnken Tasarım (BBT) modelidir. BBT öncelikli amacı proses parametrelerini optimize ederek girdi çıktı ilişkisini göz önünde bulundurarak değişkenlere cevap vermektedir. BBT deney için gerekli olan parametre ve değişkenleri içeren farklı kombinasyonlarda matris oluşturmaktadır. Bu tasarım kuadratik model olan CYY modelini cevap değerlerinin tahmini konusunda geliştirmektedir (Aliemeke ve Oladeinde 2020).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Bu tez çalışmasının amacı su ortamından, As (V) iyonunun adsorpsiyon yöntemi ile nano-malzemeler ve modifiye doğal malzemeler kullanılarak uzaklaştırılmasını sağlamaktır. Bu amaçla demir-oksit (DO), taç eterle (TE) modifiye edilmiş demir-oksit (DO-TE), 0,1 mm zeolit (ZEO), FeCl_3 ile işlem görmüş 0,1 mm zeolit (ZEO-Fe), 1,6-3 mm zeolit (TZEO), Fe_3O_4 ile kaplanmış 1,6-3 mm zeolit (TZEO-DO) ve metal-organik çerçeve (MOF) sentezlenerek elde edilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan malzemeler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tez çalışmasında kullanılan malzemeler

Malzemeler	Boyutu	Özelligi	Kısaltmalar
Demir-oksit	Nano-malzeme	Refluks yöntemi ile sentezlendi	DO
Demir-oksit Taç eter	Nano-malzeme	Refluks yöntemi ile sentezlendi ve taç eter ile modifiye edildi	DO-TE
Metal-organik çerçeve	Nano-malzeme	Hidro-termal yöntem ile sentezlendi	MOF
Zeolit	0,1 mm	Toz numune	ZEO
Zeolit	0,1 mm	FeCl_3 ile işlem görmüş toz numune	ZEO-Fe
Zeolit	1,6-3 mm	Çakıl numune	TZEO
Zeolit	1,6-3 mm	Fe_3O_4 ile kaplanmış çakıl numune	TZEO-DO

Ayrıca tez kapsamında ön çalışma olarak alternatif doğal malzemeler denenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda zeolitın daha verimli olduğu için tez çalışmalarına doğal malzeme olarak zeolit ile devam edilmiştir. Tez çalışmasında alternatif olarak kullanılan malzemeler:

- Tüf 5-15 mm
- Pomza 1-4 mm
- Perlit 0,3 mm
- Vermikülit 1-3 mm

DO sentezinde $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (abcr) ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Isolab) tuzları ile NH_4OH (Merck) solüsyonu kullanılmıştır. Manyetik partikül olan DO’ların yüzeylerinin TE için hazır hale getirilmesinde Poly-(ethylene glycol) dimethyl ether-2000 (PEG) (Sigma), polyethylenimine-branched (PEİ) (Sigma), tetraethyl orthosilicate (TEOS) (abcr), sitrik asit (Merck), N-hydroxy-succinimide (Sigma), N-Heterocyclic Carbene (NHC) (Sigma), N, N'-dicyclohexyl-carbodiimide (DCC) (Sigma), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Merck) kullanılmıştır. TE olarak 4-aminobenzo-18-taç-6 (Sigma) ve 4-aminobenzo-15-taç-5 (Sigma) kullanılmıştır. MOF sentezi için H_4btcc (Sigma), 4-4-bipyridyl (Acros), N-N-dimethyl-formamide (DMF) (Merck), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (Alfa Aesar) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan diğer malzemeler ise; ultra safsu, saf etanol (Isolab), kloroform (Sigma), HNO_3 (Merck), NaOH (Isolab),

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma), PTFE 0.45 μm filtre (Isolab) ve zeolit Rota Madencilik tarafından temin edilmiştir. Kullanılan cihazlar ve amaçları Çizelge 3.2’de verilmiştir. Markası verilen cihazlar Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği ile Malzeme Bilimi ve Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan cihazlardır. Diğer analizler ise hizmet alımı ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) ve Maden Tetkik ve Arama (MTA) Genel Müdürlüğü tarafından yapılmıştır.

Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar

Cihazın Adı	Markası	Kullanım Amacı
Manyetik karıştırıcı	IKA	Çözeltilerin homojen olarak karıştırılmasını için kullanılmıştır.
Santrifüj cihazı	Hermle Z 236 X	Sentezlenen nano-malzemelerin çözeltiden ayrılmasını için kullanılmıştır.
Hassas terazi	Precisa XB	Tartım işlemini için kullanılmıştır.
Ultrasonik banyo	Elma Transsonic	Sentezlenen malzemelerin dağılmasını için kullanılmıştır.
Etüv	Binder	Sentezlenen malzemelerin kurutulması için kullanılmıştır
Vakum etüvü	Binder VD 23	Sentezlenen malzemelerin vakum ortamında kurutulması için kullanılmıştır.
Vorteks	Heidolph	Malzemelerin çözelti ortamında homojen olarak dağıtılması için kullanılmıştır.
Hidro-termal reaktör	Berghof	Hidrotermal sentez yöntemi ile nano-malzeme sentezi için kullanılmıştır.
Refluks sistem	Isolab	Refluks sentez yöntemi ile nano-malzeme sentezi için kullanılmıştır.
FT-IR	Perkin Elmer	Malzemelerin bağ yapılarını incelemek için kullanılmıştır.
TGA	Perkin Elmer	Malzemelerin termal davranışlarını belirlemek için kullanılmıştır.
BET	Micromeritics	Malzemelerin yüzey alanları hakkında bilgi edinmek için kullanılmıştır.
SEM	ODTÜ-MTA Hizmet Alımı	Sentezlenen nano-malzemelerin yüzey morfolojisini irdelemek için kullanılmıştır.
XRD	ODTÜ Hizmet Alımı	Malzemelerin kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için kullanılmıştır
ICP-MS	ODTÜ-MTA Hizmet Alımı	Arsenik konsantrasyonunu belirlemek için kullanılmıştır.
PPMS	ODTÜ Hizmet Alımı	Nano-partiküllerin manyetik özelliklerini incelemek için kullanılmıştır.
XRF	MTA Hizmet Alımı	Malzemelerin elemental kompozisyonunu belirlemek için kullanılmıştır.

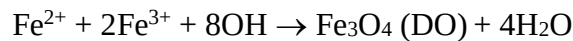
3.2. Demir-oksit Sentezi

Başlangıç maddesi olarak FeCl_2 ve FeCl_3 tuzları kullanılmıştır. Bazik ortamda, inert atmosferde, 70°C 'de birlikte çöktürme (Şekil 3.1) yöntemiyle sentezlenen DO, nötr oluncaya kadar yıkandıktan sonra vakum etüvde 60°C 'de kurutulmuştur. Birlikte çöktürme (refluks) ile 100 nm boyutun altında daha fazla miktarda DO sentezlendiği için hidro-termal yöntemle göre tercih edilmiştir. Literatürde DO refluks ile sentezi hakkında birçok araştırma bulunmaktadır (Kim vd. 2001; Huber 2005; Li vd. 2006; Wu vd. 2008; Laurent vd. 2008; Teja ve Koh 2009; Carvalho vd. 2013; Su 2017). Refluks yönteminde çözgen ortamında malzemeler ısıtılabilir, karıştırılabilir ve durağan (inert) ortamda çalışılabilir bir sistemdir. Ayrıca su soğutmalı olduğundan çözgen madde kaybı da olmamaktadır.



Şekil 3.1. Geri soğutmalı refluks sistemi

Sentezlenen DO nano-partiküllerinin yüksek manyetik davranış sergilediği görülmektedir. DO nano-partiküllerin manyetik özelliği parçacık boyutu azaldıkça artmaktadır. Parçacık boyutunu azaltmak için önerilen yollardan biri ortam pH'nı artırmaktır (Lu vd. 2006). Manyetizmanın yüksek olması ise partiküllerin su ortamından mıknatıs ile uzaklaştırılmasını kolaylaştıracağı için istenen bir durumdur. Aşağıda DO (Fe_3O_4) oluşum reaksiyonu verilmiştir:



Doktora tez kapsamında sentezlenen farklı numuneler Çizelge 3.3 'te görülmektedir. DO ile TE ara yüzü için PEG, PEİ, SiO_2 ve sitrik asit (SA) olmak üzere 4 farklı sistem denenmiştir. Yapılan çalışmalar da bu ara yüzler arasından DO-SA ara yüzünün TE ile

istenilen yapıyı oluşturması için ideal olduğu görülmüştür. Detaylar bulgular ve tartışma kısmında verilmiştir.

Çizelge 3.3. DO ile TE arasında oluşturulan farklı ara yüzler ve taç eter yapısı

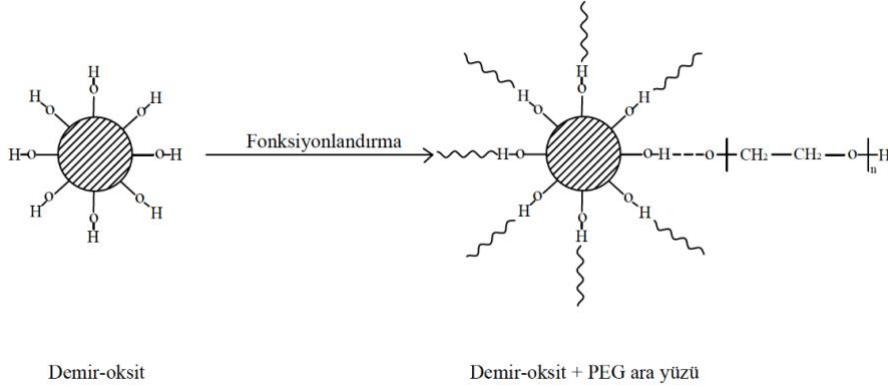
Numune	Malzeme	Açıklama
I	DO	Refluks yöntemi ile sentezlendi
II	PEG kaplı DO	PEGilasyon yöntemi ile sentezlendi
III	SiO ₂ kaplı DO	Stöber yöntemi ile sentezlendi
IV	PEİ kaplı DO	Refluks yöntemi ile sentezlendi
V	Sitrik Asit kaplı DO	Refluks yöntemi ile sentezlendi
VI	DO+SA+TE	Demiroksit + Sitrik Asit + Taç Eter
VII	DO+SA+TE+Fe (III)	Demiroksit + Sitrik Asit + Taç Eter + Fe (III) iyonu

3.2.1. PEG ara yüzü

Sentezlenen DO nano-partikül yüzeyinin TE ile modifiye edilebilmesi için fonksiyonlandırılması gerekmektedir. Bu amaçla, DO'ların üretim sırasında veya sonrasında çekirdek olarak kullanılıp etrafında PEG, PEİ, SiO₂ ve SA ile kabuk yapısını oluşturmak için çalışmalar yapılmıştır. Şekil 3.2'de DO ve DO – PEG yapısı görülmektedir (Bagheri ve Julkapli 2016). Farklı oranlar ve metotlar denenerek kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ortamın pH'nı bazik hale getirmeden önce ve sonra, 1:1 ve 1:8 ağırlıkça oranlarla, sentez işlemi öncesi ve sonrası olmak üzere PEG eklemesi yapılarak denemeler yapılmıştır. Farklı kaplama prosedürleri uygulanarak, pegilasyon metodu (Prabhu vd. 2015) ile istenen kaplama oranına ulaşmak için denemeler gerçekleştirilmiştir. Bütün çalışmalar inert atmosferde ve saf su içerisinde gerçekleştirilmiştir:

- I. Deneme; FeCl₃ ve FeCl₂ tuzları çözündürülerek ortam bazik hale getirildikten sonra PEG eklendi. Elde edilen ürün etanol ile yıkandı ve daha sonra vakum etüvünde kurutuldu.
- II. Deneme; FeCl₃ ve FeCl₂ tuzları ile PEG aynı anda çözündürüldü. Daha sonra ortam bazik hale getirildi. Elde edilen ürün etanol ile yıkandı ve daha sonra vakum etüvünde kurutuldu.
- III. Deneme; FeCl₃ ve FeCl₂ tuzları ile PEG aynı anda çözündürüldü. Daha sonra ortam bazik hale getirildi ve 70°C'de 1 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün etanol ile yıkandı ve daha sonra vakum etüvde kurutuldu.
- IV. Deneme; FeCl₃ ve FeCl₂ tuzları ile PEG aynı anda çözündürüldü. Daha sonra ortam bazik hale getirildi ve 70°C'de 3 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün etanol ile yıkandı ve daha sonra vakum etüvde kurutuldu.

- IV. Deneme; FeCl_3 ve FeCl_2 tuzları yerine sentezlenen DO ile PEG aynı anda çözdürüldü. Yüksek hızda 12 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün etanol ile yıkandı ve daha sonra vakum etüvde kurutuldu.

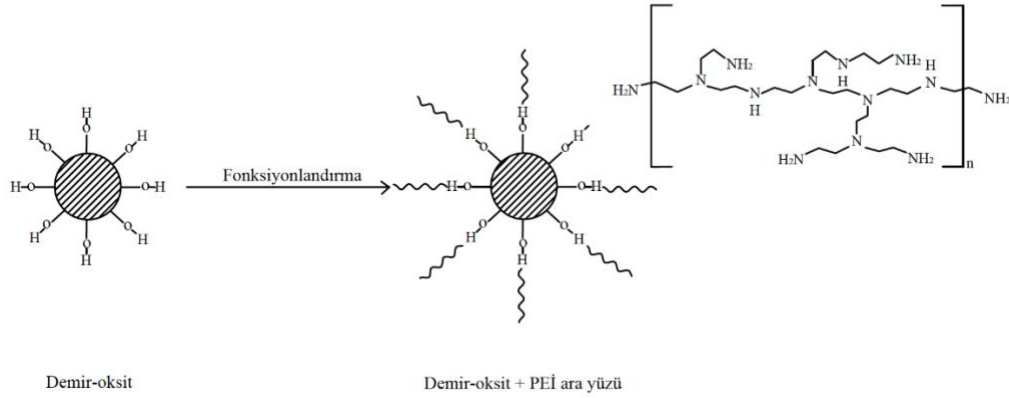


Şekil 3.2. DO-PEG ara yüzü

3.2.2. PEİ ara yüzü

Sentezlenen DO nano-partiküllerin yüzeyinin TE ile modifikasyonunda ara yüz oluşturmak üzere PEİ ile çalışmalar yapılmıştır. Literatürde DO-PEİ ile kaplanma oranları bulunmaktadır, tez kapsamında Cai vd. (2013) tarafından tercih edilmiş olan metot modifiye edilerek kullanılmıştır. Artan kaplama oranı ile pozitif yüklü yüzey oranı artırılarak daha fazla As (V) anyonlarının tutulması hedeflenmektedir (Şekil 3.3). Başlangıç maddesi olarak FeCl_2 ve FeCl_3 tuzları kullanılmıştır. Bazik ortamda, inert atmosferde, 70°C 'de birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen DO içerisine sentez sırasında PEİ eklenmiştir. Daha sonra nötr oluncaya kadar yıkandıktan sonra vakum etüvünde 60°C 'de kurutularak elde edilmiştir.

- I. Deneme; FeCl_3 ve FeCl_2 tuzları ile PEİ (kütlece %5) aynı anda çözdürüldü. Daha sonra ortam bazik hale getirildi ve 70°C 'de 3 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün etanol ile yıkandı ve daha sonra vakum etüvde kurutuldu.
- II. Deneme; FeCl_3 ve FeCl_2 tuzları ile PEİ (kütlece %10) aynı anda çözdürüldü. Daha sonra ortam bazik hale getirildi ve 70°C 'de 3 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün etanol ile yıkandı ve daha sonra vakum etüvde kurutuldu.
- III. Deneme; FeCl_3 ve FeCl_2 tuzları ile PEİ (kütlece %20) aynı anda çözdürüldü. Daha sonra ortam bazik hale getirildi ve 70°C 'de 3 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün etanol ile yıkandı ve daha sonra vakum etüvde kurutuldu.
- IV. Deneme; FeCl_3 ve FeCl_2 tuzları ile PEİ (kütlece %30) aynı anda çözdürüldü. Daha sonra ortam bazik hale getirildi ve 70°C 'de 3 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün etanol ile yıkandı ve daha sonra vakum etüvde kurutuldu.



Şekil 3.3. DO-PEİ ara yüzü

3.2.3. SiO₂ ara yüzü

Sentezlenen DO ile birleştirilmek istenilen TE arasında bağ oluşturması için, TE yapısında bulunan NH₂ fonksiyonel grubu ile, kullanılan ara yüzlerden bir tanesi SiO₂'dir. Modifiye Stöber (Hui vd. 2011) metodu kullanılarak sentezlenen DO-SiO₂ bağlanması FTIR analizi ile kanıtlanmıştır. Bazik ve inert ortamda etanol içerisine sırasıyla TEOS ve amonyak solüsyonu eklendikten sonra DO eklenerek 12 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. Daha sonra nötr oluncaya kadar yıkandıktan sonra vakum etüvünde 60°C'de kurutularak elde edilmiştir.

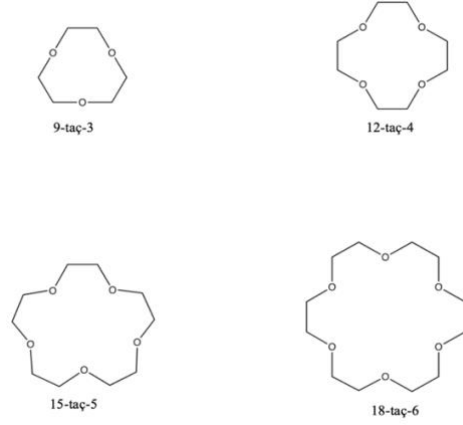
3.2.4. Sitrik asit ara yüzü

Sentezlenen DO nano-partiküllerinin yüzeyinin TE ile modifiye edilebilmesi için fonksiyonlandırılması gerekmektedir. Bu amaçla, DO'ların üretim sırasında çekirdek yapısı kullanılıp etrafında SA ile kaplandı (Cahyana vd. 2017). Bazik ve inert ortamda saf su içerisine sırasıyla FeCl₃ ve FeCl₂ tuzları eklendikten sonra amonyak ve sonra sitrik asit solüsyona eklenmiştir ve 3 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. Daha sonra nötr oluncaya kadar yıkandıktan sonra vakum etüvünde 60°C'de kurutularak elde edilmiştir.

3.2.5. Demir-oksitin taç eterle modifikasyonu

Tez kapsamında DO ile TE arasında kullanılmak üzere dört farklı ara yüz elde edilmiştir; PEG, PEİ, SiO₂ ve SA. Taç eteri DO üzerine bağlamak için en uygun ara yüzün SA olduğu görülmüş ve çalışmalara SA üzerinden devam edilmiştir. DO-SA yapısı oluştuktan sonra inert atmosferde kloroform içerisinde NHC, TE, DCC sırasıyla eklenmiştir ve sonikatörde karışması sağlanmıştır. Daha sonra etanol ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde 60°C'de kurutularak DO-SA-TE yapısı elde edilmiştir. Elde edilen DO-SA-TE yapısı kullanılarak asidik ve inert atmosferde çözözümlenen Fe(NO₃)₃ ile 24 saat karıştırıldıktan sonra DO-SA-TE-Fe(III) yapısı kısaca DO-TE yapısı elde edilmiştir. DO-

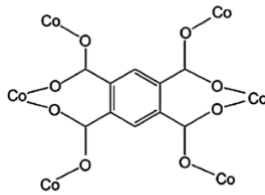
TE nötr oluncaya kadar yıkandıktan sonra vakum etüvünde 60°C’de kurutularak elde edilmiştir. Tez çalışmasında kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir. Şekil 3.4’te farklı boyutlardaki TE yapıları verilmiştir.



Şekil 3.4. Farklı boyutlarda taç eter yapıları

3.3. Metal-Organik Çerçeve (MOF) Sentezi

MOF H₄btec, 4-4-bipyridyl, Co(NO₃)₂ ve DMF kullanılarak, Song vd. (2012) metodu modifiye edilerek sentezlenmiştir. H₄btec (2 mmol), 4-4-bipyridyl (6 mmol), Co(NO₃)₂ (4 mmol) oranları kullanılarak 100 ml DMF içerisinde çözündürülmüştür. Teflon kaplı otoklav içerisinde alınan solüsyon 80°C, 130°C ve 170°C sıcaklıklarda 48 saat bekletilmiştir. Hidro-termal işlemi bittikten sonra DMF ve etanol ile yıkanmış ve 24 saat 60°C vakum etüvde kurutulmuştur. Elde edilen 3 farklı MOF nano-partikülden 130°C sıcaklık ile elde edilen MOF (C₃₆H₃₈Co₂N₆O₁₃) tez çalışmaları için seçilmiştir ve Şekil 3.5’te görülmektedir.



Şekil 3.5. 80°C MOF sentezinde Co-btec yapısı (Song vd. 2012)

3.4. Zeolitin FeCl₃ ile İşlem Görmesi

Zeolitin As (V) adsorpsiyon verimini artırmak için 0,1 mm çapındaki toz halindeki zeolit FeCl₃ ile işleme tabi tutulmuştur. Literatürde FeCl₃, altın (Shao vd. 2017) ve aktif karbon (Xu vd. 2020) gibi malzemelerin yüzey alanını artırmak için kullanılmıştır. Bu çalışmada Başkan (2009) metodu kullanılarak zeolitin yüzey alanının ve As (V) giderim

veriminin artması hedeflenmiştir. Kütlece 2:1 oranla sırasıyla zeolit ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100 ml saf su içerisinde çözdürülmüştür. NaOH kullanılarak çözelti pH 10 noktasına getirilerek 50°C sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Saf su ile santrifüj edildikten sonra 50°C sıcaklıkta 96 saat etüv de bekletildi.

3.5. Zeolit Fe₃O₄ ile Kaplanması

1,6-3 mm çapındaki çakıl zeolitlerin As (V) giderim verimini artırmak için zeolitler DO (Fe_3O_4) ile kaplanmıştır. Zeolitler 0,1 M HNO_3 ile yıkanarak tıkalı gözeneklerin açılması sağlanmış ve daha sonra saf su ile durulanarak etüvde 24 saat 60°C sıcaklıkta kurutulmuştur. 100 ml saf su içerisine FeCl_2 ve FeCl_3 sırasıyla 1:2 mol oranında eklenmiştir. Kurutulan zeolitler çözelti içerisine eklenerek pH 10 olduktan sonra 80°C sıcaklıkta 30 dakika karıştırılmıştır (Mohseni-Bandpi vd. 2016). Zeolitler yıkandıktan sonra etüvde 60°C sıcaklıkta kurumaya bırakılmıştır. Tepkime 1 de DO oluşumu verilmiştir, 2 de ise TZE-DO yapısının oluşumu gösterilmiştir.



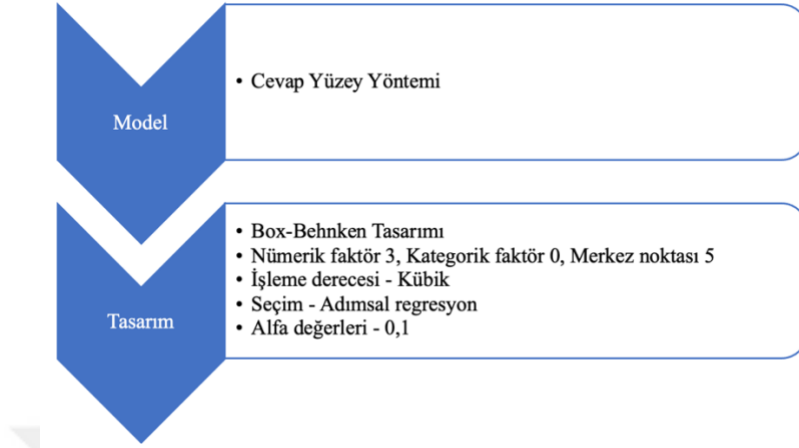
3.6. Kinetik ve İzoterm Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında MOF ve ZEO-Fe malzemelerinin As (V) giderimi kinetik ve izoterm denklemlerine uyumlulukları üzerinden adsorpsiyon mekanizmasını belirleme çalışmaları yapılmıştır. MOF kinetik çalışmaları 50 ml erlen kullanılarak, pH 10, 60 ppb ve 750 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. MOF izoterm çalışmaları aynı hacimde, pH 10, konsantrasyon 20 ve 100 ppb aralığında ve 750 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler 15 mg MOF eklenerek gerçekleştirilmiştir. ZEO-Fe kinetik çalışmaları 50 ml erlen kullanılarak, pH 7, 100 ppb ve 750 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. ZEO-Fe izoterm çalışmaları aynı hacimde, pH 7, konsantrasyon 20 ve 100 ppb aralığında ve 750 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler 0,3 g/L ZEO-Fe ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler tamamlandıktan sonra 0,45 mikron PTFE filtrelerden geçirildikten sonra %2 HNO_3 eklenerek, +4 derece saklanarak analiz için hazır hale getirilmiştir.

3.7. Design Expert ile Adsorpsiyon Deneylerinin Optimizasyonu

Tez çalışması kapsamında As (V) adsorpsiyon deneyleri optimizasyonu için Design Expert (V7, Stat-Ease) yazılımı kullanılmıştır. Cevap yüzey yöntemi (CYY) As (V) giderim verimini etkileyen değişkenleri bulmak için seçilmiştir. BBT ise bağımsız değişkenlerin istatistiksel olarak planlanarak, deney setlerinin oluşturulması için seçilmiştir. Bağımsız değişkenler; pH, konsantrasyon ve süre olarak belirlenmiştir. Değişkenler sırasıyla X_1 , X_2 , X_3 olarak belirlenmiş ve -1, 0, +1 olarak üç farklı katmanlara ayrılmıştır.

$$\text{Box-Behnken : } Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$$



Şekil 3.6. Doktora tez kapsamında kullanılan model verileri

Şekil 3.6’da deney setlerini modellemek ve optimize etmek için kullanılan değerler verilmektedir. CYY seçimi yapıldıktan sonra tasarım modeli olarak Box-Behnken tercih edilmiştir. Modeli çalıştırmak için gerekli değerler aşağıdaki gibi girildikten sonra modelin anlamlı hale getirilmesi için 0,1 alfa değerleri kullanılarak adımsal regresyon yapılmıştır.

3.7.1. Demir-oksit ile taç eterle modifiye demir-oksit’in As-V gideriminin modellenmesi

DO ve DO-TE nano-partiküllerinin As (V) giderim verimini incelemek ve en uygun giderim koşullarını belirlemek için Design Expert yazılımı, CYY yöntemi ve BBT literatüre uygun olarak seçilmiştir. Su ortamından adsorpsiyon yöntemi ile giderimi üzerinde etkisi olan pH, konsantrasyon ve süre bağımsız değişken olarak belirlenmiştir. Çizelge 3.4’te bağımsız değişkenler ve seviyeleri verilmiştir.

Çizelge 3.4. CYY bağımsız değişkenler ve seviyeleri (DO, DO-TE)

Bağımsız Değişkenler	Birim	Değişkenler	Değerler		
			Düşük Seviye (-1)	Merkez (0)	Yüksek Seviye (+1)
pH	-	X ₁	4	7	10
Konsantrasyon	ppb	X ₂	20	60	100
Zaman	dakika	X ₃	15	30	45

Çizelge 3.5’te belirtilen deney setleri için 50 ml numune hacimleri ve 0,3 g/L adsorban miktarı kullanılmıştır. Hacim ve adsorban miktarları tüm malzemeler için aynı tutulmuştur. Manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Kontrol numuneleri ile deneyin tekrar edilebilirliği sağlanmıştır. As (V) stok çözeltisi Na₂HAsO₄.7H₂O tuzu kullanılarak hazırlanmıştır. Gerekli seyreltmeler stok çözeltiden

yapılmıştır ve adsorpsiyon deneylerinde bu numuneler kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra PTFE 0,45 µm filtrelerden geçirilerek gerekli pH seviyesine getirildikten sonra 50 ml poli-propilen tüplerde soğutucuda saklanarak ICP-MS analizi için hazır hale getirildi.

Çizelge 3.5. DO ve DO-TE için önerilen deney setleri

Deney No	Bağımsız Değişkenler		
	pH	Konsantrasyon (ppb)	Süre (dk)
1	10	100	30
2	7	20	45
3	7	20	15
4	7	60	30
5	7	60	30
6	10	20	30
7	7	60	30
8	7	60	30
9	4	20	30
10	4	60	15
11	10	60	45
12	4	60	45
13	7	100	15
14	10	60	15
15	7	60	30
16	4	100	30
17	7	100	45

3.7.2. Zeolit-FeCl₃ ile metal-organik çerçevenin As-V giderimi modellenmesi

ZEO, ZEO-Fe ve MOF malzemelerinin As (V) giderim verimini incelemek ve en uygun giderim koşullarını belirlemek için Design Expert yazılımı, CYY yöntemi ve BBT literatüre uygun olarak seçilmiştir. Su ortamından adsorpsiyon yöntemi ile giderimi üzerinde etkisi olan pH, konsantrasyon ve süre bağımsız değişken olarak belirlenmiştir. Çizelge 3.6’da bağımsız değişkenler ve seviyeleri verilmiştir.

Çizelge 3.6. CYY bağımsız değişkenler ve seviyeleri (ZEO, ZEO-Fe, MOF)

Bağımsız Değişkenler	Birim	Değişkenler	Değerler		
			Düşük Seviye (-1)	Merkez (0)	Yüksek Seviye (+1)
pH	-	X ₁	4	7	10
Konsantrasyon	ppb	X ₂	20	60	100
Zaman	dakika	X ₃	15	30	45

Çizelge 3.7’te belirtilen deney setleri için 50 ml numune hacimleri ve 0,3 g/L adsorban miktarı kullanılmıştır. Hacim ve adsorban miktarları tüm malzemeler için aynı tutulmuştur. Manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Kontrol numuneleri ile deneyin tekrar edilebilirliği sağlanmıştır. As (V) stok çözeltisi $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak hazırlanmıştır. Gerekli seyreltmeler stok çözeltiden yapılmıştır ve adsorpsiyon deneylerinde bu numuneler kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra PTFE 0,45 μm filtrelerden geçirilerek gerekli pH seviyesine getirildikten sonra 50 ml poli-propilen tüplerde soğutucuda saklanarak ICP-MS analizi için hazır hale getirildi.

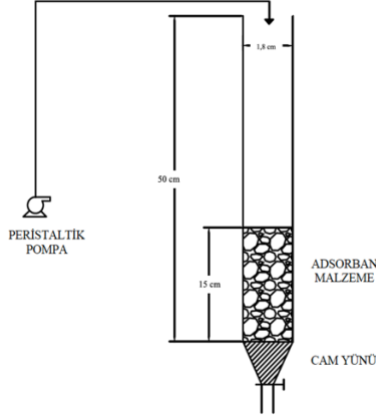
Çizelge 3.7. ZEO, ZEO-Fe ve MOF için önerilen deney setleri

Deney No	Bağımsız Değişkenler		
	pH	Konsantrasyon (ppb)	Süre (dk)
1	10	100	30
2	7	20	45
3	7	20	15
4	7	60	30
5	7	60	30
6	10	20	30
7	7	60	30
8	7	60	30
9	4	20	30
10	4	60	15
11	10	60	45
12	4	60	45
13	7	100	15
14	10	60	15
15	7	60	30
16	4	100	30
17	7	100	45

3.8. Kolon Çalışmaları

Tez kapsamında kolon çalışmasında 50 cm boyunda ve 1,8 cm çapında cam büret kullanılmıştır. Şekil 3.7’de yukarıdan aşağı akışlı sabit yataklı cam kolonun şematik gösterimi verilmektedir. Yaklaşık 40 gr. TZEO ve TZEO-DO ayrı ayrı kolonlara yerleştirilmiştir. Malzemelerin çapı 1,6-3 mm arasındadır ve yatak yüksekliği 15 cm’dir. Yatak hacmi yaklaşık olarak 39 cm^3 olarak hesaplanmıştır. Akış hızı olarak 1,5 ml/dk, 3 ml/dk ve 4,5 ml/dk olarak belirlenmiştir. Yüklenme hızları da sırasıyla 0,1 L/sn.m², 0,2 L/sn.m², 0,3 L/sn.m² hesaplanmıştır. Boş yatak temas süresi (BYTS) ise sırasıyla yaklaşık olarak 25, 13 ve 9 dakika olarak hesaplanmıştır. Kolon parametreleri literatüre uygun aralıklarda seçilmiştir (Başkan ve Hadimlioglu 2021). As (V) solüsyonu kolondan

geçmeden önce aynı akış hızı ile 30 dk boyunca saf su geçirilmiştir. Kolon doygunluğa ulaştıktan sonra 100 ppb konsantrasyon da (pH-7) As (V) içeren su örneği geçirilmiştir.



Şekil 3.7. Kolon şematik gösterimi

Yatak hacmi (YH), boş yatak temas süresi (BYTS) ve kırılma noktası kolonun As (V) giderim performansını değerlendirmek için kullanılmıştır. Adsorpsiyon sonucu doygunluğa ulaşan kolonun yenilenmesi için 0,1 M NaOH kullanılarak malzemenin yenilenmesi sağlanmıştır. Daha sonra 0,1 M HNO₃ kullanılarak adsorban yüzeyinin proton kazanması sağlanmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra PTFE 0.45 µm filtrelerden geçirilerek gerekli pH seviyesine getirildikten sonra 50 ml poli-propilen tüplerde soğutucuda saklanarak ICP-MS analizi için hazır hale getirilmiştir.

3.9. Karakterizasyon Çalışmaları

Doktora tez kapsamında sentezlenen ve modifiye edilen malzemelerin yapılarını detaylı olarak incelemek için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. FT-IR, TGA ve BET analizleri Akdeniz Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir. XRD, XRF, SEM, ICP-MS, PPMS analizleri ise hizmet alımı ile ODTÜ ve MTA tarafından gerçekleştirilmiştir.

3.9.1. X-Işınlari kırınımı (XRD)

Sentezlenen ve modifiye edilen malzemelerin kristal yapısı ve tane boyutu hakkında bilgi almak için XRD analizi kullanılmıştır. Toz halindeki numunelerde yapılan analizlerde elde edilen XRD piklerinin yeri ve yoğunluğu referans değerlerle kıyaslanarak numunenin kristal yapısı hakkında bilgi edinilmiştir.

3.9.2. X-Işını floresans spektrometresi (XRF)

Bir malzemenin elemental kompozisyonunu belirlemek için kullanılır.

3.9.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Yüzey morfolojisi ve partikül boyut dağılımını incelemek için SEM ile analiz yapılmıştır. Bu cihaz ile tez çalışmasında elde edilen malzemelerin yapısını gösteren yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilmiştir.

3.9.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Yüzey morfolojisi ve partikül boyut dağılımını incelemek için TEM ile analiz yapılmıştır. Bu cihaz ile tez çalışmasında elde edilen malzemelerin yapısını gösteren yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilmiştir.

3.9.5. İndüktif eşleştirilmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)

ICP-MS cihazı ile su içerisinde düşük konsantrasyonlardaki As (V) iyonunu tespit etmek için kullanılmıştır. Tez çalışması kapsamında çalışılan en yüksek konsantrasyon 100 ppb seviyesinde olduğu için ICP-MS cihazı tercih edilmiştir. Adsorpsiyon sonrasında elde edilen numuneler düşük pH seviyesinde ve soğutucu da saklanmıştır. Şekil 3.8’de ICP-MS cihazı görülmektedir.



Şekil 3.8. ICP-MS cihazı

3.9.6. Yüzey alanı ölçümü (BET)

BET analizi malzemelerin yüzey alanı, gözenek yapısı ve gözenek boyut dağılımları hakkında bilgi edinmek için yapılmıştır. Analiz için gerekli olan gazsızlaştırma koşulları literatüre uygun olarak seçilmiş ve analizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.9’de BET cihazı görülmektedir.



Şekil 3.9. Yüzey alanı analizi BET cihazı

3.9.7. Moleküler bağların tanımlanması (FT-IR)

Malzemelerin bağ yapıları üzerinden incelemek için FT-IR analizi Şekil 3.10’de görülen cihaz ile gerçekleştirilmiştir. 4000-400 cm^{-1} dalga boyları arasındaki elektromanyetik spektrumdaki kızıl ötesi bölgesi frekansına paralel olarak değişen titreşimler incelenerek malzemelerin yapıları hakkında bilgi edinilmiştir.



Şekil 3.10. FT-IR cihazı

3.9.8. Termogravimetrik özelliklerin tanımlanması (TGA)

Malzemelerin termal özellikleri TGA cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 10 mg numuneler Şekil 3.11’de görülen TGA cihazı ile kademeli olarak ısıtılarak termal

bozulmaları incelenir. Özellikle polimerler ile yapılan kaplamaların miktarı ve ara yüzlerdeki kaplamanın kalınlığı hakkında bize detaylı bilgi verir.



Şekil 3.11. Termal analiz cihazı (TGA)

3.9.9. Manyetik özelliklerin tanımlanması (PPMS)

Malzemelerin manyetik özellikleri fiziksel özellik ölçüm sistemi (PPMS) ile belirlenmiştir. Manyetik özelliği güçlü olan DO için PPMS analizi önemli bir parametredir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Demir-oksit ve Taç Eterle Modifiye Demir-oksit

Doktora tez çalışması ve projesi kapsamında sudan As (V) giderimi yapmak ve daha sonra modifiye edilmek üzere Şekil 4.1’de görülen DO sentezi yapılmıştır. Su ortamından ayrıştırılması kolay olması amaçlanarak yüksek manyetik özelliklere sahip DO sentezlenmiş ve yüzey modifikasyonu ile DO-TE yapısı elde edilmiştir.



Şekil 4.1. Refluks yöntemiyle sentezlenen manyetik demir-oksit (DO)

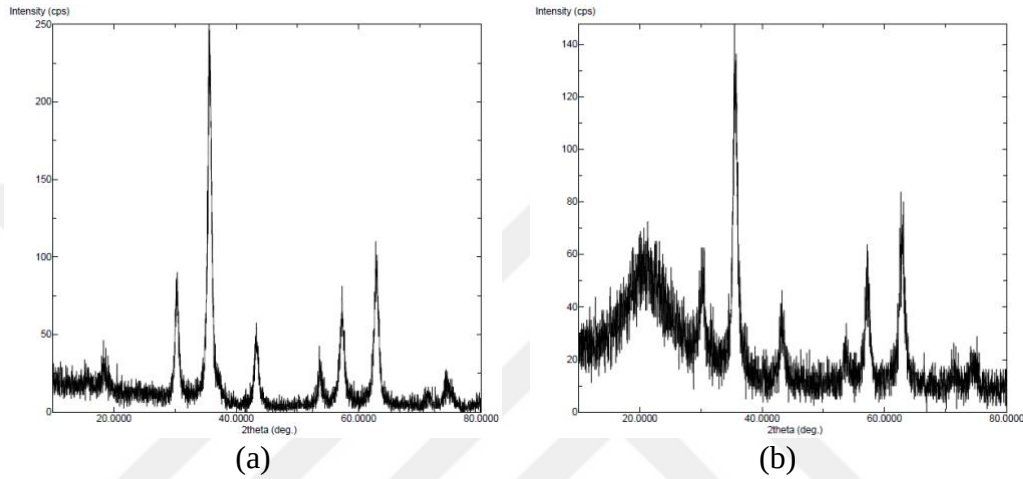
DO-TE (DO+SA+TE+Fe (III)) yapısı DO nano-partikülüne kıyasla daha verimli As (V) giderimi yapması amacıyla tasarlanmıştır. Sentezlenen DO ile TE arasına SA ara yüzü kullanılarak bağ yapısı oluşturulmuş ve daha sonra TE içerisine Fe (III) iyonları eklenerek DO-TE yapısı tamamlanmıştır. 4-aminobenzo-18-taç-6 ve 4-aminobenzo-15-taç-5 DO-TE yapısını oluşturmada önce ön çalışmalarda kullanılmak üzere seçilmiştir.

Fe (III) iyonu yüksek hidrasyon entalpisine ($\Delta_h G$) sahiptir. İyon etrafında bulunan H_2O moleküllerinden ayrışıp TE içerisine girmek için yüksek enerji gerekmektedir. Bu nedenle Fe (III) yarıçapına uygun TE seçimi önemlidir. Ayrıca Fe (III) iyonu TE içerisine yerleştikten sonra da DO-TE nano-malzemesinin tekrar kullanılabilirliği açısından ayrılmaması gerekmektedir. Fe (III) farklı koordinasyonlarda 63 ile 92 pikometre arasında değişen yarıçapa sahiptir. 4-aminobenzo-15-taç-5 yarıçapı 82 ile 92 pikometre arasında, 4-aminobenzo-18-taç-6 çapı 134 ile 143 pikometre arasında değişmektedir. Bu verilere ek olarak ön çalışmalar sonucunda elde edilen verilerle birlikte doktora tez çalışmasında 4-aminobenzo-15-taç-5 DO-TE yapısını sentezlemek için seçilmiştir.

4.1.1. X-Işımları kırınımı (XRD) analizi

Şekil 4.2’de görülen (a) XRD difraktogramından, DO’nin yüksek saflıkta ve iyi kristal yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır (Ali vd. 2013). 2θ : sırasıyla (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0) sinyalleri karakteristik olup manyetit kristal yapısına sahip DO nano-partikülleri elde edildiğini göstermektedir (Shagholani vd. 2015). Sinyal şiddetlerinin düşük

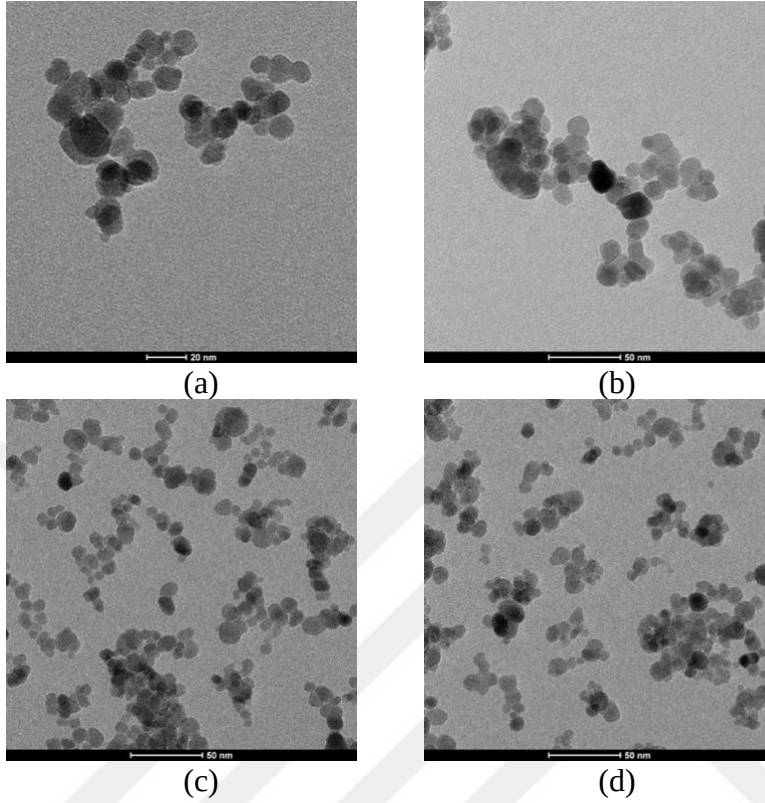
olması kristalit boyutlarının da küçük olduğunu işaret etmektedir. Grafik (b) de verilen organik modifiye partikülün XRD spektrumu saf DO yapısına benzerlik göstermekle birlikte özellikle düşük 2θ değerlerinde polimerize olmuş organik yapılardan kaynaklanan pikler görülmektedir (Bhowmick vd. 2015). Kırınım tepe noktalarının genişlemesi küçük partikül yapısını ve malzemenin yüksek kristal yapıda oluştuğunu göstermektedir (Kim vd. 2001).



Şekil 4.2. (a) DO XRD sonuçları, (b) DO-TE XRD sonuçları

4.1.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi

TEM analizi DO ve DO-TE şekil, boyut, boyut dağılımının belirlenmesi ve kaplamaların varlığının tespiti amacıyla yapılmaktadır. Şekil 4.3’de MNP’nin elektron mikroskobu görüntüsü verilmiştir. DO taneciklerinin küresele yakın şekilde ve 10-20 nm boyutunda olduğu görülmektedir. Küresellik ve küçük boyut DO nano-partikülüne yüksek manyetizasyon özelliği kazandırmaktadır (Laurent vd. 2008). Grafik (c) ve (d) de DO-TE yapısına ait elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Partikül şekil ve boyutlarında bir değişim olmamıştır. Bazı bölgelerde kümelenmiş yapılara da rastlanmaktadır. Bu kümelenme hali düşük enerjili hale geçiş için doğal olarak tercih edilen bir yapılanma halidir (Feng vd. 2012). Doktora tez kapsamında kullanılan DO ve DO-TE nano-partiküller küresel şekilde ve 10-20 nm arasında boyuta sahiptir. Ayrıca, yukarıda da belirtildiği üzere, küresel ve küçük boyutlu DO yapısı daha fazla manyetik özelliğe sahiptir (Sarno vd. 2016). Bu As (V) gideriminde ortamda bulunan nano-malzemenin mıknatıs yardımı ayrılmasını kolaylaştırmıştır.



Şekil 4.3. (a) DO 20 nm TEM görüntüsü, (b) DO 50 nm TEM görüntüsü, (c) DO-TE 20 nm TEM görüntüsü, (d) DO-TE 50 nm TEM görüntüsü

4.1.3. Yüzey alanı ölçümü (BET) analizi

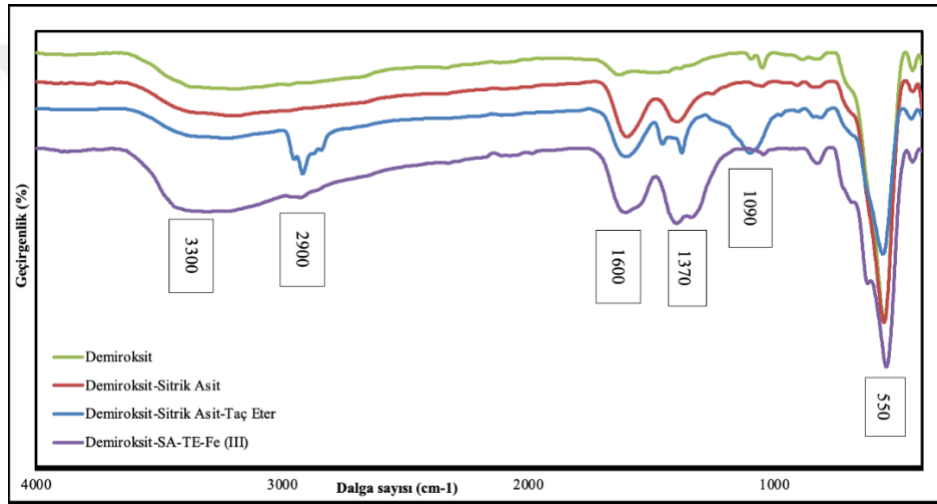
BET analizi kullanılan nano-malzemenin adsorpsiyon özellikleri hakkında önemli bilgi vermektedir. Yüzey alanı, gözenek dağılımı ve ortalama gözenek çapı adsorpsiyon mekanizmasını açıklamaya yardımcı olmaktadır. DO mezoporlu yapıya sahip olmasına rağmen küçük gözenek çapı nedeniyle BET yüzey alanı ölçümünde dış yüzey alanı daha yüksek çıktığı için gözenek dağılımı hesaplanamamıştır. Yüzey alanı literatürde benzer yöntemlerle sentezlenmiş DO nano-partikülleri ile aynı aralıktadır (Srivastava vd. 2011). Buna ek olarak ortalama gözenek çapı ile gözenek hacmi de literatürdeki benzer nano-partiküller ile aynı seviyededir.

Çizelge 4.1. DO yüzey alanı sonuçları

Malzemeler	BET Yüzey Alanı	Dış Yüzey Alanı	Gözenek hacmi	Gözenek Dağılımı (%)		Ortalama gözenek çapı
	m ² /g	m ² /g	cm ³ /g	V _{mikro}	V _{mezo}	nm
Demir-oksit	80,493	89,054	0,019	-	-	0,893

4.1.4. Moleküler bağların tanımlanması (FT-IR) analizi

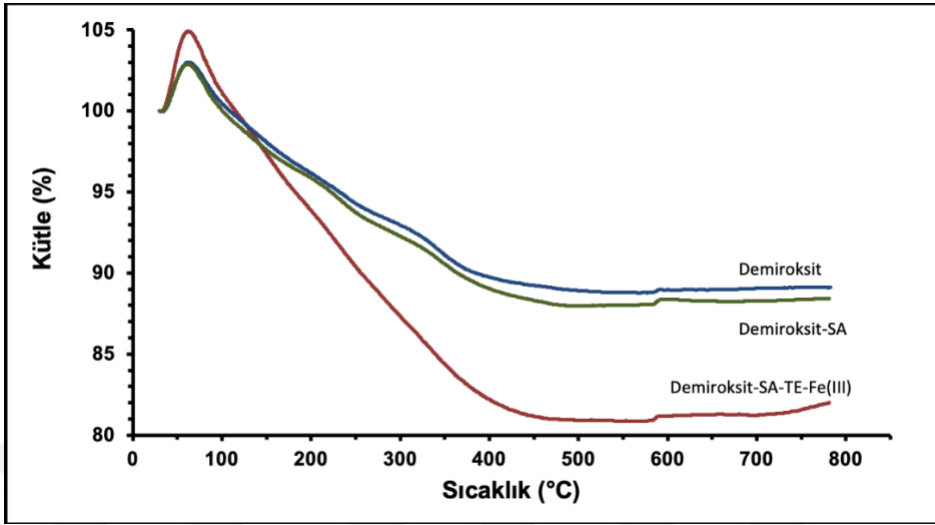
Şekil 4.4’de görülen 1400 cm^{-1} de ki gerilme sitrik asitte bulunan COO^- yapısından 1600 cm^{-1} de ki gerilme sitrik asitte bulunan COOH gruplarına ait $\text{C}=\text{O}$ asimetrik gerilmeden kaynaklanmaktadır (Nigam vd. 2011). 550 cm^{-1} de ki gerilme Fe-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 3300 cm^{-1} bölgesindeki gerilme DO moleküllerine tutunan sudan kaynaklı O-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Quy vd. 2013). 2900 cm^{-1} de ki gerilme TE ile DO-SA nano-partikülündeki sitrik asit yapısında bulunan -C-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Kang vd. 2019). FT-IR sonuçları, DO-TE yapısının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.4. DO ve DO-TE yapısı FT-IR sonuçları

4.1.5. Termogravimetrik özelliklerin tanımlanması (TGA) analizi

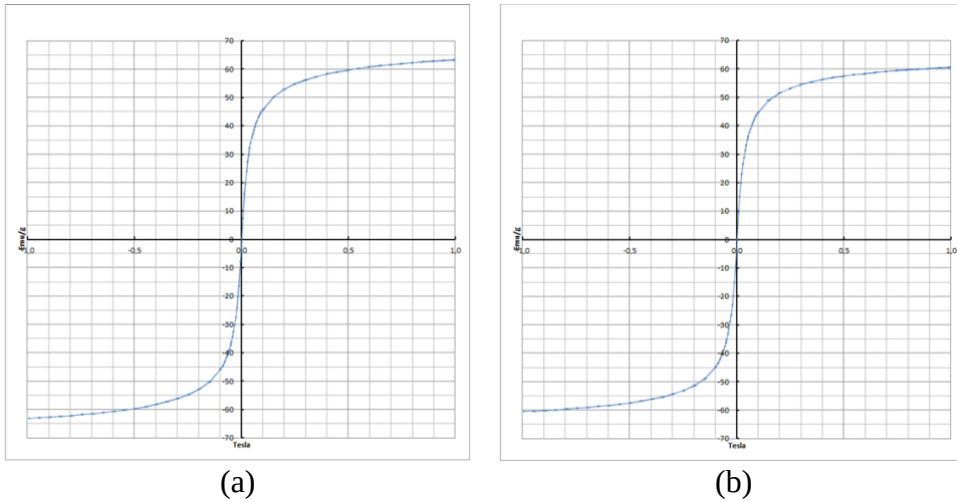
Şekil 4.5’de görülen DO, DO-SA ve DO-TE nano-partiküllerinin termal özellikleri görülmektedir. DO ile DO-TE arasında yaklaşık %8-10 arasında bir kayıp olduğu görülmektedir. Bu kaplama miktarı olup DO yüzeyinde ince bir kaplama olduğunu göstermektedir. İlk 150°C ’ye kadar olan kütle kaybının numunenin içinde bulunan su moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. İlk etapta görülen kütle artışı ise N_2 gazının numune yüzeyine adsorbe olmasından kaynaklanmaktadır. DO ve DO-SA yapısında 400°C ’ye kadar olan kaybın yapı içerisinde bulunabilen kirlilikler olduğu düşünülmektedir. DO-TE yapısı ise TE moleküllerinin eter grubu bulunduran dairesel organik yapılar olduğu için daha fazla kütle kaybına uğramıştır.



Şekil 4.5. DO ve DO-TE yapısı TGA sonuçları

4.1.6. Manyetik özelliklerin tanımlanması (PPMS) analizi

Şekil 4.6’da görülen, DO’ya ait manyetizasyon eğrisi görülmektedir. DO yaklaşık 65 emu/g değerinde olup süperparamanyetikliğe karşılık gelmektedir (Karaağaç ve Koçkar 2016). Oda sıcaklığında yüksek manyetizasyon, DO’in geri kazanımında avantaj sağlayacağı için istenilen bir özelliktir. TEM analizinden de görüldüğü üzere DO taneciklerinin boyutunun 100 nm’den küçük olması, XRD analizinde saf manyetit kristal yapısına sahip olması da bunu desteklemektedir. Grafik (b) de ki eğriden, sitrik asit ile arayüz oluşturulan ve halka ortasında Fe (III) katyonu takılmış olan TE ile modifiye edilen DO’ların manyetizması 60 emu/g olarak görülmektedir. Manyetik partikül yüzeyi organik iki madde ile kaplanmış olmasına rağmen manyetik davranışını, şiddetini düşürmeden korumaktadır.



Şekil 4.6. (a) DO PPMS sonuçları, (b) DO-TE PPMS sonuçları

4.1.7. As-V giderimi ve design expert sonuçları

Doktora tez kapsamında DO ve DO-TE kullanılarak gerçekleştirilen As (V) giderimi Design Expert 7 yazılımı kullanılarak modellenmiştir. CYY As (V) giderim verimini etkileyen değişkenleri bulmak için, BBT yöntemi de bağımsız değişkenlerin istatistiksel olarak planlanarak, deney setlerinin oluşturulması için seçilmiştir. Model hiçbir transformasyon denklemi kullanılmadan kübik olarak oluşturulmuştur. ANOVA testi ile istatistiksel sonuçlar kullanılarak kontrol edilmiştir. Daha sonra deney setlerinden optimizasyon değerleri elde edilerek bu değerler için validasyon (doğrulama) işlemi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.2’de modelde oluşturulan deney setlerinden elde edilen As (V) giderimi verilmiştir. Giderim verimi aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim Verimi (\%)} = (C_0 - C) / C_0 * 100$$

Design Expert yazılımında CYY yöntemi adsorpsiyon giderimi literatürüne uygun olarak seçilmiştir. CYY yöntemi içerisinde BBT yöntemi ise doğal ve nano malzemelerin As (V) giderimi için uygun olarak belirlenmiştir. Merkez noktası 5, sayısal faktör 3 ve kategorik faktör ise 0 olarak belirlenmiştir. İşleme derecesi olarak kübik model seçilerek adimsal regresyon uygulanmıştır. γ değerleri 0,1 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. DO ve DO-TE As (V) giderimi design expert sonuçları

Deney	pH	Konsantrasyon	Zaman	DO-TE (%)	DO (%)
1	4	20	30	84	90
2	7	20	45	86	93
3	7	20	15	86	88
4	10	20	30	79	82
5	7	60	30	92	90
6	7	60	30	92	91
7	7	60	30	92	93
8	4	60	15	81	82
9	4	60	45	91	88
10	10	60	45	78	84
11	7	60	30	92	88
12	10	60	15	74	78
13	7	60	30	94	87
14	7	100	15	90	95
15	4	100	30	82	85
16	10	100	30	76	80
17	7	100	45	87	92

DO-TE yapısı DO üzerinden geliştirilen ve As (V) giderim verimini artırmasını planlanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda DO-TE yapısının As (V) veriminde DO ile benzer olduğu, ancak beklenen (%99) giderim seviyelerine ulaşmadığı görülmektedir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler ve yapılan analizler sonucunda ara yüzler üzerinden bağlanan ve içerisinde Fe (III) iyonu bulunan TE'nin istenilen seviyelerde olmadığı düşünülmektedir. Çizelge 4.3'te üç farklı değişken ile elde edilen kübik model sonuçları ile ANOVA test sonuçları verilmektedir.

Zaman, pH ve konsantrasyon olmak üzere üç bağımsız değişken Design Expert 7 yazılımı ile modellenerek DO'nun As (V) giderim verimi optimize edilmiştir. Model'in uyumlu olması için adımsal regresyon (stepwise) yöntemi seçilmiştir. Konsantrasyon (C) parametresi model tarafından dahil edilmemiştir. DO'nun As (V) giderimi zaman ve pH parametreleri açısından değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.3. DO modeli ANOVA test sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	p değeri
Model	328,59	5	65,72	9,46	0,0011
A - Zaman (dk)	0,44	1	0,44	0,063	0,8069
B - pH	64,92	1	64,92	9,35	0,0109
AB	2,24	1	2,24	3,222	0,9959
B ²	227,41	1	227,41	32,74	0,0001
AB ²	14,18	1	14,18	2,04	0,1809
Kalan/Hata	76,41	11	6,95	-	-
Uyum Eksikliği	53,1	7	7,59	1,3	0,4214
Yalın Hata	23,31	4	5,83	-	-
Düzeltilmiş Ortalamalar Toplamı	405	16	-	-	-

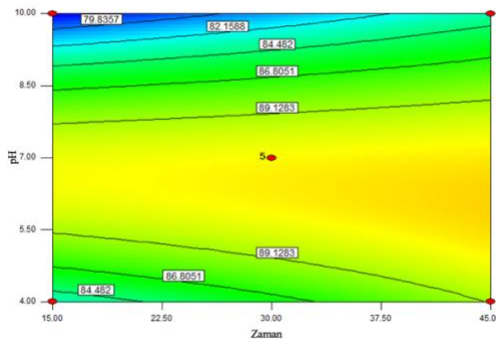
Çizelge 4.4'te DO modeli istatistiksel analiz sonuçları verilmiştir. Modelin R² değeri 0,8113 olarak hesaplanmıştır. Modelin geçerliliği ve kullanılan malzemelerin As (V) giderim verimini doğru temsil ettiği hata analizi, uyum eksikliği ve kareler toplamı gibi parametrelerle kontrol edilmektedir. Ayrıca modelin R² değeri modelin tahmin gücünü göstermektedir (Ünşar 2019). DO'nun As (V) giderimi %81,13 oranında model ile açıklanabilmektedir.

Çizelge 4.4. DO modeli istatistiksel analiz sonuçları

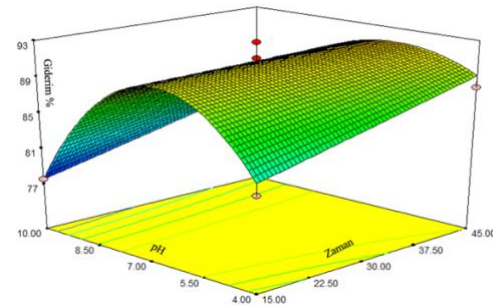
Parametre	Değer
Standart Sapma	2,64
Ortalama	87,24
Varyasyon Katsayısı (%)	3,02
R ²	0,8113
Adj – R ² (Düzeltilmiş R ²)	0,7256
Hassasiyet	8,626

Regresyon Denklemi: $90,69+0,33*A-2,85*B+7,48*AB-7,33*B^2+2,66*AB^2$

ANOVA testi sonucunda elde edilen p değeri ise 0,0011 olarak model tarafından elde edilmiştir. Bu değer modeli %99,9989 güven aralığında önemli (significant) olduğunu göstermektedir. Model F değerinin 9,46 olması da modelin önemli olduğunu göstermektedir. Ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesinin, tekrar edilen deneylerden elde edilen sonuçların ortalama karesine bölümü uyum eksikliği olarak tanımlanmaktadır ve değerinin 0,1'den büyük olması gerekmektedir (Ünşar 2019). Modelde uyum eksikliği değeri 0,4214 ve F değeri 1,3 olarak elde edilmiştir. Bu %42,14 oranla F değerinin gürültü (noise) sebebi ile olabileceğini göstermektedir. Design Expert modellerinin geçerli olması için p değerlerinin 0,05'ten küçük olması ve modellerin önemli olması gerekmektedir. Model sonuçlarına bakıldığında B ve B² parametrelerinin p değerlerinin 0,05'ten küçük olduğu görülmektedir. Modele birinci dereceden etki eden parametreler değerlendirildiğinde konsantrasyonunun model dışında olduğu ve zamanın p değerinin 0,05'ten büyük olması nedeniyle etki etmediğini görülmektedir. Sadece pH modele birinci dereceden etki etmektedir. İkili etkiler değerlendirildiğinde AB'nin modele dahil edildiği ancak p değerinin 0,05'ten büyük olduğu için modele etki etmediği görülmektedir. İkinci derece etkiler incelendiğinde modelin sadece B²'yi dahil ettiği görülmektedir. P < 0,05 olduğu için istatistiksel olarak anlamlı ve DO'nun As (V) giderim veriminde etkili olduğu görülmektedir. Giderim % ve zaman dakika olarak belirlenmiştir.



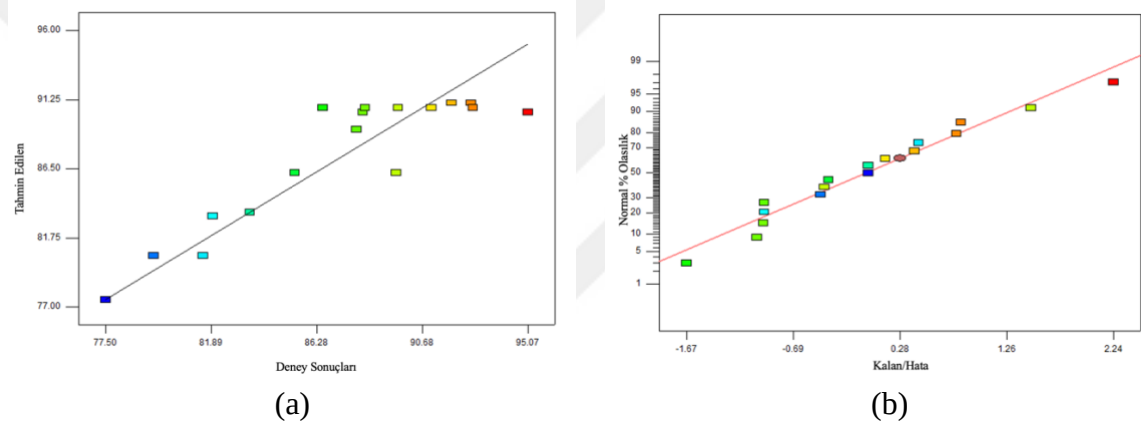
(a)



(b)

Şekil 4.7. (a) DO pH-Zaman kontur grafiği, **(b)** DO pH-Zaman üç boyutlu giderim grafiği

Şekil 4.7’de DO ile As (V) giderimi pH-Zaman kontur grafiği ve üç boyutlu giderim grafiği görülmektedir. Grafikte mavi, yeşil ve sarı renkler giderim oranını göstermektedir. Mavi en az ve sarı en çok giderim oranını göstermektedir. Giderim verimi incelendiğinde zamanla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Yüksek giderim verimine en uygun pH ise nötr pH olarak görülmektedir. pH 4,5-5 ile 8-9 aralığında giderim verimi %84 ile %89 aralığında değişmektedir. pH 9-10 aralığında giderim verimi en düşük performansını göstermektedir. Bu durum DO’nun yüksek pH’larda yüzeyinin negatif olarak yüklenmesinden kaynaklanmaktadır. As (V) iyonları da negatif yüklü olduğundan giderim verimi düşmektedir. Zaman ile artan adsorpsiyon oranı ise 45 dakika içerisinde doyum noktasına ulaşmış desorpsiyona başlamadığını göstermektedir. Bu As (V) gideriminde kısa süreli adsorpsiyon için uygun malzeme olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. (a) DO modeli tahmin edilen sonuçlar ile deney sonuçları, **(b)** DO modeli olasılık-hata grafiği

Şekil 4.8’de model ile tahmin edilen değerler ile deney sonuçları grafiği ile olasılık-hata grafiği verilmektedir. Noktaların lineer çizgi üzerinde dağılım göstermeleri modelin veriler ile uyumluluğunu göstermektedir. Tahmin edilen değerler model tarafından belirlenen regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan sonuçlardır.

Çizelge 4.5. DO-TE modeli ANOVA test sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	p değeri
Model	680,91	11	61,9	53,57	0,0002
A - Zaman (dakika)	1,06	1	1,06	0,92	0,3820
B - pH	29,16	1	29,16	25,24	0,0040
C - Konsantrasyon (ppb)	6,6	1	6,6	5,72	0,0623
AB	11,49	1	11,49	9,95	0,0253
AC	3,88	1	3,88	3,36	0,1263
A ²	19,53	1	19,53	16,9	0,0093
B ²	375,49	1	375,49	324,95	<0,0001
C ²	33,81	1	33,81	29,25	0,0029
A ² B	12,95	1	12,95	11,21	0,0204
A ² C	14,26	1	14,26	12,34	0,0171
AB ²	35,45	1	35,45	30,68	0,0026
Kalan/Hata	5,78	5	1,16	-	-
Uyum Eksikliği	1,21	1	1,21	1,06	0,3615
Yalın Hata	4,57	4	1,14	-	-
Düzeltilmiş Ortalamalar Toplamı	686,68	16	-	-	-

Çizelge 4.5’de DO-TE modeli ANOVA analiz sonuçları verilmektedir. A, B ve C farklı değişkenleri ile elde edilen kübik model sonuçları ile ANOVA test sonuçları verilmektedir. Üç bağımsız değişken Design Expert yazılımı ile modellenerek DO-TE’nin As (V) giderim verimi optimize edilmiştir. Model’in uyumlu olması için adımsal regresyon (stepwise) yöntemi seçilmiştir ve model tüm parametreleri kapsamaktadır. B, AB, B², C², A²B, A²C, AB² değerleri modelin önemli parametreleridir. Çizelge 4.6’de ise DO-TE modeli istatistiksel sonuçları verilmektedir. DO-TE’nin As (V) giderimi %99 oranında model ile açıklanabilmektedir. Yüksek R² değeri modelin uyumluluğunun yüksek olduğunu göstermektedir. ANOVA testi sonucunda elde edilen p değeri ise 0,0002 olarak model tarafından elde edilmiştir. Bu değer modeli %99,9998 güven aralığında önemli (significant) olduğunu göstermektedir. Model F değerinin 53,57 olması da modelin önemli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.6. DO-TE modeli istatistiksel analiz sonuçları

Parametre	Değer
Standart Sapma	1,07
Ortalama	85,55
Varyasyon Katsayısı (%)	1,26
R ²	0,9916
Adj – R ² (Düzeltilmiş R ²)	0,9716
Hassasiyet	20,863

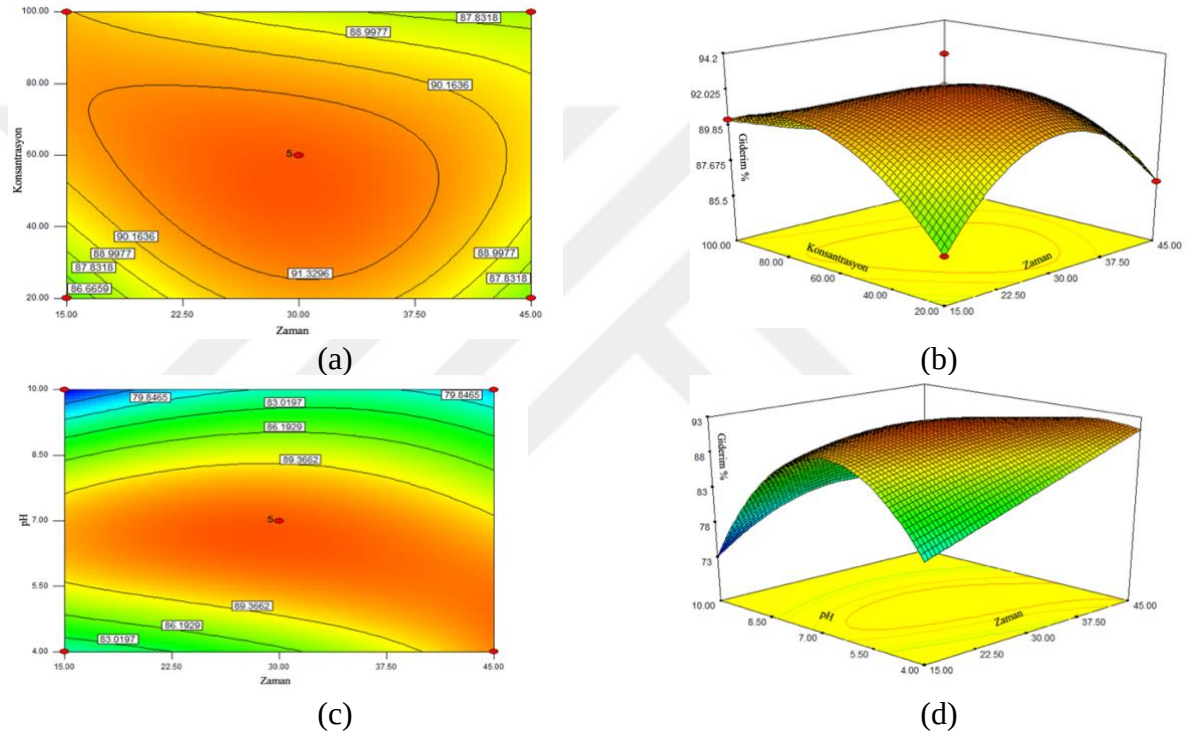
Regresyon Denklemi: $92,34 - 0,52 \cdot A - 2,7 \cdot B - 1,29 \cdot C - 1,7 \cdot AB - 0,98 \cdot AC - 2,15 \cdot A^2 - 9,44 \cdot B^2 - 2,83 \cdot C^2 - 2,54 \cdot A^2B + 2,67 \cdot A^2C + 4,21 \cdot AB^2$

Design Expert modellerinin geçerli olması için p değerlerinin 0,05'ten küçük olması ve modellerin önemli olması gerekmektedir. Model sonuçlarına bakıldığında B, AB, B², C², A²B, A²C, AB² parametrelerinin p değerlerinin 0,05'ten küçük olduğu görülmektedir. Modele birinci dereceden etki eden parametreler değerlendirildiğinde zaman ve konsantrasyon p değerinin 0,05'ten büyük olması nedeniyle etki etmediğini görülmektedir. Sadece pH modele birinci dereceden etki etmektedir. İkili etkiler değerlendirildiğinde AB ve AC'nin modele dahil edildiği ancak p değerinin 0,05'ten büyük olduğu için AC'nin modele etki etmediği görülmektedir. İkinci derece etkiler incelendiğinde modele B², C², A²B, A²C ve AB² modele etki etmektedir. P < 0,05 olduğu için istatistiksel olarak anlamlı ve DO-TE'in As (V) giderim veriminde etkili olduğu görülmektedir.

Şekil 4.9'da sırasıyla: (a) konsantrasyon-zaman cevap yüzeyi kontur grafiği görülmektedir. Merkezde, konsantrasyon 60 ppb ve zaman 30 dakika aralığında en yüksek verimli giderim gerçekleşmektedir. Kontur grafiğinde renk sırasıyla kırmızı-sarı-yeşil-açık mavi-koyu mavi şeklinde ilerlediğinde As (V) giderim verimi azalmaktadır. Dakika 15 ile 20 ve konsantrasyon 20 ppb ile 40 ppb arasında giderim verimleri %86 ile %90 arasında değişmektedir. DO-TE giderim verimi dakika 15 ile 20 ve konsantrasyon 35 ppb ile 45 ppb arasında %88 ile %89 arasında değişmektedir. (b) Konsantrasyon-zaman üç boyutlu giderim grafiği görülmektedir. Soldaki grafiğin üç boyutlu gösterimi olan grafikte giderim veriminin değişimleri daha net olarak görülmektedir. En düşük ve en yüksek sürelerde düşük konsantrasyonlarda giderim veriminin azaldığı görülmektedir. İdeal giderim verimi diğer grafikte olduğu gibi merkezdeki giderim koşullarında gerçekleşmektedir. (c) pH-zaman grafiği verilmektedir. DO-TE As (V) giderimi ile DO ile kıyaslandığında DO-TE'in pH-zaman kontur grafiğinde ideal giderim veriminin olduğu bölge daha net görülmektedir. Dakika 15 ile 45 aralığında pH 7'de ideal As (V) giderimi gerçekleşmektedir. Dakika 15 ile 40 arasında pH 5.5'in altında giderim verimi %83 ile %89 arasında değişmektedir. Artan süre ile az da olsa giderim verimi artmaktadır. Merkezde pH 7'ye 30 dakika da giderim veriminin en geniş olduğu aralık görülmektedir. pH 7'nin üzerinde DO-TE'nin As (V) giderim verimi giderek azalmaktadır. (d) pH-zaman üç boyutlu kontur grafiğinde detaylı olarak As (V) giderim veriminin pH-zaman grafiğinde dağılımı görülmektedir. DO-TE As

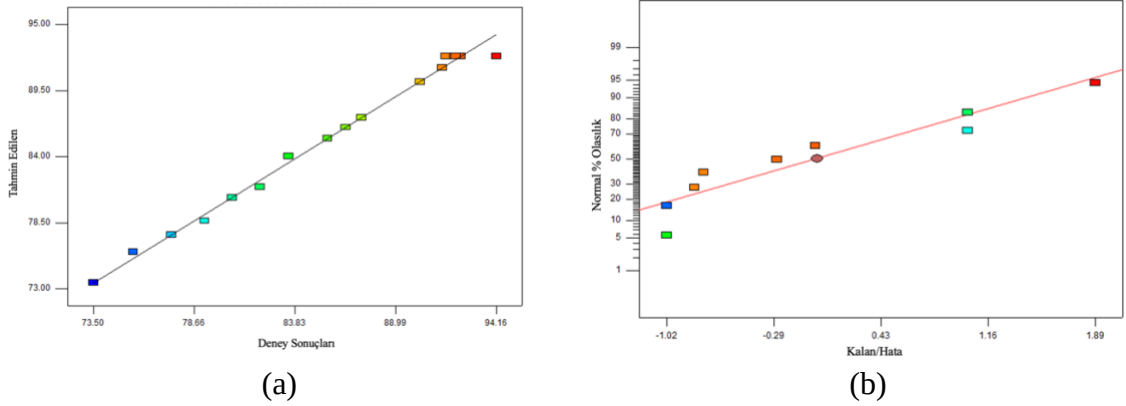
(V) giderim verimi DO ile benzerlik göstermesine rağmen DO-TE merkez değerlerde daha verimli As (V) giderimi yapmaktadır. Giderim verimleri %1 ve %2 mertebesinde farklılık gösterse de As (V) giderim optimizasyonu için önem taşımaktadır.

DO-TE As (V) giderim optimizasyonu incelendiğinde pH 7, konsantrasyon 60 ppb ve 30 dakika ideal giderim parametreleri olarak görülmektedir. pH 5,5 den aşağıda ve pH 8'in üzerinde giderim verimi azalmaktadır. Giderim %, konsantrasyon ppb ve zaman dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9. (a) DO-TE Konsantrasyon-Zaman kontur grafiği, **(b)** DO-TE Konsantrasyon-Zaman üç boyutlu giderim grafiği, **(c)** DO-TE pH-Zaman kontur grafiği, **(d)** DO-TE pH-Zaman üç boyutlu giderim grafiği

DO ve bu yapı üzerinden geliştirilen DO-TE'nin point of zero charge (PZC) noktası pH 7-9 aralığındadır. Bu noktanın üzerinde DO ve DO-TE negatif olarak yüklenmektedir. As (V) iyonları da negatif yüklü oksijen anyonları olarak su ortamında bulunduğu için birbirini itmekte ve adsorpsiyon verimi düşmektedir. DO-TE As (V) iyonlarını DO üzerinden ve taç eter içerisinde bulunan Fe^{+} iyonlarının As (V) ile kompleks oluşturması mekanizması ile gerçekleştirmektedir. Van der Waals kuvvetleri üzerinden gerçekleşen bu giderim mekanizması doyum noktasına ulaşıldıktan sonra karışmaya devam ettiğinde As (V) iyonlarının bir miktar desorpsiyona uğradığı görülmektedir. Bu durum düşük konsantrasyonlarda 40 ile 45 arasında yüksek konsantrasyonlarda ise 35 ile 45 arasında gerçekleşen desorpsiyonu açıklamaktadır.



Şekil 4.10. (a) DO-TE modeli tahmin edilen sonuçlar ile deney sonuçları, **(b)** DO-TE modeli olasılık-hata grafiği

Şekil 4.10'da model ile tahmin edilen değerler ile deney sonuçları grafiği ile olasılık-hata grafiği verilmektedir. Noktaların lineer çizgi üzerinde dağılım göstermeleri modelin veriler ile uyumluluğunu göstermektedir. Tahmin edilen değerler model tarafından belirlenen regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan sonuçlardır.

Bu tez kapsamında sentezlenen DO ve DO-TE'nin As (V) giderimi optimizasyonu amaçlanmıştır. Bu nedenle zaman, pH ve konsantrasyon parametrelerine karşılık gelen DO ve DO-TE adsorpsiyon giderim verimi Design Expert 7 yazılımı ile modellenmiş ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Programa bağlı ve bağımsız değişkenler için “minimize et”, “aralıkta bırak” ve “maksimize et” seçenekleri belirlenmiş ve önem seviyeleri 1 ile 5 arasında atfedilmiştir. 5 en yüksek önem seviyesini temsil etmektedir. Çalışmada zaman minimize edilerek en yüksek önem seviyesi seçilmiştir. pH ve konsantrasyon değerleri aralıkta bırakılarak seçilen değer kullanıcı tercihi olmadan yazılım tarafından modellenmiştir. DO ve DO-TE adsorpsiyonu ise maksimize edilerek en yüksek önem seviyesi seçilmiştir. Bu şekilde en kısa sürede uygun pH ve konsantrasyonlarda en yüksek As (V) gerçekleştiren optimizasyon koşulu elde edilmiştir. Çizelge 4.7'de As (V) giderim verimi optimize değeri verilmektedir. En yüksek tercih oranı değerinde 15 dakika, pH 6,6'da ve 76 ppb konsantrasyon değerinde optimize giderim koşulları sağlanmaktadır.

Çizelge 4.7. DO ve DO-TE optimizasyon koşulları ve validasyon değerleri

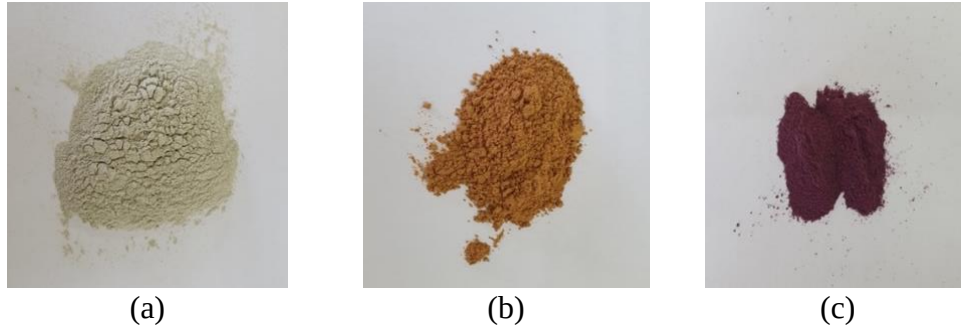
DO ve DO-TE Optimizasyon ve Validasyon Değerleri							
Zaman	pH	ppb	DO-TE (%)	Validasyon	DO (%)	Validasyon	Tercih Oranı
15	6,6	76	92	90	91	89	0,85

Maksimum As (V) giderim koşullarının sağlanması için, adsorpsiyon çalışmalarında uygun aralığın belirlenmesi ve optimizasyonu önemlidir. DO ve DO-TE kullanılması planlanan As (V) giderim tesislerinde düşük maliyet ve yüksek giderim verimi için

parametreler optimize edilmiştir. Zaman minimize edilerek giderim sürecinde harcanması planlanan enerji minimum miktarda tutularak aynı zamanda arıtılan su miktarının maksimum seviyede olması hedeflenmiştir. Suların pH ve konsantrasyon değerleri değişiklik gösterdiği için aralık değerde bırakılmıştır ve giderim miktarı maksimum seviyede tutulmuştur. Bunun sonucunda design expert yazılımı DO ve DO-TE malzemeleri için 0,85 tercih oranında yukarıdaki sonuçları vermiştir. Tahmin edilen bu değerler doğrulama (validasyon) deneyleri yapılarak modelin güvenilirliği tekrar test edilmiştir. DO ve DO-TE için %2,2 hata yüzdesi hesaplanmıştır. Bu fark DO ve DO-TE'nin As (V) giderimindeki design expert kullanılarak elde edilen modelinin güvenilirliğini göstermektedir.

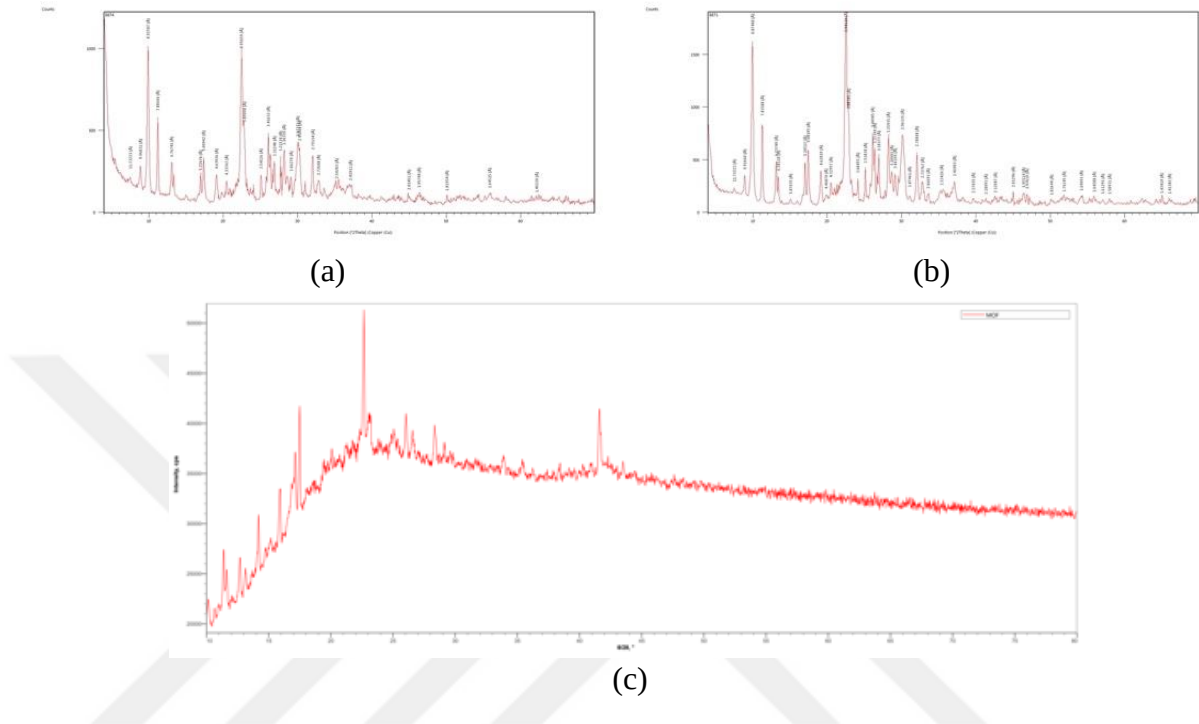
4.2. Metal-Organik Çerçeve (MOF) ve Modifiye Zeolit (ZEO-Fe)

Doktora tez çalışması ve projesi kapsamında sentetik su ortamından As (V) giderimi yapmak ve üzere Şekil 4.11'de görülen (a) 0,1 mm boyutunda saf zeolit (ZEO), (b) FeCl_3 ile işlem görmüş saf zeolit (ZEO-Fe), (c) kobalt üzerinden hidro-termal yöntem ile sentezlenmiş MOF görülmektedir. DO ve DO-TE malzemelerine alternatif olarak, düşük maliyeti olan ZEO modifiye edilerek yüksek giderim kapasitesi olan ZEO-Fe elde edilmiştir. Ayrıca yüksek yüzey alanına sahip, farklı gözenek yapılarına sahip (Shooto vd. 2016) ve kolayca modifiye edilebilen MOF sentezlenmiştir. Rota madencilikten temin edilen ZEO ve bunun üzerinden sentezlenen ZEO-Fe ile gözenekli yapısı nedeniyle alternatif olarak sentezlenen MOF nano-malzemesinin karakterizasyonları ve Design Expert ile modellenen As (V) giderim performansları aşağıda verilmektedir.



Şekil 4.11. Sentezlenen malzemeler (a) ZEO, (b) ZEO-Fe, (c) MOF

4.2.1. X-Işınları kırınımı (XRD) analizi



Şekil 4.12. (a) ZEO XRD analizi, (b) ZEO-Fe XRD analizi, (c) MOF XRD analizi

Şekil 4.12’de görüldüğü üzere ZEO ve ZEO-Fe doğal malzemeleri ile MOF nano-malzemesinin XRD analizleri verilmektedir. (a) ZEO doğal malzemesinin XRD analizinde tipik zeolit (klinoptilolit) sinyalleri görülmektedir. Bunlar sırasıyla 2θ : (110), (020), (200), (400) ve (330) sinyalleridir (Treacy ve Higgins 2001). (b) ZEO-Fe doğal malzemesinin XRD analizi görülmektedir. Tipik Fe ve FeO sinyallerinde, sırasıyla 2θ : (111), (200), (110), (229), (311) ve (222) sinyalleri (Dadashi vd. 2015), çok az bir değişim görülmektedir. Örneğin: tipik Fe sinyalleri olan 2θ : (110) ve (200) sinyalleri ZEO yapısında sırasıyla 9,91660 Å ile 7,83588 Å şiddetindedir. Bu sinyaller ZEO-Fe yapısında sırasıyla 9,96831 Å ile 7,88696 Å şiddetindedir. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ işleminden sonraki etkiyi daha iyi görmek için XRF analizi ile yüzey alanındaki değişim içinde BET analizi yapılmıştır. (c) MOF nano-malzemesindeki XRD sinyalleri kobalt üzerinden sentezlenen MOF örnekleri ile uyuşmaktadır (Song vd. 2012; Cho vd. 2012)

4.2.2. X-Işını Floresans Spektrometre (XRF) analizi

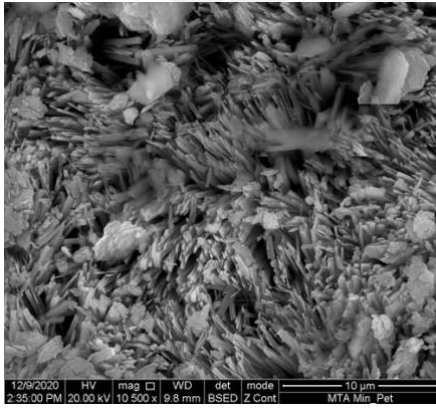
Çizelge 4.8’de XRF analizinde ZEO ile ZEO-Fe arasındaki fark görülmektedir. ZEO bünyesinde bulunan Fe_2O_3 oranı on katına çıkarak %1,5’ten %15,2 seviyesine yükselmiştir ve bu istenilen bir durumdur. Çünkü As (V) oksi-anyonu ile birleşik yapma eğilimi olan Fe_2O_3 nano-malzemesinin artması As (V) giderim verimini artırması anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.8. ZEO ve ZEO-Fe XRF analizi

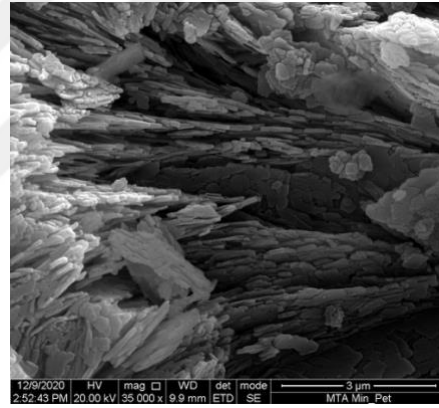
Malzeme	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Diğer
ZEO	69,2	12,4	3,4	2,5	1,5	1,2	9,8
ZEO-Fe	57,2	10,1	1,6	1,8	15,2	0,7	13,4

4.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

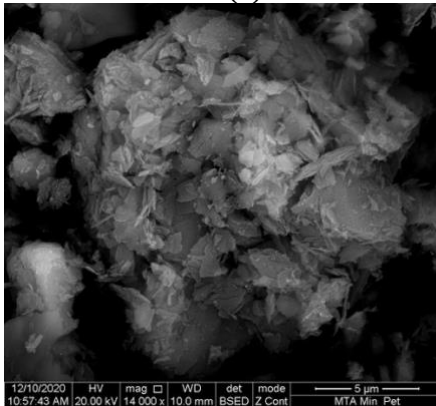
Şekil 4.13'te ZEO (a,b) ve ZEO-Fe (c,d) SEM analiz görüntüleri verilmiştir. ZEO görüntüleri sırasıyla 10 µm ve 3 µm büyüklüğünde ve ZEO-Fe görüntüleri 5 µm büyüklüğündedir. Görüntülerde ZEO ve ZEO-Fe malzelerinin mezoporlu (2-50 nm) ve makroporlu (>50 nm) yapıları görülmektedir. ZEO-Fe yapısında yüzeyde görülen ince ve küçük parçacıklar FeCl₃.6H₂O işleminden sonra yüzeyde oluşan DO parçacıklarıdır (Jeon vd. 2009). SEM görüntüleri XRD ve XRF analiz sonuçları ile uyumludur ve literatürde bulunan ZEO ve ZEO-Fe yapıları ile benzerlik göstermektedir. Şekil 4.13'te ZEO ve ZEO-Fe SEM analiz sonuçları verilmektedir.



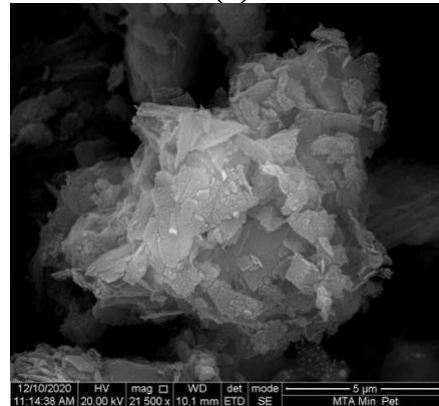
(a)



(b)



(c)

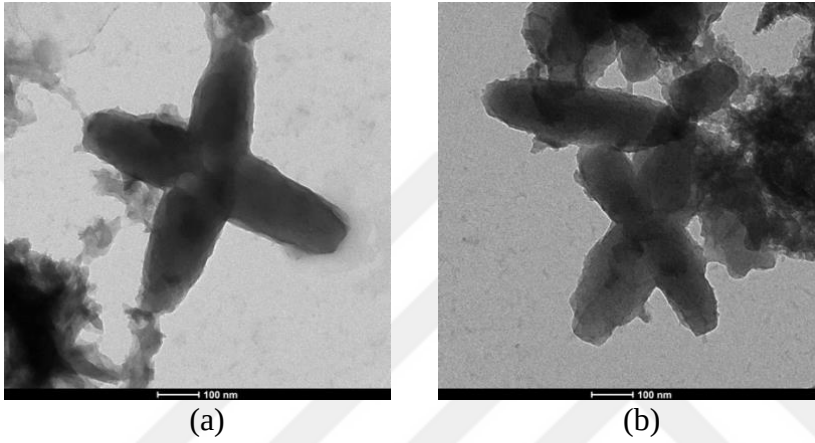


(d)

Şekil 4.13. (a,b) ZEO SEM analizi, (c,d) ZEO-Fe SEM analizi

4.2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi

Şekil 4.14'te MOF nano-malzemesinin TEM analiz sonuçları görülmektedir. TEM sonuçları SEM sonuçlarına göre MOF yapısını daha detaylı olarak gösterdiği için TEM analiz yöntemi seçilmiştir. 100 nm büyüklüğündeki TEM görüntülerinde ince çubuk yapıdaki MOF nano-malzemesi görülmektedir. Görüntüler kobalt üzerinden benzer yöntem ile MOF sentezlenen çalışmalar ile uyum göstermektedir (Cho vd. 2012).



Şekil 4.14. (a,b) MOF TEM analizi

4.2.5. Yüzey alanı ölçümü (BET) analizi

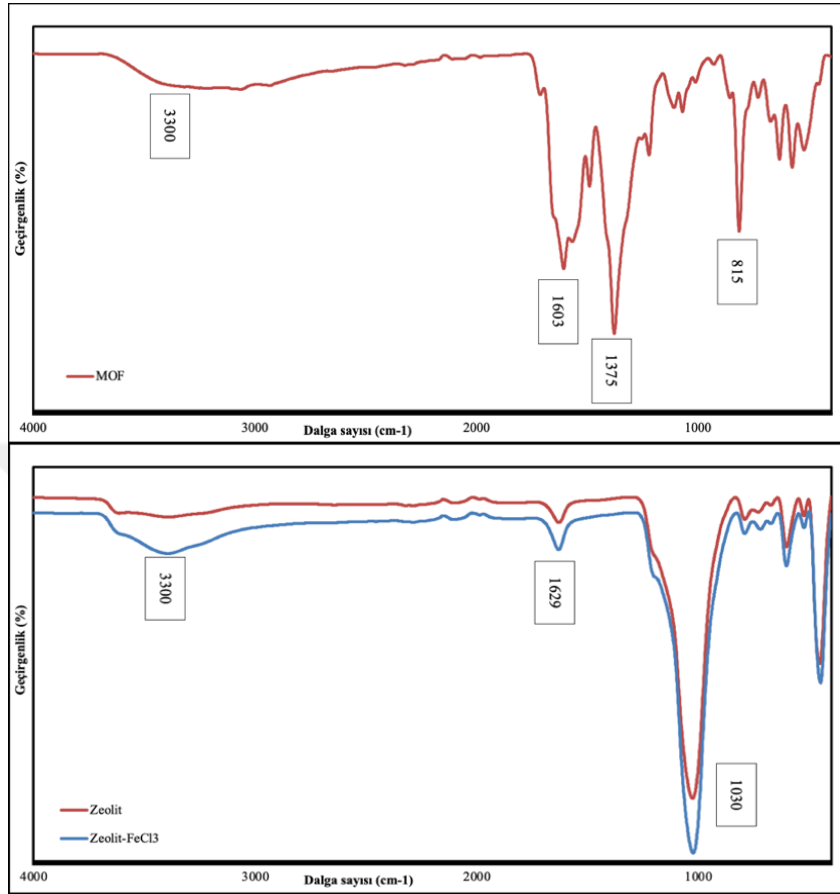
Çizelge 4.9'da sentezlenen ve işlem görmüş malzemelerin yüzey alanlarına dair bilgiler verilmektedir. MOF ve ZEO gibi yapılar mikroporlu yapıya sahiptirler bu durum yüksek yüzey alanı avantajı vermesine rağmen içsel akışı sınırlamaktadır (Galarneau vd. 2018). Aynı zamanda bu durumda dış yüzey alanı yüksek çıktığı için gözenek dağılımı hesabı yapılamamaktadır. MOF yüzey alanı istenilen seviyenin altında elde edilmiştir. Bu duruma sentez sırasında çıkılan 130°C derecenin metal-organik çerçeve yapılarını deforme ederek tıkanmaya sebep olduğu düşünülmektedir. ZEO doğal malzemesi işlem gördükten sonra yüzey alanı yaklaşık olarak üç katına çıkmıştır. Beklenen bu duruma $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ işleminde Cl^- iyonlarının Lewis asit bölgeleri oluşturularak korozif etki göstermesidir (Xu vd. 2020; Shao vd. 2017).

Çizelge 4.9. MOF, ZEO ve ZEO-Fe BET analiz sonuçları

Malzemeler	BET Yüzey Alanı	Dış Yüzey Alanı	Gözenek hacmi	Gözenek Dağılımı (%)		Ortalama gözenek çapı
	m ² /g	m ² /g	cm ³ /g	V _{mikro}	V _{mezo}	nm
MOF	5,459	5,823	0,009	-	-	6,708
ZEO	28	24,895	0,008	28	72	1,048
ZEO-Fe	82,767	86,897	0,021	-	-	0,971

4.2.6. Moleküler bağların tanımlanması (FT-IR) analizi

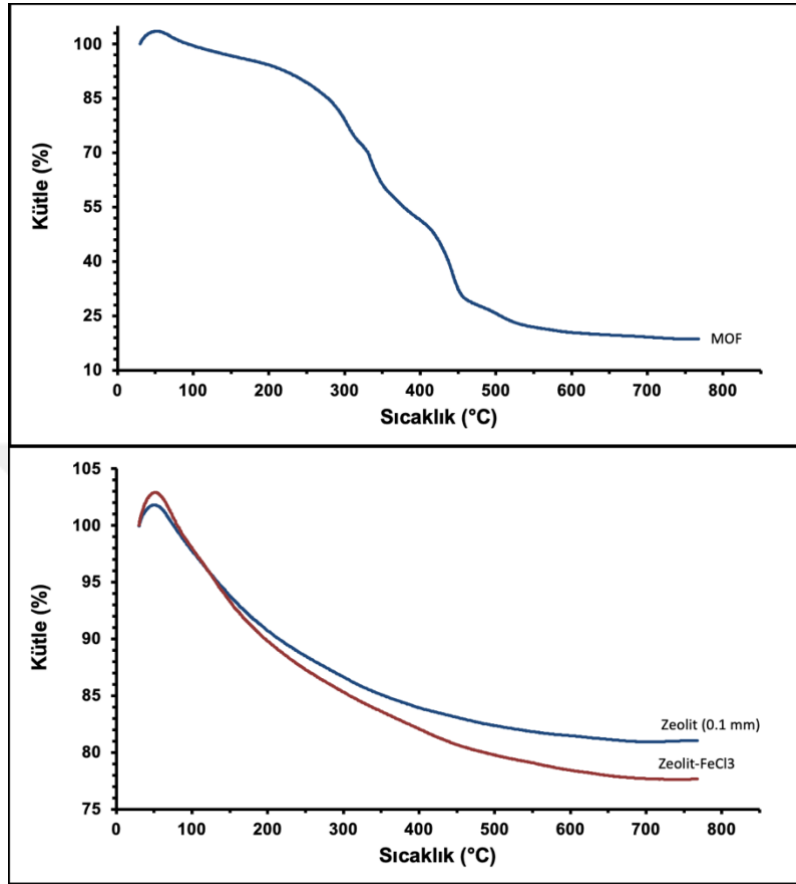
Şekil 4.15'te MOF, ZEO ve ZEO-Fe malzemelerinin FT-IR analiz sonuçları verilmektedir. MOF nano-malzemesi FT-IR sonuçlarında 1603 cm⁻¹ ve 1375 cm⁻¹ bölgesindeki titreşimler sırasıyla asimetrik ve simetrik karboksilat gruplarına ait titreşimlerdir. Bu sonuçlar asidik COOH yapılarının metal iyonları ile tamamen protonasyona uğradığını göstermektedir. 3300 cm⁻¹ bölgesindeki gerilmeler ise hazırlanan MOF yapısında H₂O moleküllerine aittir. 815 cm⁻¹ civarındaki gerilmeler ise benzen yapılı gruplardan kaynaklanmaktadır (Rezaee ve Shahrokhian 2019). ZEO yapısındaki 800 ve 1030 cm⁻¹ bölgesindeki gerilmeler sırasıyla Al-O ve Si-O gerilme titreşimlerine aittir (Boroglu ve Gurkaynak 2011). ZEO-Fe yapısındaki 3300 cm⁻¹ bölgesindeki gerilmeler ise H₂O moleküllerine ait O-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Alshehri vd. 2017).



Şekil 4.15. MOF, ZEO ve ZEO-Fe FT-IR analizi

4.2.7. Termogravimetrik özelliklerin tanımlanması (TGA) analizi

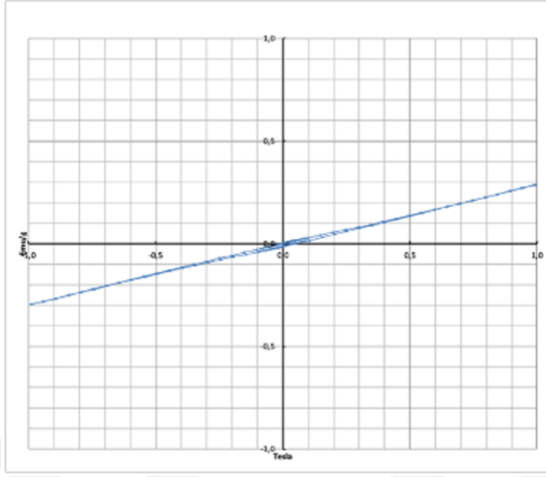
Şekil 4.16'da MOF, ZEO ve ZEO-Fe malzemelerinin TGA analiz sonuçları verilmektedir. Üstteki grafikte MOF nano-malzemesinin zamana karşı termogravimetrik davranışı görülmektedir. 150°C'ye kadar su ve DMF gibi çözügenlerin buharlaşmasından dolayı kütle kaybı görülmektedir. 300°C ile 400°C derece arasında organik bağ yapıların parçalanması hızlanmakta (Healy vd. 2020) ve 400°C üzerinde MOF yapısı tamamen çökmektedir (Cho vd. 2012). ZEO ve ZEO-Fe malzemelerinde ise 200°C'ye kadar olan %10'luk kayıp serbest veya zeolit gözeneklerine adsorbe olmuş H₂O moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Musyoka vd. 2015). 200°C'ye kadar devam eden %10'luk kayıp ise ticari zeolit yapısında olduğu tahmin edilen organik bileşenler olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.16. MOF, ZEO ve ZEO-Fe TGA analizi

4.2.8. Manyetik özelliklerin tanımlanması (PPMS) analizi

Şekil 4.17’de MOF nano-malzemesinin manyetizasyon eğrisi görülmektedir. MOF manyetizasyon değeri 1 emu/g değerinden daha düşüktür. Kobalt bazlı MOF yapısının manyetik olma özelliği taşımadığını göstermektedir.



Şekil 4.17. MOF nano-malzemesi PPMS analizi

4.2.9. As-V giderimi ve design expert sonuçları

Doktora tez kapsamında ZEO, ZEO-Fe ve MOF kullanılarak gerçekleştirilen As (V) giderimi Design Expert 7 yazılımı kullanılarak modellenmiştir. CYY As (V) giderim verimini etkileyen değişkenleri bulmak için, BBT yöntemi de bağımsız değişkenlerin istatistiksel olarak planlanarak, deney setlerinin oluşturulması için seçilmiştir. Model hiçbir transformasyon denklemi kullanılmadan kübik olarak oluşturulmuştur. ANOVA testi ile istatistiksel sonuçlar kullanılarak kontrol edilmiştir. Daha sonra deney setlerinden optimizasyon değerleri elde edilerek bu değerler için validasyon (doğrulama) işlemi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.10’da modelde oluşturulan deney setlerinden elde edilen As (V) giderimi verilmiştir. Giderim verimi aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim Verimi (\%)} = (C_0 - C) / C_0 * 100$$

Tez çalışmasında ilk bölüm DO ve DO-TE’nin As (V) gideriminin Design Expert ile modellenmesidir. İkinci bölümü ZEO, ZEO-Fe ve MOF malzemelerinin As (V) gideriminin modellenmesi oluşturmaktadır. Üçüncü bölüm ZEO-Fe ve MOF malzemelerinin kinetik ve izoterm çalışmaları oluştururken dördüncü bölümde TZEO ve TZEO-DO malzemelerinin kolon çalışmaları yer almaktadır.

Çizelge 4.10. ZEO, ZEO-Fe, MOF As (V) giderimi Design Expert sonuçları

Deney	Zaman	pH	Konsantrasyon	ZEO (%)	ZEO-Fe (%)	MOF (%)
1	15	7	20	50	80	58
2	45	7	20	60	85	65
3	30	4	20	51	80	62
4	30	10	20	40	85	80
5	30	7	60	32	83	68
6	30	7	60	33	92	67
7	30	7	60	34	90	67
8	45	10	60	37	83	66
9	30	7	60	33	90	63
10	45	4	60	50	83	67
11	15	10	60	30	85	87
12	15	4	60	32	87	67
13	30	7	60	33	92	69
14	30	4	100	40	91	70
15	45	7	100	40	92	62
16	15	7	100	30	91	59
17	30	10	100	41	90	60

Bu bölümde DO ve DO-TE nano-malzemelerine ek olarak doğal malzeme olan ZEO üzerinden modifiye ZEO-Fe ile sentezlenen MOF nano-malzemesinin As (V) giderim performansları Design Expert ile modellenmiştir. ZEO düşük adsorpsiyon kapasitesi bilinen ve giderim özelliği sınırlı olan bir doğal malzemedir. ZEO doğal malzemesi üzerinden geliştirilen ZEO-Fe malzemesinin adsorpsiyon kapasitesinin gelişimi görmek amacı ile kıyaslamak için çalışmaya dahil edilmiştir. BET analizinde yüzey alanının 28 m²/g'dan yaklaşık 82 m²/g alana çıkması ve XRF analizinde görülen Fe₂O₃ oranının %1,5'ten %15,2'ye çıkması adsorpsiyon kapasitesinde artışı açıklamaktadır. FeCl₃.6H₂O korozif bir malzeme olmasına ek olarak yapıda oluşan Fe₂O₃ (DO) As (V) gideriminde pozitif etki yaratmaktadır. Bu duruma DO manyetik nano-malzemesi ile As iyonunun birleşik oluşturma eğilimi (affinity) sebep olmaktadır. ZEO doğal malzemesi farklı pH, zaman ve konsantrasyonlarda %30 ile %60 arasında As (V) giderim performansı sergilemektedir. Bu performans ZEO-Fe modifiye doğal malzemesinde %80 ile %92 seviyesine çıkmıştır. Bazı giderim parametrelerinde %100'ü aşan giderim performansı artışı sağlanmıştır. Bu ZEO-Fe modifiye işleminin başarıyla gerçekleştiğini ve As (V) giderimi için doğal, ucuz ve etkili bir malzeme olabileceğini göstermektedir. MOF As (V) giderim verimi %58 ile %87 arasında değişmektedir. Yüksek gözenekli yapısı ve yüzey alanına sahip olan MOF nano-malzemesinin As (V) giderim verimini test etmek için MOF malzemesi doktora tez kapsamında denenmiştir. BET analizinde yüzey alanı yaklaşık olarak 5,5 m²/g çıkan MOF nano-malzemesinde istenilen yüzey alanı seviyelerine çıkılamadığı için adsorpsiyon

sürecinde önemli rol oynayan gözenek yapıları istenilen seviyelerde elde edilememiştir. Bu durumun As (V) giderim verimini sınırladığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.11. ZEO modeli ANOVA test sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	p değeri
Model	1216,26	12	101,35	506,77	< 0,0001
A - pH	25	1	25	125	0,0004
B - Zaman (dk)	100	1	100	500	< 0,0001
C - Konsantrasyon (ppb)	25	1	25	125	0,0004
AB	30,25	1	30,25	151,25	0,0003
AC	36	1	36	180	0,0002
BC	0	1	-	-	1,0000
A ²	4,42	1	4,42	22,12	0,0093
B ²	38,53	1	38,53	192,64	0,0002
C ²	324,21	1	324,21	1621,07	0,0001
A2B	3,13	1	3,13	15,63	0,0168
AB ²	3,13	1	3,13	15,63	0,0168
B ² C	112,5	1	112,5	562,5	< 0,0001
Yalın Hata	0,8	4	0,2	-	-
Düzeltilmiş Ort. Toplamı	1217,06	16	-	-	-

Çizelge 4.11’de üç farklı değişken ile elde edilen kübik model sonuçları ile ANOVA test sonuçları verilmektedir. Zaman, pH ve konsantrasyon olmak üzere üç bağımsız değişken Design Expert yazılımı ile modellenerek ZEO doğal malzemesinin As (V) giderim verimi optimize edilmiştir. Model’in uyumlu olması için adımsal regresyon (stepwise) yöntemi seçilmiştir. ZEO doğal malzemesinin As (V) giderimi Zaman-pH, Konsantrasyon-pH ve Konsantrasyon-Zaman parametreleri ile modellenmiştir.

Çizelge 4.12. ZEO modeli istatistiksel analiz sonuçları

Parametre	Değer
Standart Sapma	0,45
Ortalama	39,24
Varyasyon Katsayısı (%)	1,14
R ²	0,9993
Adj – R ² (Düzeltilmiş R ²)	0,9974
Hassasiyet	76,711

Denklem: $33,2-2,5*A+5*B-2,5*C+2,75*AB+3*AC+0*BC+1,03*A^2+3,02*B^2+8,78*C^2+1,25*A^2B-1,25*AB^2-7,5*B^2C$

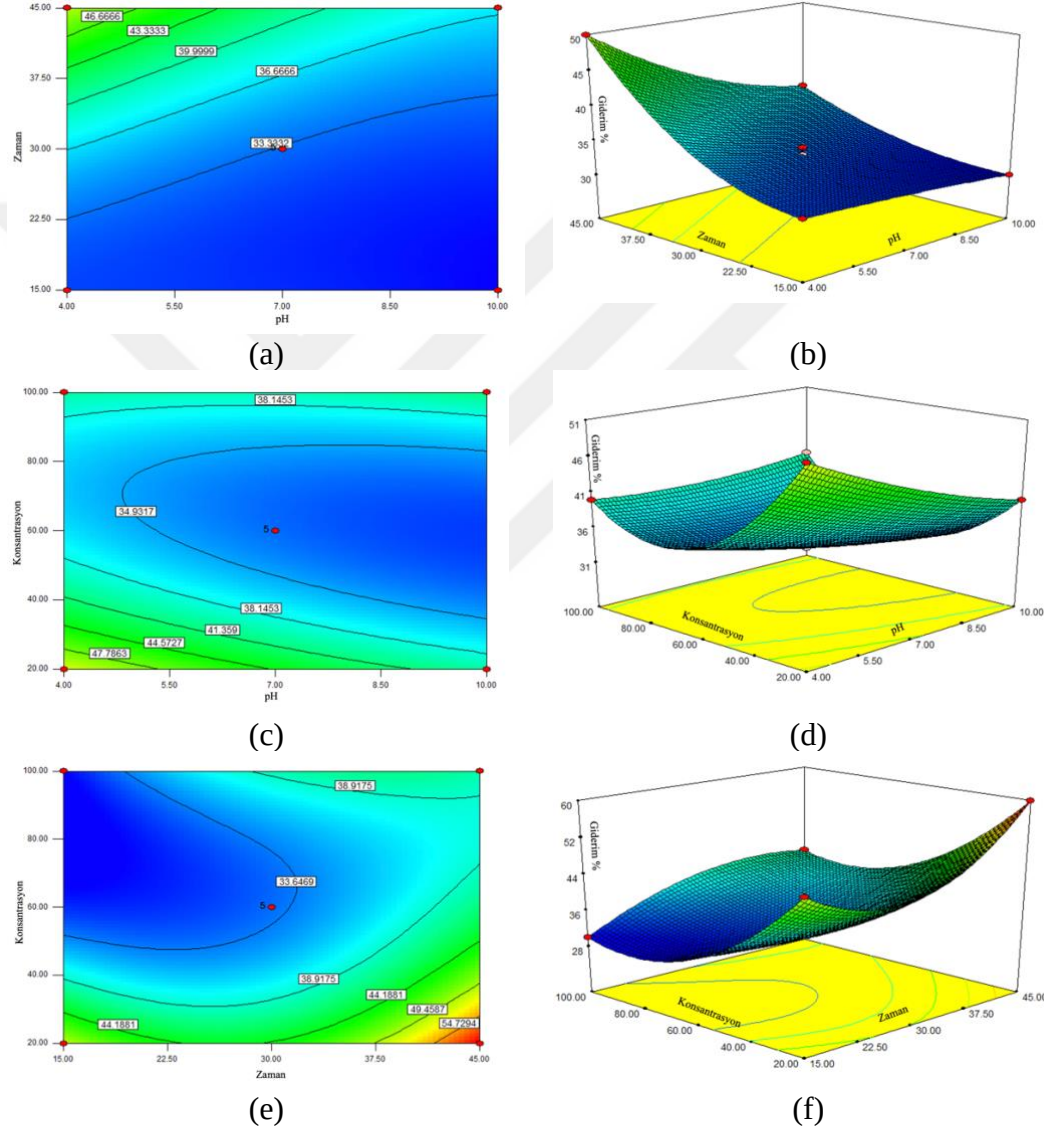
Çizelge 4.12’de ZEO modeli istatikselsel analiz sonuçları verilmiştir. Modelin R^2 değeri 0,9993 olarak hesaplanmıştır. Modelin geçerliliği ve kullanılan malzemelerin As (V) giderim verimini doğru temsil ettiği hata analizi, uyum eksikliği ve kareler toplamı gibi parametrelerle kontrol edilmektedir. Ayrıca modelin R^2 değeri modelin tahmin gücünü göstermektedir (Ünşar 2019). ZEO doğal malzemesinin As (V) giderimi %99,93 oranında model ile açıklanabilmektedir.

ANOVA testi sonucunda elde edilen p değeri ise 0,0001’den küçük olarak model tarafından elde edilmiştir. Bu değer modeli %99,9999 güven aralığında önemli (significant) olduğunu göstermektedir. Model F değerinin 506,77 olması da modelin önemli olduğunu göstermektedir. Ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesinin, tekrar edilen deneylerden elde edilen sonuçların ortalama karesine bölümü uyum eksikliği olarak tanımlanmaktadır ve değerinin 0,1’den büyük olması gerekmektedir (Ünşar 2019). Modelde F değerinin yüksek olması nedeniyle bu değer %0,01 olasılık gürültü sebebi ile oluşabileceğini göstermektedir. Yüksek doğruluk yüzdesi ile model tamamlandığı için uyum eksikliği değeri hesaplanmamıştır.

Design Expert modellerinin geçerli olması için p değerlerinin 0,05’ten küçük olması ve modellerin önemli olması gerekmektedir. Model sonuçlarına bakıldığında modele birinci derecen etki eden A, B ve C parametre değerlerinin 0,05’ten küçük olduğu görülmektedir. İkili etkiler değerlendirildiğinde AC ve BC değerlerinin 0,05’ten küçük olduğu ve BC değerinin ise büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle BC ikili etkisi modele etki etmemektedir. İkinci derece etkiler değerlendirildiğinde A^2 , B^2 ve C^2 parametre değerleri 0,05’ten küçük olduğu için modele etki etmektedir. BC ikili etki dışındaki tüm parametreler. $P < 0,05$ olduğu için istatikselsel olarak anlamlı ve ZEO doğal malzemesinin As (V) gideriminin modellenmesi ve optimizasyonunda etkili olduğu görülmektedir.

Şekil 4.18’te sırasıyla (a) ZEO Zaman-pH kontur grafiği, (b) ZEO Zaman-pH üç boyutlu giderim grafiği, (c) ZEO Konsantrasyon-pH kontur grafiği, (d) ZEO Konsantrasyon-pH üç boyutlu giderim grafiği, (e) ZEO Konsantrasyon-Zaman kontur grafiği, (f) ZEO Konsantrasyon-Zaman üç boyutlu giderim grafiği verilmektedir. Mavi-turkuaz-yeşil-sarı-kırmızı renklerine doğru sırayla gidildiğinde giderim verimi artmaktadır. Zaman-pH kontur grafiğinde yaklaşık olarak 35 dakikanın altında %40’ın altında giderim verimi vardır ve giderim rengi en düşük verim olan mavidir. Üç boyutlu grafikte görüldüğü üzere giderim zamanı arttıkça giderim verimi düşük pH 4 civarında %50’ye ulaşmaktadır. Giderim zamanı 45 dakika civarında olduğunda pH arttıkça giderim verimi %37’ye kadar düşmektedir. Bu yüksek pH seviyelerinde yüzeyin negatif yüklenmesinden dolayı oksianyon formunda olan As (V) iyonunun birbirini itmesinden kaynaklanmaktadır. Konsantrasyon-pH kontur grafiğinde de belirli %50’ye yakın giderim seviyelerinde aynı trend görülmektedir. Artan pH seviyesinde giderim verimi düşmektedir. Ayrıca düşük konsantrasyon seviyelerinde ZEO doğal malzemesinin daha iyi giderim yaptığı görülmektedir. Bunun sebebi düşük adsorplama kapasitesi olduğu düşünülmektedir.

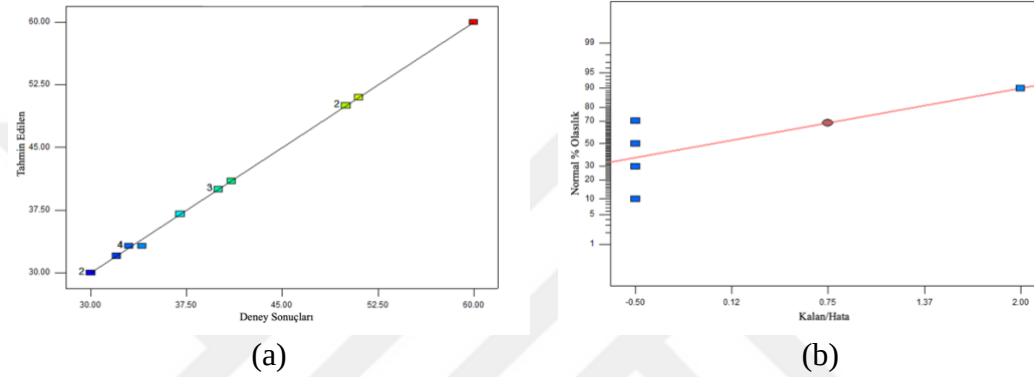
Konsantrasyon 90 ppb civarına kadar giderim verimi düşmekte ve yaklaşık %35 seviyelerine gelmektedir. 90 ile 100 ppb arasında küçük bir yükseliş ile yaklaşık olarak %38 seviyelerine gelmektedir. Üç boyutlu grafikte konsantrasyon farkının giderim verimine etkisi daha net olarak görülmektedir. Giderim %, konsantrasyon ppb ve zaman dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.18. (a) ZEO Zaman-pH kontur grafiği, **(b)** ZEO Zaman-pH üç boyutlu giderim grafiği, **(c)** ZEO Konsantrasyon-pH kontur grafiği, **(d)** ZEO Konsantrasyon-pH üç boyutlu giderim grafiği, **(e)** ZEO Konsantrasyon-Zaman kontur grafiği, **(f)** ZEO Konsantrasyon-Zaman üç boyutlu giderim grafiği

Konsantrasyon-Zaman kontur grafiğinde süre artışı ile giderim veriminin en yüksek seviyelere ulaştığı görülmektedir. Giderim verimi en yüksek olduğu %60 seviyesine 45

dakikada ulaşmaktadır. Bu durum düşük giderim kapasiteli malzemelerin genellikle süre ile doğru orantılı adsorpsiyon kapasitesi olmasından kaynaklanmaktadır. 20 ile 40 ppb arasında giderim verimi 45 dakika da kırmızı renk ile yüksek verime ulaşırken yüksek 40 ppb seviyelerinin üstünde 45 dakika da en yüksek giderim verimi performansı için yetersiz olmaktadır. Bu nedenle ZEO doğal malzemesi için yüksek giderim verimi hedeflendiğinde 40 ppb altında ve düşük pH seviyelerinde giderim yapılmasının yüksek verim sağlayacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.19. (a) ZEO modeli tahmin edilen sonuçlar ile deney sonuçları, (b) ZEO modeli olasılık-hata grafiği

Şekil 4.19’da sırasıyla tahmin edilen değerler ile deney sonuçları grafiği ile olasılık-hata grafiği verilmektedir. Noktaların linear çizgi üzerinde dağılım göstermeleri modelin veriler ile uyumluluğunu göstermektedir. Tahmin edilen değerler model tarafından belirlenen regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan sonuçlardır.

Çizelge 4.13. ZEO-Fe modeli ANOVA test sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	p değeri
Model	179	3	59,67	6,86	0,0052
A - pH	0,5	1	0,5	0,058	0,8142
C - Konsantrasyon (ppb)	144,5	1	144,5	16,62	0,0013
A ²	34	1	34	3,91	0,0696
Kalan/Hata	113	13	8,69	-	-
Uyum Eksikliği	57,8	9	6,42	0,47	0,8434
Yalın Hata	55,2	4	13,8	-	-
Düzeltilmiş Ortalamalar Toplamı	292	16	-	-	-

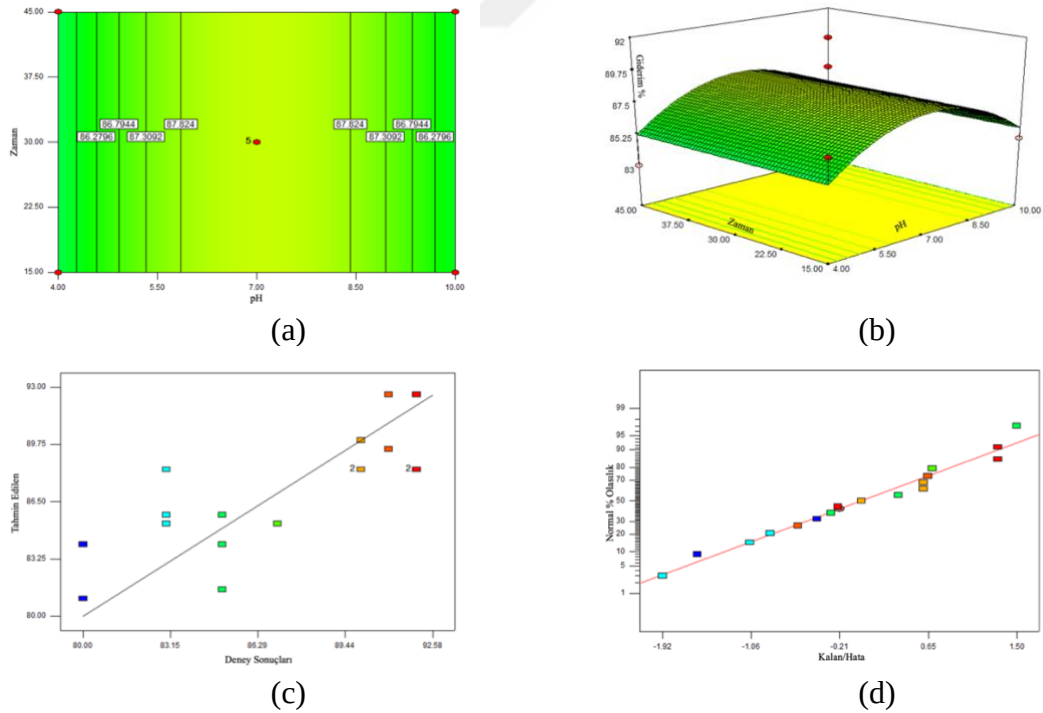
Çizelge 4.13’te farklı değişkenler ile elde edilen kübik model sonuçları ile ANOVA test sonuçları verilmektedir. Zaman, pH ve konsantrasyon olmak üzere üç bağımsız

değişken Design Expert yazılımı ile modellenerek ZEO-Fe modifiye malzemesinin As (V) giderim verimi optimize edilmiştir. Model'in uyumlu olması için adımsal regresyon (stepwise) yöntemi seçilmiştir. ZEO-Fe modifiye malzemesinin As (V) giderimi pH ve konsantrasyon parametreleri ile model tarafından irdelenmiştir. Çizelge 4.14'te ZEO-Fe modeli istatistiksel analiz sonuçları verilmiştir. Modelin R^2 değeri 0,613 olarak hesaplanmıştır. ZEO-Fe modifiye malzemesinin As (V) giderimi model %61,3 oranında açıklayabilmektedir. Giderim % ve zaman dakika olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.14. ZEO-Fe modeli istatistiksel analiz sonuçları

Parametre	Değer
Standart Sapma	2,95
Ortalama	87
Varyasyon Katsayısı (%)	3,39
R^2	0,613
Adj – R^2 (Düzeltilmiş R^2)	0,5237
Hassasiyet	8,1

$$\text{Denklem: } 88,3 + 0,25 \cdot A + 4,25 \cdot C - 2,83 \cdot A^2$$



Şekil 4.20. (a) ZEO-Fe Zaman-pH kontur grafiği, (b) ZEO-Fe Zaman-pH üç boyutlu giderim grafiği, (c) ZEO-Fe modeli tahmin edilen sonuçlar ile deney sonuçları, (d) ZEO-Fe modeli olasılık-hata grafiği

ANOVA testi sonucunda elde edilen p değeri ise 0,0052'den küçük olarak model tarafından elde edilmiştir. Bu değer modeli %99,9948 güven aralığında önemli (significant) olduğunu göstermektedir. Model F değerinin 6,86 olması da modelin önemli olduğunu göstermektedir. Ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesinin, tekrar edilen deneylerden elde edilen sonuçların ortalama karesine bölümü uyum eksikliği olarak tanımlanmaktadır ve değerinin 0,1'den büyük olması gerekmektedir. Bu durum tekrar edilen deneylerin sonuçlarının arasındaki farkın tahmin edilen deney sonuçları arasındaki farktan daha az olduğunu göstermektedir. (Ünşar 2019). 0,8434 uyum eksikliği değeri bu parametreye uymaktadır.

Design Expert modellerinin geçerli olması için p değerlerinin 0,05'ten küçük olması ve modellerin önemli olması gerekmektedir. Model sonuçlarına bakıldığında modele birinci derecen etki eden sadece A parametresi değerinin 0,05'ten küçük olduğu görülmektedir. İkili etkiler Design Expert tarafından modellenmemiştir. İkinci derece etkiler değerlendirildiğinde A² parametresinin değerinin 0,05'ten küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar neticesinde ZEO-Fe modifiye malzemesinin As (V) gideriminde A parametresinin yani pH değişkeninin giderim veriminde en önemli değişken olduğu söylenebilir. P <0,05 olduğu için istatistiksel olarak anlamlı ve ZEO-Fe doğal malzemesinin As (V) gideriminin modellenmesi ve optimizasyonunda etkili olduğu görülmektedir.

Şekil 4.20'de kontur grafikleri verilmektedir. (a) Zaman-pH kontur grafiğinde açık yeşilden koyu yeşil renge doğru gidildiğinde giderim verimi azalmaktadır. (b) üç boyutlu Zaman-pH grafiğinde de görüldüğü gibi pH 7 en optimum giderim parametresi olarak görülmektedir. pH 7'den alt ve üst değerlere doğru ilerlediğinde giderim verimi %90 verimden %85 verime doğru azalmaktadır. Modelin yanı sıra giderim verimi değerlerine bakıldığında farklı pH, zaman ve konsantrasyon koşullarında ZEO-Fe yüksek As (V) giderim performansı sergilemektedir. 20 ppb konsantrasyon seviyesinde ortalama giderim %82,5 iken 60 ppb konsantrasyon seviyesinde %87,2 ve 100 ppb seviyesinde %91 giderim verimi görülmektedir. Konsantrasyon seviyeleri arttıkça giderim veriminin arttığı görülmektedir. Adsorpsiyon ilk 15 dakikada büyük ölçüde doygunluğa ulaşırken 30 dakikada farklı parametrelerde maksimum seviyelere ulaştığı ve 45 dakika süresinde sabit kaldığı ya da desorpsiyon sürecinin başladığı görülmektedir. Sırasıyla (c) ve (d) grafiklerinde tahmin edilen değerler ile deney sonuçları grafiği ile olasılık-hata grafiği verilmektedir. Noktaların lineer çizgi üzerinde dağılım göstermeleri modelin veriler ile uyumluluğunu göstermektedir. Tahmin edilen değerler model tarafından belirlenen regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan sonuçlardır.

Çizelge 4.15. MOF modeli ANOVA test sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	p değeri
Model	822,14	11	74,74	15,07	0,0039
A - pH	16	1	16	3,23	0,1324
B - Zaman (dk)	25	1	25	5,04	0,0470
C - Konsantrasyon (ppb)	1	1	1	0,2	0,6722
AB	100	1	100	20,16	0,0065
AC	196	1	196	39,52	0,0015
A ²	156,67	1	156,67	31,59	0,0025
B ²	3,41	1	3,41	0,69	0,4447
C ²	101,09	1	101,09	20,38	0,0063
A ² B	112,5	1	112,5	22,68	0,0050
A ² C	12,5	1	12,5	2,52	0,1733
AB ²	18	1	18	3,63	0,1151
Kalan/Hata	24,8	5	4,96	-	-
Uyum Eksikliği	4	1	4	0,77	0,4300
Yalın Hata	20,8	4	5,2	-	-
Düzeltilmiş Ortalamalar Toplamı	846,94	16	-	-	-

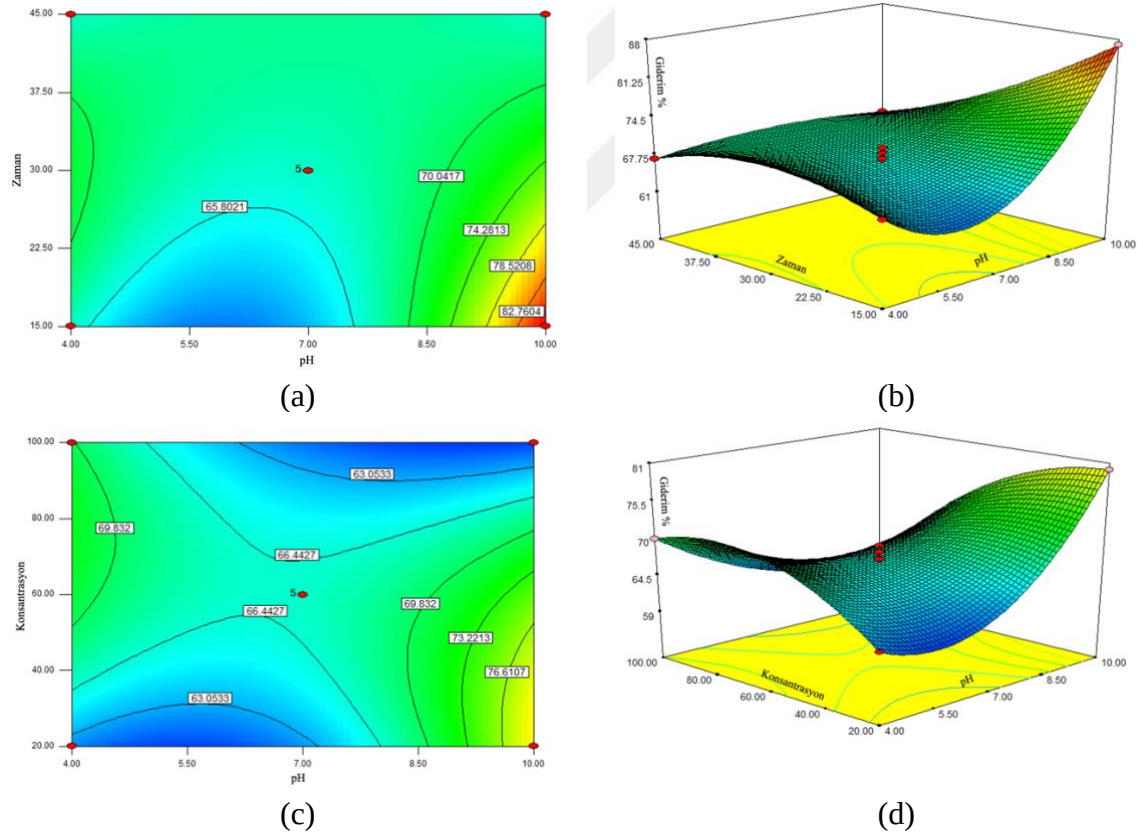
Çizelge 4.15 üç farklı değişken ile elde edilen kübik model sonuçları ile ANOVA test sonuçları verilmektedir. Zaman, pH ve konsantrasyon olmak üzere üç bağımsız değişken Design Expert yazılımı ile modellenerek MOF nano-malzemesinin As (V) giderim verimi optimize edilmiştir. Model'in uyumlu olması için adimsal regresyon (stepwise) yöntemi seçilmiştir. MOF nano-malzemesinin As (V) giderimi Zaman-pH, Konsantrasyon-pH ve Konsantrasyon-Zaman parametreleri ile modellenmiştir.

Çizelge 4.16. MOF modeli istatistiksel analiz sonuçları

Parametre	Değer
Standart Sapma	2,23
Ortalama	66,94
Varyasyon Katsayısı (%)	3,33
R ²	0,9707
Adj – R ² (Düzeltilmiş R ²)	0,9063
Hassasiyet	15,499

$$\text{Denklem: } 66,8+2*A+2,5*B-0,5*C-5*AB-7*AC+6,1*A^2-0,9*B^2-4,9*C^2-7,5*A^2B-2,5*A^2C+3*AB^2$$

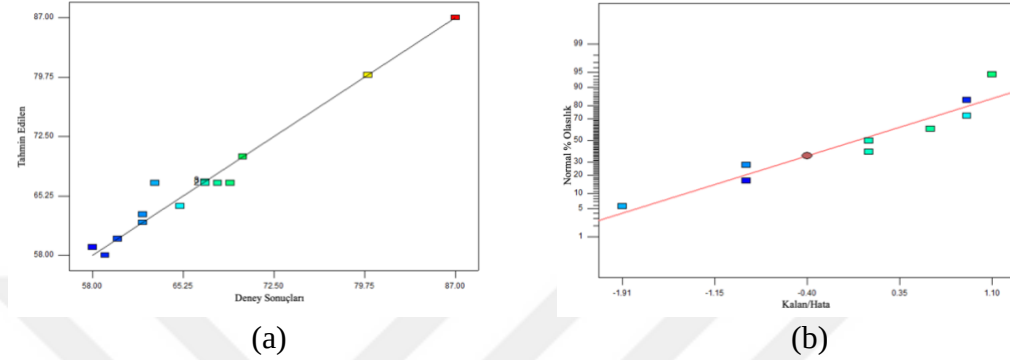
Çizelge 4.16’da MOF modeli istatistiksel analiz sonuçları verilmiştir. Modelin R^2 değeri 0,9707 olarak hesaplanmıştır. Modelin geçerliliği ve kullanılan malzemelerin As (V) giderim verimini doğru temsil ettiği hata analizi, uyum eksikliği ve kareler toplamı gibi parametrelerle kontrol edilmektedir. Ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesinin, tekrar edilen deneylerden elde edilen sonuçların ortalama karesine bölümü uyum eksikliği olarak tanımlanmaktadır ve değerinin 0,1’den büyük olması gerekmektedir. Bu durum tekrar edilen deneylerin sonuçlarının arasındaki farkın tahmin edilen deney sonuçları arasındaki farktan daha az olduğunu göstermektedir. (Ünşar 2019). 0,77 uyum eksikliği değeri bu parametreye uymaktadır. Giderim verimi %, konsantrasyon ppb ve zaman dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.21. (a) MOF Zaman-pH kontur grafiği, (b) MOF Zaman-pH üç boyutlu giderim grafiği, (c) MOF Konsantrasyon-pH kontur grafiği, (d) MOF Konsantrasyon-pH üç boyutlu giderim grafiği

ANOVA testi sonucunda elde edilen p değeri ise 0,0039’dan küçük olarak model tarafından elde edilmiştir. Bu değer modeli %99,9961 güven aralığında önemli (significant) olduğunu göstermektedir. Model F değerinin 15,07 olması da modelin önemli olduğunu

göstermektedir. Ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesinin, tekrar edilen deneylerden elde edilen sonuçların ortalama karesine bölümü uyum eksikliği olarak tanımlanmaktadır ve değerinin 0,1'den büyük olması gerekmektedir (Ünşar 2019).



Şekil 4.22. (a) MOF modeli tahmin edilen sonuçlar ile deney sonuçları, **(b)** MOF modeli olasılık-hata grafiği

Design Expert modellerinin geçerli olması için p değerlerinin 0,05'ten küçük olması ve modellerin önemli olması gerekmektedir. Model sonuçlarına bakıldığında modele birinci derecen etki eden A, B ve C parametre değerlerine bakıldığında sadece B parametresinin 0,05 altında 0,047 olduğu görülmektedir. İkili etkiler değerlendirildiğinde AB ve AC parametre değerlerinin 0,05'ten küçük olduğu görülmektedir. İkinci derece etkiler değerlendirildiğinde A^2 ve C^2 parametre değerlerinin 0,05'ten küçük olduğu ve modele etki etki görülmektedir. $P < 0,05$ olduğu için istatistiksel olarak anlamlı ve MOF nano-malzemesinin As (V) giderimi modellenmesi ve optimizasyonunda etkili olduğu görülmektedir.

Şekil 4.21'de MOF Design Expert grafikleri görülmektedir. Mavi-turkuaz-yeşil-sarı-kırmızı renklerine doğru sırayla gidildiğinde giderim verimi artmaktadır. Zaman-pH kontur grafiğinde pH 4 ile 7 arasında ilk 25 dakikalık karıştırma zamanında yaklaşık %66 giderim oranı ile en düşük giderim verimi elde edilmektedir. pH 10 değerine yaklaştığında karıştırma süresi yaklaşık 20 dakikada giderim verimi %83 giderim verimi ile en yüksek seviyeye ulaşmaktadır. Üç boyutlu grafikte (b) görüldüğü üzere artan pH giderim As (V) giderim verimini artırmaktadır. MOF nano-malzemesinin point of zero charge (PZC) değeri yaklaşık 4 civarındadır. Bu noktanın üzerinde MOF yüzeyi negatif yüklüdür. As (V) pH 4 üzerinde sırasıyla $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ türleri baskındır. Bu nedenle hızlı bir elektrostatik etki nedeniyle gerçekleşen hızlı bir adsorpsiyon yerine zamanla asidik MOF ve bazik As (V) türleri arasında gerçekleşen asit-baz etkileşimleri olmaktadır (Assad vd. 2020). MOF asiditesi arttıkça (pKa değeri ile ters orantılı) pH 4 üzerinde As (V) adsorpsiyonu artmaktadır. Konsantrasyon-Zaman kontur grafiğinde ise 20 ppb ile 40 ppb arasında pH 4 ile 7 arasında en düşük giderim verimi görülürken 80 ppb ile 100 ppb arasında pH 5 ile 10 arasında en düşük verim görülmektedir. Yüksek pH ve düşük konsantrasyon değeri en ideal As (V) adsorpsiyon aralığı olarak görülmektedir. Üç boyutlu

grafikte de görüldüğü gibi pH artıkça artan giderim verimi görülmektedir. As (V) giderim verimi %65 seviyelerinden %81 seviyelerine kadar çıkmaktadır.

Çizelge 4.17. ZEO, ZEO-Fe ve MOF optimizasyon değerleri

ZEO, ZEO-Fe ve MOF Optimizasyon						
Zaman	pH	Konsantrasyon	ZEO (%)	ZEO-Fe (%)	MOF (%)	Tercih Oranı
15	9,3	22	45	83	82	0,526
15	9,5	24	43	83	85	0,524
31	4	100	41	90	70	0,484
32	4	100	41	90	70	0,484

Çizelge 4.17’de ZEO, ZEO-Fe ve MOF malzemelerinin optimizasyon değerleri verilmektedir. Maksimum As (V) giderim koşullarının sağlanması için, adsorpsiyon çalışmalarında uygun aralığın belirlenmesi ve optimizasyonu önemlidir. ZEO, ZEO-Fe ve MOF kullanılması planlanan As (V) giderim tesislerinde düşük maliyet ve yüksek giderim verimi için parametreler optimize edilmiştir. Zaman minimize edilerek giderim sürecinde harcanması planlanan enerji minimum miktarda tutularak aynı zamanda arıtılan su miktarının maksimum seviyede olması hedeflenmiştir. Suların pH ve konsantrasyon değerleri değişiklik gösterdiği için aralık değerinde bırakılmıştır ve giderim miktarı maksimum seviyede tutulmuştur. Çizelge 4.18’de ise aynı malzemelerin validasyon deney sonuçları verilmektedir.

Çizelge 4.18. ZEO, ZEO-Fe ve MOF validasyon deney sonuçları

ZEO, ZEO-Fe ve MOF Validasyon					
ZEO (%)	Deney (%)	ZEO-Fe (%)	Deney (%)	MOF (%)	Deney (%)
45	34	83	85	82	84
43	33	83	86	85	86
41	40	90	91	70	69
41	39	90	92	70	70

Bunun sonucunda Design Expert yazılımı ZEO, ZEO-Fe ve MOF malzemeleri için 0,484 ile 0,52 tercih aralığında yukarıdaki optimizasyon koşullarını vermiştir. ZEO, ZEO-Fe ve MOF malzemeleri kullanılarak bu parametreler arasında gerçekleştirilen As (V) kesikli adsorpsiyon koşullarında yukarıda verilen optimizasyon koşulları Design Expert tarafından belirlenmiştir. Adsorpsiyon süresi 15 dakika, 22 ppb başlangıç As (V) konsantrasyonu ve 9,3 pH en ideal optimizasyon koşulu olarak belirlenmiştir. Dördüncü en ideal adsorpsiyon koşulu ise 32 dakika, pH 4 ve 100 ppb olarak belirlenmiştir. Bu koşullar belirlenen sınırlar ve parametreler dahilinde en ideal koşulları vermektedir. ZEO için hata yüzdesi %2,4 ile %23,25 arasında değişmektedir. Bu yüksek hata yüzdesinin ZEO doğal malzemesinin düşük adsorpsiyon kapasitesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. ZEO-Fe

malzemesi bu nedenle geliştirilmiş ve adsorpsiyon kapasitesi artırılmıştır. ZEO-Fe modifiye malzemesinin hata yüzdesi ise %1,11 ile %3,62 arasındadır. ZEO doğal malzemesinin adsorpsiyon kapasitesinin artmasına ek olarak model ile hata yüzdesi oranı da büyük ölçüde azaltılmış ve tez kapsamında ZEO-Fe modifiye malzemesi başarıyla geliştirilmiştir. ZEO doğal malzemesine göre daha üstün özelliklere sahip ZEO-Fe malzemesi tez kapsamında başarıyla As (V) denemeleri gerçekleştirilmiştir. MOF nano-malzemesi en yüksek %2,43 hata yüzdesi As (V) adsorpsiyonu Design Expert modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Doktora tez kapsamında belirlenen parametreler aralığında ZEO, ZEO-Fe ve MOF malzemelerinin Design Expert ile modellenmesi gerçekleştirilmiş ve daha sonra optimizasyon koşulları test edilerek validasyon gerçekleştirilmiştir. Yukarıda belirlenen optimizasyon koşullarında model elde edilmesi gereken adsorpsiyon yüzdesini belirlemiştir. Laboratuvar koşullarında bu deney setleri denenerek model ile uyumluluk son olarak validasyon testine tabi tutulmuştur. Tez kapsamında geliştirilen ZEO-Fe ve MOF malzemesi yüksek validasyon değerleri ile modelin güvenilirliği tekrar kanıtlamaktadır.

4.3. Kinetik ve İzotermeler

Şekil 4.23'te MOF ve ZEO-Fe kinetik çalışmaları verilmektedir. As (V) giderimi için 0,3 g/L MOF ve ZEO-Fe kullanılarak gerçekleştirilen kinetik çalışmaları 30 dakikada tamamlanmıştır. Her 5 dakika aralıklarda alınan örnekler ile MOF ve ZEO-Fe kinetik modeli çıkartılmıştır. Ayrıca Design Expert kullanılarak elde edilen uygun çalışma aralıklarında çalışılmıştır. MOF için ideal konsantrasyon ve pH sırasıyla 60 ppb ve 10 iken bu değerler ZEO-Fe için sırasıyla 100 ppb ve 7'dir. Adsorpsiyon prosesi mekanizmasını anlamak için Pseudo I, Pseudo II ve Elovich kinetik denklemleri çıkarılmıştır. Kinetik modeller adsorpsiyon prosesinin hızını, hız sınırlayıcı basamaklarını ve deneysel kinetik verilerini bulmaya yardımcı olmaktadır. Denge halinde MOF ve ZEO-Fe üzerine adsorplanan As (V) miktarı Q_e , başlangıç As (V) konsantrasyonu C_0 (mg/l), denge halindeki konsantrasyon C_e , solüsyon hacmi V (L) ve solüsyon içerisindeki malzeme ağırlığı W olarak gösterilmektedir.

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} \times V$$

Pseudo I (Ho ve McKay 1999):

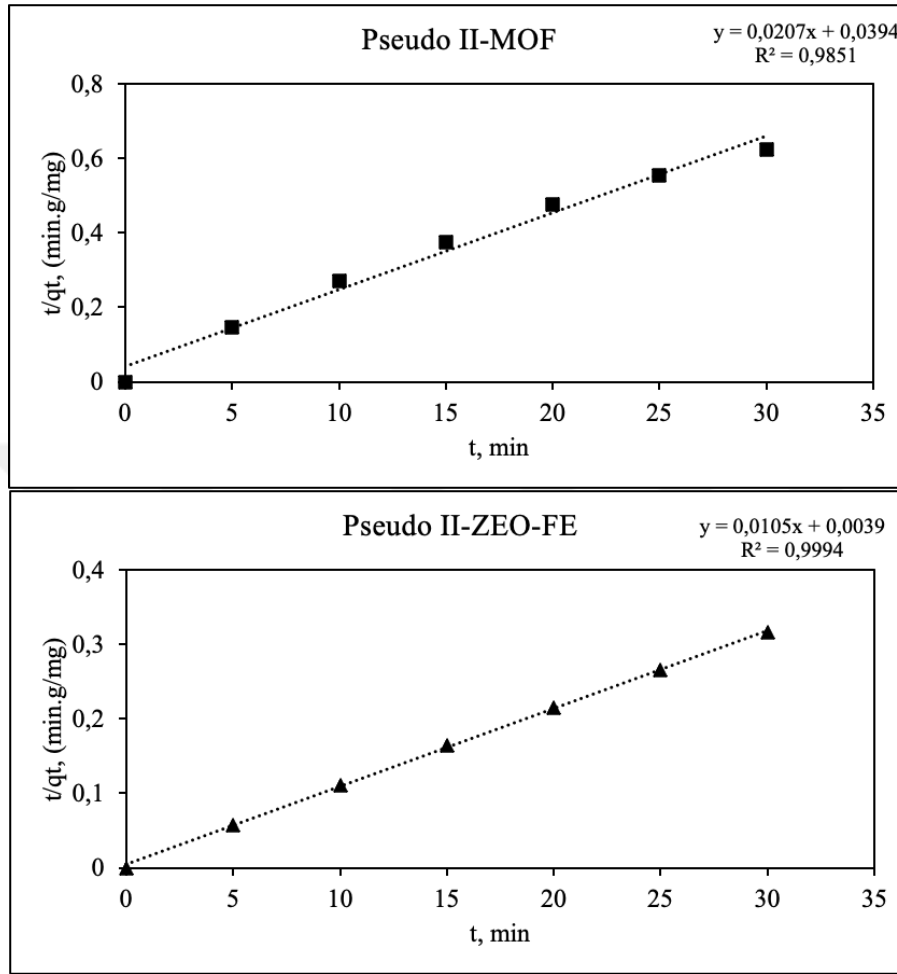
$$\ln(q_{e\text{exp}} - q_t) = -k_1 t + \ln q_{e\text{theo}}$$

Pseudo II (Ho ve McKay 1999):

$$t/q_t = t/q_e + t/k_2 q_e^2$$

Elovich (Aharoni vd. 1970; Ahmed 2016):

$$q_t = 1/b \ln(ab) + 1/b \ln t$$



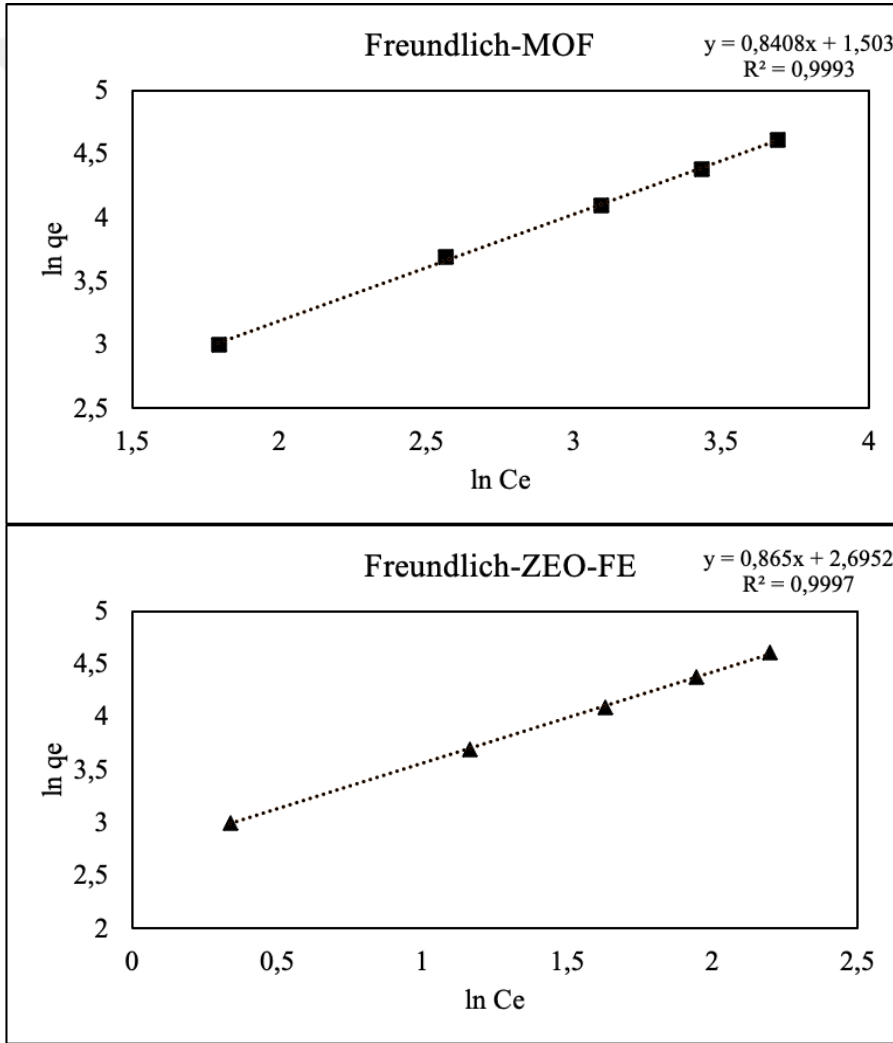
Şekil 4.23. MOF ve ZEO-Fe kinetik çalışmaları

Hız sabiti k_1 (dk^{-1}), q_t (mg/g) t zamanında malzeme üzerine adsorplanan As (V), q_e (mg/g) denge zamanında adsorplanan miktardır. Grafik $\ln(q_{e,\text{exp}} - q_t)$ t 'ye karşı çizilmiştir, $q_{e,\text{theo}}$ ve k_1 değerleri hesaplanmıştır (Simonin 2016). Pseudo II için, k_2 (g/mg.dk) adsorpsiyon hız sabitidir. Grafik t/q_t t 'ye karşı çizilmiştir ve grafikten q_e ile k_2 değerleri çıkarılmaktadır (Sun vd. 2015). Elovich denkleminde, a (mg/g.dk) başlangıç adsorpsiyon hızı ve b (mg/g) kimyasal adsorpsiyon aktivasyon enerjisi ve yüzey dağılımı ile alakalıdır. $1/b$ serbest adsorpsiyon bölgelerini göstermektedir. Grafik $q_t \ln t$ 'ye karşı çizilmektedir. Genel olarak Elovich denklemi adsorpsiyon mekanizmasındaki kimyasal adsorplamayı açıklamaktadır (Ghaedi vd. 2014).

Doktora tez kapsamında MOF ve ZEO-Fe kullanılarak gerçekleştirilen As (V) adsorpsiyon kinetiği en yüksek R^2 değerine sahip Pseudo II ile açıklanmaktadır. MOF için R^2 değeri 0,9851 iken ZEO-Fe için 0,9994 elde edilmiştir. Yüksek R^2 değeri yüksek güven aralığında modeli açıklamaktadır. Ayrıca Pseudo II kinetiğine göre: As (V) iyonlarının adsorplanma hızı, aktif bölgelere adsorplanan As (V) iyonları ile doğru orantılıdır. Ayrıca

adsorplanma hızı kontrol mekanizması elektron değişimi ile gerçekleştiren kimyasal sorpsiyon mekanizmasıdır (Albadarin vd. 2017).

Şekil 4.24'te MOF ve ZEO-Fe malzemeleri izoterm çalışma sonuçları verilmektedir. Design Expert sonuçlarına uyumlu olarak kinetik çalışmalarında olduğu gibi parametreler belirlenmiştir. Konsantrasyonlar 20-40-60-80-100 aralığında iken her iki malzeme için 50 ml hacim ve 0,3 g/L adsorban miktarı belirlenmiştir. MOF için pH 10 seçilirken ZEO-Fe için pH 7 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için Langmuir, Freundlich ve Radushkevich izoterm denklemleri incelenmiştir. En uygun modeli bulmak için R^2 değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.24. MOF ve ZEO-Fe izoterm çalışmaları

Langmuir izotermi gazların katı yüzeylere adsorpsiyon mekanizmasını şu hipotezler ile açıklamak için geliştirilmiştir. (i) sınırlı sayıda ulaşılabilir adsorpsiyon bölgeleri, (ii) tersine adsorpsiyon, (iii) bir bölgeye bir seferliğine adsorpsiyon ve (iv) adsorbatlar arasında

temas olmaması (Tran vd. 2017). Freundlich izoterm denklemi ideal olmayan sorpsiyonlar için geliştirilmiştir. Heterojen sorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için kullanılır (Hameed vd. 2007). Radushkevich izoterm denklemi ise adsorpsiyon prosesindeki serbest enerjiyi de hesaplamaktadır (Demiral vd. 2008).

$$\text{Langmuir:} \quad C_e/q_e = 1/K_L Q_{\max} + C_e/Q_{\max} \quad R_L = 1/(1+K_L C_0)$$

$$\text{Freundlich:} \quad \ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$

$$\text{Radushkevich:} \quad \ln q_e = \ln Q_m + \beta \varepsilon^2 \quad \varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$$

Langmuir denkleminde denge halindeki adsorbat konsantrasyonu C_e (mg/L), adsorplanan adsorbat miktarı q_e (mg/g), Q_0 adsorpsiyon kapasitesidir. R_L faktörü 0 ile 1 arasında değişen adsorpsiyon prosesinin uygun olup olmadığını belirlemektedir. Freundlich denkleminde K_F (L/mg) adsorpsiyon sabitidir ve adsorpsiyon kapasitesi ile alakalıdır. Freundlich sabiti n ise adsorpsiyon yoğunluğunu ve heterojen yapısını göstermektedir. Radushkevich denkleminde β Radushkevich sabitidir, Q_m (mg/g) ise maksimum adsorpsiyon miktarıdır. Polanyi potansiyeli ise ε ile gösterilmektedir, R gaz sabitidir (8,314 J/mol.K) ve sıcaklık (K) T ile gösterilmektedir.

Doktora tez kapsamında MOF ve ZEO-Fe kullanılarak gerçekleştirilen As (V) adsorpsiyon izotermi en yüksek R^2 değerine sahip Freundlich ile açıklanmaktadır. MOF için R^2 değeri 0,9993 iken ZEO-Fe için 0,9997 elde edilmiştir. Yüksek R^2 değeri yüksek güven aralığında modeli açıklamaktadır. Ayrıca Freundlich izoterm denklemine göre: As (V) konsantrasyonundaki değişiklik adsorbe edilen As (V) miktarını etkilememektedir. Çizelge 4.19’da arsenik giderimi yapan adsorbanlar ve değerleri verilmektedir (Asere vd. 2019). Arsenik giderimi prosesinin Pseudo II kinetiğine ve Freundlich izotermine uygun olduğu literatürde de görülmektedir.

Çizelge 4.19. Arsenik giderimi yapan diğer adsorbanlar ve değerleri

Adsorbanlar	Doz (g/L)	Qe (mg/g)	Kinetik Model	İzoterm	Kaynaklar
Bakır kaplı selüloz	1	98,89	Pseudo II	Langmuir	Ouedraogo vd. 2015
Aljinat taneleri	11,3	3,4	Pseudo II	Freundlich	Ocinski vd. 2016
Zirkonyum katkılı aljinat taneleri	2,5	32,3	Pseudo II	Freundlich	Kwon vd. 2016
Kitosan kaplı adsorban	-	56,5	Pseudo II	Freundlich	Boddu vd. 2008
Demir katkılı kitosan	0,2	6,48	Pseudo II	Freundlich	Gang vd. 2010
MOF	0,3	0,16	Pseudo II	Freundlich	Bu çalışma
ZEO-Fe	0,3	0,32	Pseudo II	Freundlich	Bu çalışma

4.4. Kolon Çalışmaları

Doktora tez kapsamında kullanılan kolon parametreleri Çizelge 4.20’de verilmiştir. 15 cm malzeme yüksekliği ve 1,8 cm çapında kolon genişliği bulunmaktadır. Farklı yükleme hızları ve buna bağlı olarak farklı BYTS denenerek TZEO ve TZEO-DO malzemesinin As (V) giderim verimi hesaplanmıştır. Yukarıdan aşağı akışlı ve sabit yatak kolon tipi olarak belirlenmiştir. Parametreler literatüre uygun aralıklar seçilerek belirlenmiştir (Xu vd. 2002; Jeon vd. 2009).

Çizelge 4.20. Kolon çalışmaları As (V) giderim parametreleri

Akış Hızı	Yükleme Hızı	Yükleme Hızı	BYTS
ml/sn	ml/dk.cm ²	L/sn.m ²	dk
1,5	0,6	0,1	25,3
3	1,2	0,2	12,7
4,5	1,8	0,3	8,5

Şekil 4.25’te farklı (a) ve (b) kolonları görülmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda uygun parametreleri elde etmek amacı ile tez deneylerine (b) resminde görülen kolon ile devam edilmiştir. Bu kolonu kullanmaktaki amaç dikey yüzey alanını artırarak düşük yüklenme hızlarında, yüksek BYTS değerlerine ulaşmaktır. BYTS ile As (V) adsorpsiyon verimi doğru orantılıdır.



(a)



(b)

Şekil 4.25. (a) 1,1 cm çapında kolonlar, **(b)** pompa ve 1,8 çapında kolon

Kolon çalışmalarında TZEO ve TZEO-DO malzemeleri kullanılmıştır. Aynı hacim, boyut ve kütlede yatak malzemeleri kullanılmıştır. R-TZEO-DO malzemesi 3 gün boyunca kullanıldıktan sonra 0,1 M NaOH ile rejenere edilen TZEO-DO malzemesidir. 0,1 L/sn.m² yükleme hızında 30 dakika boyunca rejenere edilmiştir. Akış hızları LongerPump (BT100-

2J) peristaltik pompa ile ayarlanmıştır. Akış hızları, BYTS ve yükleme hızları üzerinden hesaplandıktan sonra belirlenerek karar verilmiştir.



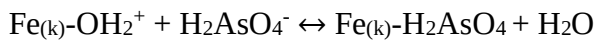
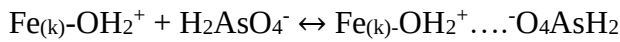
Şekil 4.26. (a) TZE doğal malzemesi, (b) TZE-DO modifiye kolon malzemesi

Şekil 4.26’de TZE ve TZE-DO malzemeleri görülmektedir. Doğal TZE malzemesi ve bu malzeme üzerinden geliştirilen TZE-DO malzemeleri kolon çalışmalarında As (V) giderim performansları incelenmiştir. TZE üzerinden geliştirilen TZE-DO malzemesinin basamakları aşağıdaki denklemlerde verilmektedir.

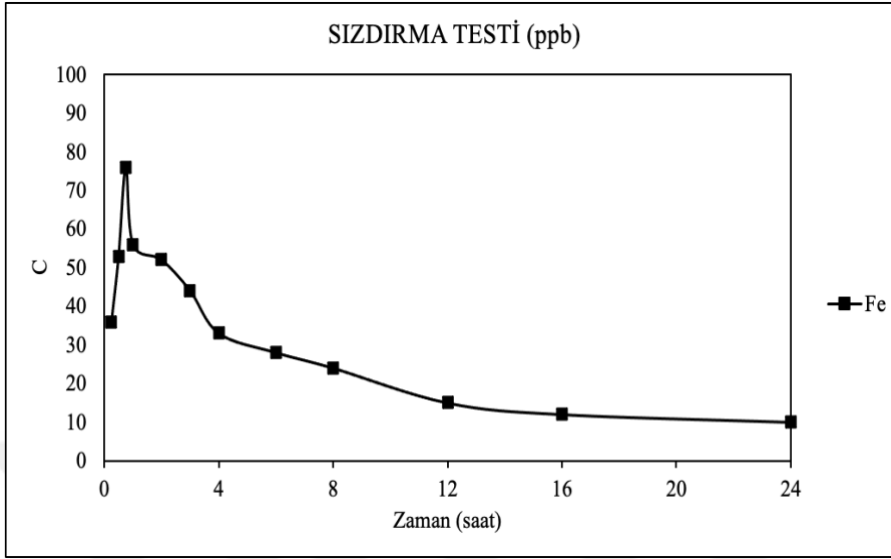


4.4.1. As-V giderimi

Demir bileşiklerinin sudaki As formları ile bileşik oluşturma eğilimi bilinmektedir (FeH_2AsO_4 ve FeH_2AsO_3). Su ortamında farklı pH seviyelerinde genellikle negatif yüklü (AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- , H_2AsO_4^-) olarak bulunan As (V), demir-oksit bileşikleriyle de kompleks oluşturma eğilimindedir. H_2AsO_4^- için arsenik kompleks örnekleri aşağıda verilmektedir (Başkan 2009).

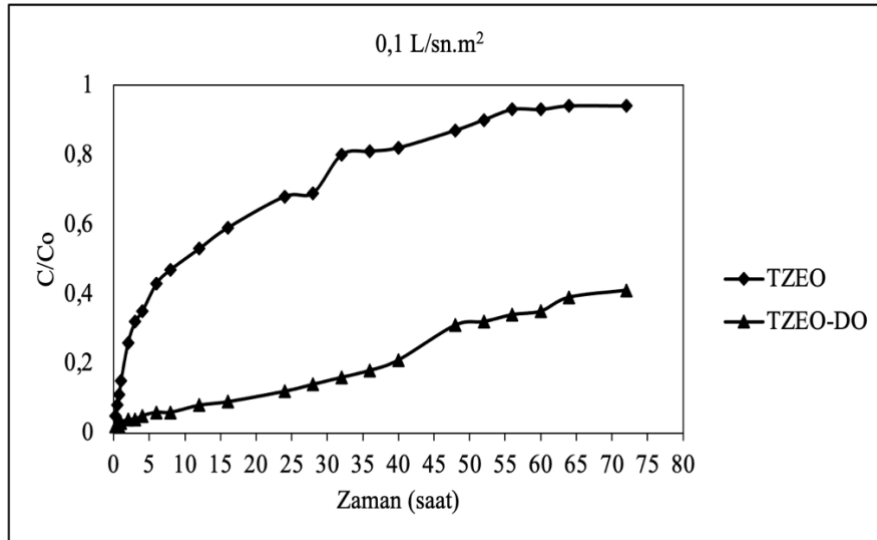


Demir-oksitlerinin yüzeyleri As (V) adsorpsiyonu için yüksek bileşik oluşturma eğilimi sahiptir. Ayrıca demir tuzları ile sudaki As türleri arasında ligand değişimleri yoluyla kompleks oluşumu gerçekleşmektedir. Bu duruma ek olarak demir-oksit yüzeyleri Lewis asidi ve As (V) iyonları OH^- içermesinden dolayı Lewis bazı olarak davranarak ligand değişim mekanizmasını tamamlamaktadırlar (Başkan 2009).



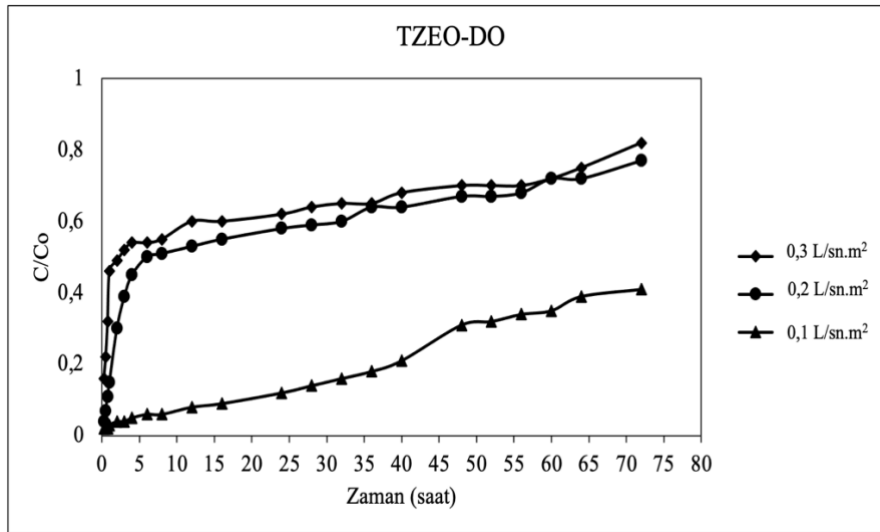
Şekil 4.27. TZEO-DO kolon sızdırma testi sonuçları

Şekil 4.27’de TZEO-DO kolon sızdırma test sonuçları verilmektedir. 0,1 L/sn.m² yükleme hızında 24 saat yukarıdan aşağı akışlı sabit yataklı sistemde DO ile kaplanmış TZEO-DO modifiye doğal malzemesinden sızan Fe miktarını bulmak için ICP-MS ile analiz yapılmıştır. İlk saatin sonunda 56 ppb’ye düşen Fe miktarı 45. dakikada en yüksek konsantrasyona 76 ppb’ye ulaşmaktadır. Birinci saatten sonra sürekli azalan Fe konsantrasyonu 12, 16 ve 24 saat sonra sırasıyla 15, 12 ve 10 ppb konsantrasyonlara inmektedir. İnsani tüketim amaçlı sular hakkındaki yönetmelikte Fe limit değeri 200 ppb olduğu göz önünde bulundurularak sızan Fe miktarının, limitin oldukça altında ve kolon çalışmalarına uygun olduğu görülmektedir.



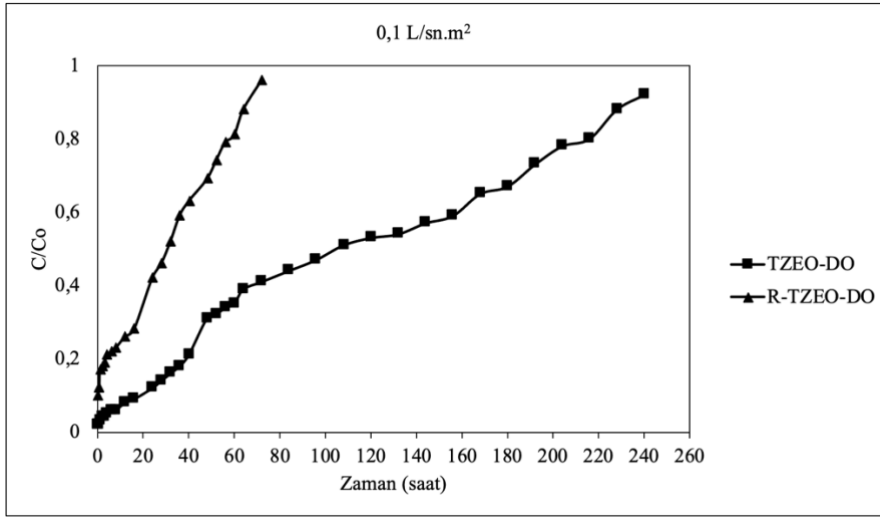
Şekil 4.28. TZEO ve TZEO-DO kolon kırılma eğrileri

Şekil 4.28’de TZEO ve TZEO-DO malzemeleri 72 saat boyunca 0,1 L/sn.m² yükleme hızı ile yukarıdan aşağı akışlı sabit yataklı kolon çalışmasında denenmiştir. 100 ppb As (V) konsantrasyonu 72 saat boyunca belirli aralıklarla takip edilerek As (V) konsantrasyonu ICP-MS ile ölçülmüştür. Tüm kolon çalışmalarında As (V) stok çözeltisi kullanılmış ve pH 7 olarak ayarlanmıştır. Birinci saat içerisinde TZEO giderim verimi %95’ten %85’e gerilerken 4, 8, 12 ve 24 saat sonra giderim verimleri sırasıyla %65, %57, %47 ve %32 olarak bulunmuştur. Giderek azalan giderim verimleri 48 saat sonra %13 ve 72 saat sonra %6 olarak tespit edilmiştir. TZEO-DO verimi ise ilk saat içerisinde %98’den %97’ye azalmıştır. Daha sonra 4, 8, 12, ve 24 saat sonra giderim verimleri sırasıyla %95, %94, %92 ve %88 olarak bulunmuştur. Giderim verimleri 48 saat sonra %69 ve 72 saat sonra %59 olarak tespit edilmiştir. TZEO-DO modifiye malzemesi TZEO doğal malzemesine kıyasla üstün As (V) giderim verimi sağlamaktadır. TZEO-DO ilk 16 saat içerisinde 0,1 L/sn.m² yükleme hızında %98 giderim veriminden %91 giderim verime düşüş gösterse dahi çıkış As konsantrasyonu yasal limit olan 10 ppb altındadır.



Şekil 4.29. Farklı yükleme hızlarında TZEO-DO kolon kırılma eğrileri

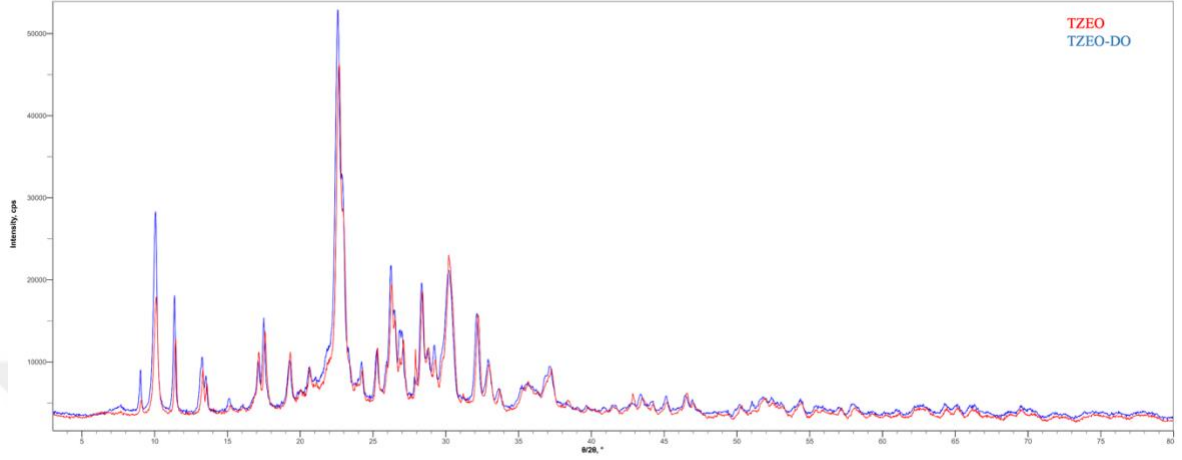
Şekil 4.29’da farklı yükleme hızlarında TZEO-DO kolonu test edilmiştir. TZEO-DO daha iyi As (V) giderim performansı gösterdiği için tercih edilmiştir. En ideal giderim için akış hızını bulmak için 3 farklı yükleme hızı test edilmiştir. Bu yükleme hızlarına karşılık gelen hidrolik parametreler Çizelge 4.20’de verilmiştir. 72 saat TZEO-DO malzemesi 0,1, 0,2 ve 0,3 L/sn.m² yükleme hızında ve 100 ppb konsantrasyonda As (V) giderimi gerçekleştirilmiştir. Birinci saat sonunda 0,2 ve 0,3 L/sn.m² yükleme hızlarında giderim verimi sırasıyla %85 ve %54 olarak ölçülmüştür. 0,2 ve 0,3 L/sn.m² yükleme hızı TZEO-DO malzemesi ile As (V) giderimi için uygun yükleme hızları değildir. İlk saat içerisinde kolon su çıkış oranları yasal sınırın üstüne çıkmaktadır. 4 saat sonra giderim verimleri sırasıyla %55 ve %46 olarak ölçülmüştür. Akış hızları yüksek olduğundan gerekli BYTS değerini ve yükleme hızları değerleri sağlanamadığı için As (V) kolon içerisinde TZEO-DO ile temas edememektedir. Bu nedenle 0,1 L/sn.m² yükleme hızı en ideal parametredir.



Şekil 4.30. TZEO-DO ve R-TZEO-DO kolon kırışma eğrileri

Şekil 4.30'da TZEO-DO ve R-TZEO-DO malzemeleri ile kolon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 100 ppb ile gerçekleştirilen bu çalışmada R-TZEO-DO, 72 saat kullanım ömrünü tamamladıktan sonra 0,1 M NaOH ile 30 dakika süre boyunca rejenere edilen TZEO-DO malzemesidir. En ideal yükleme hızı 0,1 L/sn.m² ve ideal malzeme TZEO-DO olarak belirlendikten sonra kolon 10 gün süre kesintisiz olarak çalıştırılmıştır. Giderim verimleri 120, 144, 168, 192, 216 ve 240 saat sonra sırasıyla %47, %43, %35, %27, %20 ve %18 olarak elde edilmiştir. R-TZEO-DO malzemesi 1 saat sonra %83, 4 saat sonra %79 ve 24 saat sonra %58 giderim gerçekleştirmektedir. Kısa sürede 10 ppb üzerinde çıkış suyu konsantrasyonu vermektedir. R-TZEO-DO malzemesi yenilenme işlemi sırasında ve kolon işletilmesi sırasında kaçan Fe iyonları ve doyuma ulaşan kolon malzemesi nedeniyle düşük verim ile As (V) giderim verimi gerçekleştirdiği düşünülmektedir. Kırılma noktası olarak %88 verime düşülen ve yasal sınır olan 10 ppb üzerine çıkılan 24 saat baz alınmıştır. Kolon 16. Saat çıkış konsantrasyonu 9 ppb iken 24. saat çıkış konsantrasyonu 12 ppb olarak tespit edilmiştir.

4.4.2. X-Işınlari kırınımı (XRD) analizi



Şekil 4.31. TZE ve TZE-DO XRD analiz sonuçları

Şekil 4.31’te görüldüğü üzere TZE ve TZE-DO malzemelerinin XRD analiz sonuçları verilmektedir. TZE ile ZEO doğal malzemesi farklı boyutlarda aynı malzemelerdir. TZE 1,6 ile 3 mm aralığında iken ZEO 0,1 mm boyutundadır. Bu nedenle aynı XRD grafikleri sergilemektedirler. Tipik zeolit (klinoptilolit) sinyalleri görülmektedir. Bunlar sırasıyla 2θ : (110), (020), (200), (400) ve (330) sinyalleridir (Treacy ve Higgins 2001). Tipik Fe ve FeO sinyallerinde, sırasıyla 2θ : (111), (200), (110), (229), (311) ve (222) sinyalleri (Dadashi vd. 2015) ve tipik DO sinyalleri 2θ : sırasıyla (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0) sinyalleridir (Shagholani vd. 2015). Kırmızı ile görülen TZE sinyalleri ve mavi ile görülen TZE-DO sinyalleridir. İki sinyal arasındaki farklar DO ve FeO sinyalleridir.

4.4.3. X-Işını Floresans Spektrometre (XRF) analizi

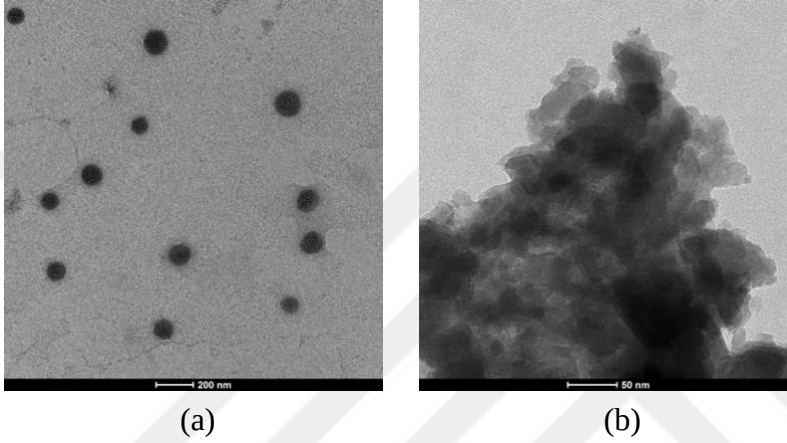
Çizelge 4.21’de XRF analizinde TZE-DO ile TZE arasındaki farklar görülmektedir. TZE ve ZEO sonuçları aynı malzemenin farklı boyuttaki halleri oldukları için benzer XRF sonuçları göstermektedir. ZEO-Fe malzemesinde Fe_2O_3 oranı %1,5’ten %15,2’ye çıkmasına rağmen TZE-DO %0,82 artarak %2,21’e çıkabilmiştir. Bu TZE boyutunun ZEO doğal malzemesine göre yaklaşık 15 ile 30 kat daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Malzeme boyutu arttıkça DO kaplanma oranı düşmektedir.

Çizelge 4.21. TZE ve TZE-DO XRF analizi

Malzeme	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Fe_2O_3	MgO	Diğer
TZE	70	13,1	3,24	2,85	1,39	1,06	8,36
TZE-DO	73,1	13,1	1,09	1,98	2,21	0,8	7,72

4.4.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi

Şekil 4.32’de (a) TZEO ve (b) TZEO-DO malzemelerinin TEM görüntüleri verilmektedir. (a) TZEO görüntüsünde tipik zeolit (klinoptilolit) (b) TZEO-DO görüntüsünde DO etkisi görülmektedir. Klinoptilolit 200 nm’den küçük, düzenli oval şeklinde ve amorf bir görüntüye sahiptir (Khojaewa vd. 2019). TZEO-DO TEM görüntüsünde ise kümelenmiş DO yapıları görülmektedir.



Şekil 4.32. (a) TZEO TEM görüntüsü, (b) TZEO-DO TEM görüntüsü

4.4.5. Yüzey alanı ölçümü (BET) analizi

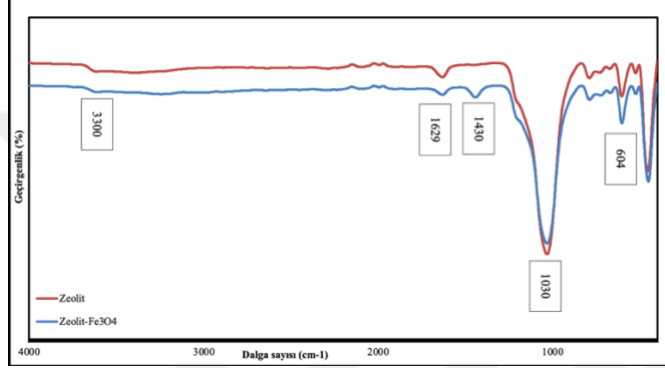
Çizelge 4.22’de TZEO ve TZEO-DO malzemelerinin yüzey alanlarına ait bilgiler verilmektedir. Yüksek mezoporlu yapıya sahip As (V) giderimi kolon çalışması için uygun malzeme olarak seçilmiştir. Yeterli yüzey alanına sahip malzemeler DO ile kaplama işlemleri sonrasında As (V) giderim verimi artırılması hedeflenmiştir.

Çizelge 4.22. TZEO ve TZEO-DO BET analizi

Malzemeler	BET Yüzey Alanı	Dış Yüzey Alanı	Gözenek hacmi	Gözenek Dağılımı (%)		Ortalama gözenek çapı
	m ² /g	m ² /g	cm ³ /g	V _{mikro}	V _{mezo}	nm
TZEO	26,076	24,682	0,007	14	86	3,695
TZEO-DO	29,316	27,779	0,008	13	87	3,967

4.4.6. Moleküler bağların tanımlanması (FT-IR) analizi

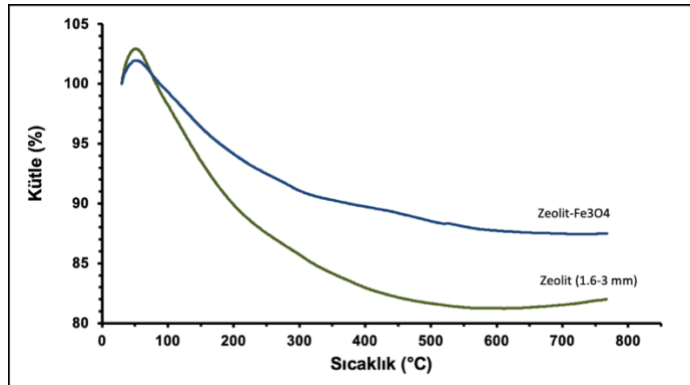
Şekil 4.33’de TZEO ve TZEO-DO malzemelerinin FT-IR analiz sonuçları verilmektedir. TZEO doğal malzemesi ZEO ile aynı malzeme olduğundan aynı FT-IR sinyallerini vermektedir. ZEO yapısındaki 800 ve 1030 cm^{-1} bölgesindeki gerilmeler sırasıyla Al-O ve Si-O gerilme titreşimlerine aittir (Boroglu ve Gurkaynak 2011). ZEO-Fe yapısındaki 3300 cm^{-1} bölgesindeki gerilmeler ise H_2O moleküllerine ait O-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Alshehri vd. 2017).



Şekil 4.33. TZEO ve TZEO-DO FT-IR analizi

4.4.7. Termogravimetrik özelliklerin tanımlanması (TGA) analizi

Şekil 4.34’de TZEO ve TZEO-DO malzemelerinin TGA analiz sonuçları verilmektedir. FT-IR analiz sonuçlarında olduğu gibi ZEO ile benzer TGA sonuçları görülmektedir. TZEO ve TZEO-DO malzemelerinde ise 200°C’ye kadar olan %10’luk kayıp serbest veya zeolit gözeneklerine adsorbe olmuş H_2O moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Musyoka vd. 2015). 500°C’ye kadar devam eden %10’luk kayıp ise ticari zeolit yapısında olduğu tahmin edilen organik bileşenler olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.34. TZEO ve TZEO-DO TGA analizi

5. SONUÇLAR

Doktora tez kapsamında sudan As (V) iyonlarının giderilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla DO, DO-TE ve MOF nano-malzemeleri sentezlenmiştir. ZEO ve TZEO doğal malzemeleri kullanılarak ZEO-Fe ve TZEO-DO modifiye malzemeleri de elde edilmiştir. DO, DO-TE, MOF, ZEO ve ZEO-Fe malzemeleri kesikli giderim sistemlerde test edilmiş ve MOF ve ZEO-Fe için kinetik ve izoterm denklemler oluşturulmuştur. TZEO ve TZEO-DO malzemeleri ise kolon çalışmalarında yukarıdan aşağı akışlı sabit yataklı kolon içerisinde test edilmiştir.

DO malzemesinin As (V) ile kompleks oluşturma eğilimi olduğundan potansiyel olarak yüksek As (V) giderim verimi olan bir manyetik nano-malzemedir. Düşük boyutlarda sentezlendiğinde yüksek manyetizma özelliklerine ulaşmakta ve sudan geri kazanımı kolaylaşmaktadır. Tez çalışmasında TEM analizlerinde görüldüğü gibi 20 nm altında DO sentezi gerçekleştirilmiştir. DO malzemesine ait özellikler ise XRD, FT-IR, BET, TGA ve PPMS analizleri ile belirlenmiştir. Design expert optimizasyon sonuçlarında ise pH 4,5-5 ve 8-9 aralığında giderim verimi %84 ile %89 aralığında değişmektedir. pH 9-10 aralığında giderim verimi en düşük performansını göstermektedir. Bu durum DO yüksek pH da yüzeyinin negatif olarak yüklenmesinden kaynaklanmaktadır. As (V) iyonları da baskın olarak negatif yüklü olduğundan giderim verimi düşmektedir. Zaman ile artan adsorpsiyon oranı ise 45 dakika içerisinde doyum noktasına ulaşp desorpsiyon sürecinin başlamadığını göstermektedir. Nano-malzeme olmasından dolayı kolon testleri yapılmayan DO malzemesi kesikli sistemlerde As (V) giderimi için ideal bir adsorban olarak kullanılabilir bir malzemedir. 0,3 g/L adsorban dozunda 45 dakikalık giderim süresi ve maksimum 100 ppb konsantrasyonda yüksek giderim performansı göstermiştir.

DO üzerinden geliştirilen DO-TE malzemesinin, 20 ve 100 ppb aralığında %90 civarında giderim verimini %99 oranına çıkarması hedeflenmiştir. DO etrafında taç eterler ile oluşturulan ikinci bir yüzey içerisine eklenen Fe (III) iyonları ile bu hedefe ulaşılması amaçlanmıştır. FT-IR analizi sonucunda istenilen bağlanmanın gerçekleştiği ve TGA analizi sonucunda kaplama kalınlığı hakkında bilgi edinilmiştir. XRD ve TEM analizi sonucunda da DO-TE malzeme yapısının oluştuğu kesinleştirilmiş ve PPMS analizi ile manyetik özellik üzerinde TE yapısının olumsuz etki yaratmadığı görülmüştür. DO-TE konsantrasyon 60 ppb ve 30 dakika aralığında en yüksek verimli giderimi gerçekleştirmektedir. Artan süre ile az da olsa giderim verimi artmaktadır. pH 7 ve 30 dakika da giderim veriminin en geniş olduğu aralık görülmektedir. pH 7'nin üzerinde DO-TE'nin As (V) giderim verimi giderek azalmaktadır. DO-TE As (V) giderim verimi DO ile benzerlik göstermesine rağmen DO-TE merkez değerlerde daha verimli As (V) giderimi yapmaktadır. Giderim verimleri %1 ve %2 mertebesinde farklılık gösterse de As (V) giderim optimizasyonu için önem taşımaktadır. DO-TE As (V) giderim optimizasyonu incelendiğinde pH 7, konsantrasyon 60 ppb ve 30 dakika ideal giderim parametreleri olarak görülmektedir. pH 5,5 den aşağıda ve pH 8'in üzerinde giderim verimi azalmaktadır. Bununla birlikte DO-TE yapısı sentezlemenin maliyeti göz önünde bulundurulduğunda DO-TE yapısı ticari olarak gelir elde edilebilecek elementlerin (iyonların) geri

kazanılmasında kullanılması mühendislik ve ekonomik açıdan daha uygun olacağı düşünülmektedir.

ZEO doğal malzemesi ZEO-Fe modifiye malzemesinin geliştirilmesi için platform olarak kullanılmıştır. Maliyet açısından ucuz olması, küçük boyutu ve geliştirilebilir yüzey alanı nedeniyle tercih edilmiştir. XRF analizinde %1,5 olan Fe_2O_3 oranı ZEO-Fe malzemesinde %15,2 oranına çıkarılarak As (V) ile kompleks yapma özelliği geliştirilmiştir. Aynı zamanda FeCl_3 korozif yapısı nedeniyle ZEO yüzey alanı $28 \text{ m}^2/\text{g}$ iken ZEO-Fe yüzey alanı $82,767 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilmiştir. İstenilen seviyede geliştirilen ZEO doğal malzemesindeki giderim verim performansı da Design Expert optimizasyon çalışmalarında görülmektedir. ZEO giderim verimi %30 ile %60 arasında farklılık gösterirken ZEO-Fe As (V) giderim verimi %80 ile %92 arasında değişiklik göstermektedir. Giderim verimlerindeki bu fark ZEO doğal malzemesinin başarıyla geliştirilerek ZEO-Fe modifiye malzemesinin istenen seviyede olduğunu göstermektedir. Ayrıca ZEO-Fe As (V) gideriminde ucuz ve yüksek giderim verimi olan alternatif adsorban olarak kullanılabilir bir malzemedir.

MOF malzemesi yüksek gözenekli olma ve istenildiği gibi modifiye edilebilme özelliğinden dolayı tercih edilmiştir. MOF nano-malzemesinin XRD analizinde karakteristik pikleri ve TEM analizinde çubuk yapısı görülmektedir. Yüksek mikroporlu yapıya sahip olduğundan kolayca gözenek yapıları kapanabilen MOF yapısında istenilen yüzey alanları elde edilememiştir ancak MOF başarı ile sentezlenmiştir. FT-IR analiz sonucunda da MOF yapısının karakteristik pikleri görülmektedir. TGA analizinde termal özellikleri ve PPMS analizinde de manyetik özellikleri incelenerek MOF hakkında gerekli bilgiler elde edilmiştir. MOF malzemesi As (V) giderim verimi %58 ile %87 arasında değişiklik göstermektedir. Zaman-pH kontur grafiğinde pH 4 ile 7 arasında ilk 25 dakikalık karıştırma zamanında yaklaşık %66 giderim oranı ile en düşük giderim verimi elde edilmektedir. pH 10 değerine yaklaştığında karıştırma süresi yaklaşık 20 dakikada giderim verimi %83 giderim verimi ile en yüksek seviyeye ulaşmaktadır. Artan pH giderim As (V) giderim verimini artırmaktadır. MOF nano-malzemesinin PZC değeri yaklaşık 4 civarındadır. Bu noktanın üzerinde MOF yüzeyi negatif yüklüdür. MOF asiditesi arttıkça pH 4 üzerinde As (V) adsorpsiyonu artmaktadır. Yüksek pH ve düşük konsantrasyon değeri en ideal As (V) adsorpsiyon aralığı olarak görülmektedir. As (V) giderim verimi %65 seviyelerinden %81 seviyelerine kadar çıkmaktadır. Doktora tez çalışması için sentezlenen ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilen MOF nano-malzemesinin geliştirilmeye açık ve yüksek yüzey alanlarına ulaşıldığında yüksek As (V) giderim potansiyeli olan bir malzeme olduğu düşünülmektedir.

TZEO doğal malzemesi TZEO-DO modifiye malzemesinin geliştirilmesi için seçilmiştir. Ucuz maliyeti, kolay bulunabilirliği ve işlenebilirliği nedeniyle tercih edilmiştir. Karakterizasyon analizlerinde tipik zeolit yapısına sahip malzemelerin XRF analizinde Fe_2O_3 oranının ZEO-Fe'ye oranla daha az arttığı görülmektedir. Bu malzemenin boyutunun ZEO malzemesine oranla yaklaşık 30 kat daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Buna rağmen test edilen farklı hidrolik parametreler sonucunda TZEO-DO malzemesinin As (V) gideriminde daha üstün olduğu görülmektedir. $0,1 \text{ L/sn.m}^2$ yükleme hızı en ideal yükleme

hızı olarak bulunurken kırılma noktasının TZEO-DO modifiye malzemesinde daha geç gerçekleştiği görülmektedir. TZEO malzemesinin kırılma noktası ilk saatler içerisinde gerçekleşirken TZEO-DO modifiye malzemesinde kırılma noktası yaklaşık 24 saat olarak tespit edilmiştir.

MOF ve ZEO-Fe malzemeleri için Design Expert optimizasyonuna ek olarak kinetik ve izoterm modeller kullanılmıştır. Her iki malzeme Pseudo II kinetik model ve Freundlich izoterm modeli ile açıklandığı R^2 değeri ile tespit edilmiştir. Yüksek R^2 değeri yüksek güven aralığında modeli açıklamaktadır. Ayrıca Pseudo II kinetiğine göre: As (V) iyonlarının adsorplanma hızı, aktif bölgelere adsorplanan As (V) iyonları ile doğru orantılıdır. Ayrıca Freundlich izoterm denkleminde göre: As (V) konsantrasyonundaki değişiklik adsorbe edilen As (V) miktarını etkilememektedir. MOF Q_e değeri 0,16 mg/g olarak hesaplanırken ZEO-Fe Q_e değeri 0,32 mg/g olarak hesaplanmıştır. Düşük Q_e değerlerinin düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyondan dolayı olduğu düşünülmektedir. MOF K_F değeri 2,13 iken ZEO-Fe K_F değeri 2,38 olarak elde edilmiştir. Yüksek K_F değeri yüksek adsorpsiyon kapasitesi anlamına gelmektedir.

Doktora tez çalışması neticesinde elde edilen veriler ışığında zeolit doğal malzemesinin As (V) giderimi için geliştirilebilir bir malzeme olduğu görülmektedir. Bu kapsamda elde edilen ZEO-Fe malzemesi As (V) giderimi için uygun bir adsorban olma özelliğini taşımaktadır. DO yapısı üzerinden DO-TE malzemesi ise yüksek giderim verimi sağlamanın yanı sıra maliyet açısından değerlendirilmeli ve ticari açıdan kazanım sağlayabilecek geri kazanımların yapılmasının uygun olduğu düşünülmektedir. MOF nano-malzemesi ise yüksek yüzey alanı ve mikropor yapısı nedeniyle adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmaya başlanılan bir malzemedir. Bu alanda kullanılmak üzere geliştirebilir ve yüksek giderim verimleri elde edilebilir bir malzemedir. TZEO üzerinden geliştirilen TZEO-DO modifiye malzemesi kolon çalışmaları için uygun malzemedir. Farklı hidrolik parametreler denenerek çalışma performansı değerlendirilen TZEO-DO malzemesi alan çalışmaları yapılarak gerçek uygulamalardaki performansı değerlendirilmelidir.

6. KAYNAKLAR

- Abbas, G, Murtaza, B, Bibi, I., et al. 2018. Arsenic uptake, toxicity, detoxification, and speciation in plants: Physiological, biochemical, and molecular aspects. *Int J. Environ Res. Public Health*, 15:1.
- Abdul, M.S.K., Jayasinghe S.S., Chandana, S.P.E., Jayasumana, C., De Silva, S.C.M.P. 2015. Arsenic and human health effects: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 40: 828-846.
- Abejón, R., Garea, A. 2015. A bibliometric analysis of research on arsenic in drinking water during the 1992-2012 period: An outlook to treatment alternatives for arsenic removal. *J. Water Process Eng.*, 6: 105–119.
- Aharoni, C., Tompkins, C.F., 1970. *Advances in Catalysis and Related Subjects*. Academic Press, New York, 1970.
- Ahmed, M.J., 2016. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption, *Review. J. Environ. Chem. Eng.*, 4: 89–99.
- Albadarin, B.A., Collins, N.M., Naushad, M., Shirazian, S., Walker, G., Mangwandi, C. 2017. Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 307: 264-272.
- Ali, A. et.al. 2013. Potentiometric urea biosensor utilizing nanobiocomposite of chitosan-iron oxide magnetic nanoparticles. *Journal of Physics*, 414: 012-024.
- Aliemeke, G.N.B., Oladeinde, H.M. 2020. Box-Behnken design optimization of sand-casting process parameters. *International Journal of Engineering Technologies*, 6 (2): 25-36.
- Alshehri, A., Malik, A.M., Khan, Z., Al-Thabaiti, A.S., Hasan, N. 2017. Biofabrication of Fe nanoparticles in aqueous extract of Hibiscus sabdariffa with enhanced photocatalytic activities. *RSC Advances*, 7: 25149.
- Amerika Çevre Ajansı (EPA). 40 CFR Parts 9, 141 and 142. National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring, 2001.
- Anirudhan, T.S., Unnithan, M.R. 2007. Arsenic (V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery. *Chemosphere*, 66 (1): 60-66.

- Anonymous 1: EPA Ion Exchange. <https://cfpub.epa.gov/safewater/radionuclides> [Son erişim tarihi: 24.09.2021].
- Anonymous 2: Ion Exchange. <http://gews.co.in/ion-exchange-system/> [Son erişim tarihi: 24.09.2021].
- Anonymous 3: EPA Arsenic in drinking water. <https://cfpub.epa.gov/safewater/arsenic/arsenictradeshows/> [Son erişim tarihi: 24.09.2021].
- Anonymous 4: Design Expert. <https://www.lboro.ac.uk/media/media/schoolanddepartments/mlsc/downloads/Design-Expert-7.pdf> [Son erişim tarihi: 10.10.2021].
- Arıkan, S. 2016. Investigation of arsenic adsorption performance of the modified natural materials. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 145 s.
- Asere, G.T., Stevens, V.C., Laing, D.G. 2019. Use of (modified) natural adsorbents for arsenic remediation: A review. *Science of Total Environment*, 676: 706-720.
- Assaad, N., Sabeh, G., Hmadeh, M. 2020. Defect Control in Zr-Based Metal–Organic Framework Nanoparticles for Arsenic Removal from Water. *ACS Applied Nano Materials*, 3: 8997-9008.
- Ataklı K.Ö.Z. 2013. Fabrication Of Nano and Porous Materials & Their Utilization in The Purification of Water Contaminated with Arsenic, Copper, And Lead. Doktora Tezi, Sabancı Üniversitesi, İstanbul, 160 s.
- Avrupa Birliği (EU). Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. Brussels, 1998.
- Bagheri, S. and Julkapli, N.M. 2016. Modified iron oxide nanomaterials: Functionalization and application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 416: 117-133.
- Bansal, C.R. and Goyal, M. Activated Carbon Adsorption. Taylor and Francis, Florida, 472 s.
- Başkan, B.M. 2009. Arsenic removal from drinking water. Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 135 s.
- Başkan, B.M. and Hadimlioglu, S. 2021. Removal of arsenate using graphene oxide-iron modified clinoptilolite-based composites: adsorption kinetic and column study. *Journal of Analytical Science and Technology*, 12-22.
- Berg, M., Tran, H.C., Nguyen, T.C., et al. 2001. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: A human health threat. *Environ Sci Technol.*, 35: 2621–2626.

- Bhatnagar, A., Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R. 2010. Coconut-based biosorbents for water treatment- a review of the recent literature. *Advanced Colloid Interface Science*, 160: 1-15.
- Bhowmick, A., Weatherman, D., Kundu, P. Sykes, A. G. 2016. Polypyrrole-coated magnetite Fe₃O₄ nanoparticles containing an anthraquinone crown ether macrocycle used for the extraction of Cu (II) ion from water. *Advances in Polymer Technology*, 37 (1).
- Boddu, V.M, Abburi, K., Talbott, J.L., Smith, E.D., Hassch, R., 2008. Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water Res.*, 42: 633-642.
- Boroglu, S.M., Gurkaynak, A.M. 2011. Fabrication and characterization of silica modified polyimide-zeolite mixed matrix membranes for gas separation properties. *Polym. Bull.*, 66: 463-478.
- Brandhuber, P., Amy, P. 2001. Arsenic removal by a charged ultrafiltration membrane influences of membrane operating conditions and water quality on arsenic rejection. *Desalination*: 140, 1-14.
- Brookins, D.G. 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry, Springer, Berlin.
- Cahyana, A.H., Pratiwi, D., Ardiansah, B. 2017. Citrate-capped superparamagnetic iron oxide (Fe₃O₄-CA) nanocatalyst for synthesis of pyrimidine derivative compound as antioxidative agent. *International Symposium on Current Progress in Functional Materials*, 188.
- Cai, H., An, X., Cui, J., Li, J., Wen, S., Li, K., Shen, M., Zheng, L., Zhang, G., Shi, X. 2013. Facile hydrothermal synthesis and surface functionalization of polyethyleneimine coated iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Applied Materials & Interfaces*, 5: 1722-1731.
- Carvalho, D. M., Henriques, F., Ferreira, P. L., Godinho, M., Cruz, M. M. 2013. Iron oxide nanoparticles: The Influence of synthesis method and size on composition and magnetic properties. *Journal of Solid-State Chemistry*, 201: 144-152.
- Chakmeng, J., Wang, J. and Shraim, A. 2003. A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere*, 52: 1353-1359.
- Chen, C.J., Chen, C.W., Wu, M.M., Kuo, T.L. 1992. Cancer potential in liver, lung, bladder and kidney due to ingested inorganic arsenic in drinking water. *Br. J. Cancer*, 66: 888-892.

- Cho, Y.H., Yang, A.D., Kim, J., Jeong, Y.S., Ahn, S.W. 2012. CO₂ adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating. *Catalysis Today*, 185: 35-40.
- Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Koay, F.L.G., Azni, I. 2007. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217: 139-166.
- Cong, L. 2004. Sorption/Desorption of arsenic to nanometer scale magnetite. Doktora Tezi, Rice Üniversitesi, Houston Texas, 178 s.
- Culler, W.R. and Reimer, K.J. 1989. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.*, 89: 713-764.
- Dadashi, S., Poursalehi, R., Delavari, H. 2015. Structural and Optical Properties of Pure Iron and Iron Oxide Nanoparticles Prepared via Pulsed Nd:YAG Laser Ablation in Liquid. *Procedia Materials Science*, 11: 722-726.
- Demiral, H., Demiral, I., Tümsek, F., Karabacakoğlu, B. 2008. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chem. Eng. J.*, 144: 188–196.
- Do, D.D. 1998. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, Danvers, 634 s.
- Dünya Sağlık Örgütü (WHO). 1993. Guidelines for Drinking-water Quality. Volume 1: Recommendations, 2nd edition. Geneva.
- Dünya Sağlık Örgütü (WHO). 2001. Environmental health criteria on arsenic and arsenic compounds. Environmental Health Criteria Series, Arsenic, and arsenic compounds, second edition, Geneva, 512 s.
- Dünya Sağlık Örgütü (WHO). 2011. Arsenic in Drinking-water. Geneva, 16 s.
- Drever, J.I. 1997. The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments. Prentice Hall, New Jersey, 436 s.
- Edzwald, J.K. 1993. Coagulation in drinking water treatment. *Water Science and Technology*, 27(11): 21.
- Feng, L., Cao, M., Ma, X., Yongshuang, Z., Hu, C. 2012. Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218: 439-446.

- Galarneau, A. et. al. 2018. Specific Surface Area Determination for Microporous/Mesoporous Materials: The Case of Mesoporous FAU-Y Zeolites. *Langmuir*, 34: 14134-14142.
- Gang, D.D., Deng, B., Lin, L. 2010. As (III) removal using an iron-impregnated chitosan sorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 182: 156-161.
- Ghaedi, M., Ghazanfarkhani, M.D., Khodadoust, S., Sohrabi, N., Oftade, M. 2014. Acceleration of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from dross licorice by ultrasonic: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20: 2548–2560.
- Goldberg, S., Johnston, C.T. 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *J. Colloid Interface Sci.*, 234: 204-216.
- Gunten, V.U. 2018. Oxidation processes in water treatment are we on track. *Environmental Science and Technology*, 52(9): 5062-5075.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.L., Latiff, K.N.A. 2007. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dye Pigment.*, 75: 143–149.
- Healy, C. et. al. 2020. The thermal stability of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 419: 213388.
- Huber, L. D. 2005. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles. *Small*, 5: 482-501.
- Hui, C., Shen, C., Tian, J., Bao, L., Ding, H., Li, C., Tian, Y., Shi, X., Gao, H. 2011. Core shell Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles synthesized with well-dispersed hydrophilic Fe₃O₄ seeds. *Nanoscale*, 3: 701-705.
- Hurd, J.J. 2001. Evaluation of three arsenic removal technologies in Nepal. Yüksek Lisans Tezi, Massachusetts Institute of Technology, Boston, 65 s.
- Ho, Y., McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, 34: 451–465.
- Jarup, L. 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68: 167-182.
- Jeon, S.C., Baek, K., Park, K.J., Oh, K.Y., Lee, D.S. 2009. Adsorption characteristics of As (V) on iron-coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 163: 804-808.

- Kang, J., Ha, W., Zhang, H., Shi, Y. 2019. 4-aminobenzo-18-crown-6 functionalized magnetic nanoparticles as a solid-phase extraction adsorbent for determination of Pb^{2+} . *Analytical Methods*, 11: 1735-1742.
- Karaagac, O. and Kockar, H. 2016. A simple way to obtain high saturation magnetization for superparamagnetic iron oxide nanoparticles synthesized in air atmosphere: Optimization by experimental design. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 409: 116-123.
- Kawamura, M., Sato, K. 2007. Magnetic nanoparticle-supported crown ethers. *ChemComm.*, 3404-3405.
- Khojaewa, V., Lopatin, O., Zelenikhin, P., Ilinskaya, O. 2019. Zeolites as carriers of antitumor ribonuclease binase. *Frontiers in Pharmacology*, 10: 442.
- Kim, D.K., Zhang Y., Voit, W., Rao, K.V., Muhammed, M. 2001. Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225: 30-36.
- Kim, M.J. 1999. Arsenic dissolution and speciation in groundwater of southeast Michigan. Doktora Tezi, Ann Arbor Üniversitesi, Michigan 201 s.
- Kitiş, M., Yiğit, Ö.N., Beyhan, M., Sayılğan, E. 2011. Kimyasal Temel İşlemler Ders Notu. Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 231 s.
- Kumar, P.R., Chaudhari, S., Khilar, K.C. Mahajan, S.P. 2004. Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, 55 (9): 1245-1252.
- Kwon, O.H., Kim, J.O., Cho, D.W., Kumar, R., Baek, S.H., Kurade, M.B., Jeon, B.H. 2016. Adsorption of As (III) , As (V) and Cu (II) on zirconium oxide immobilized alginate beads in aqueous phase. *Chemosphere*, 160: 126-133.
- Lakshmanan, D., Clifford, D., Samanta, G. 2008. Arsenic removal by coagulation with aluminum, iron, titanium, and zirconium. *Journal AWWA*, 100: 2.
- Largitte, L. and Pasquier, R. 2016. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109: 495-504.
- Laurent, S. et. al. 2008. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations and Biological Applications. *Chem. Rev.*, 108: 2064-2110.

- Li, Ling., Fan, M., Brown, C. R., Leeuwen, V. J., Wang, J., Wang, W., Song, Y., Zhang, P. 2006. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36: 405-431.
- Lu, A., Salabas, L. E., Schüth, F. 2006. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie*, 46: 1222-1244.
- Mandal, K. B. and Suzuki, T. K. 2002. Arsenic round the World: A review. *Atlanta*, 58: 201-235.
- Minnesota Kirsal Su Derneği (MRWA). 2003. Coagulation and Flocculation Process Fundamentals. Minnesota Rural Water Association, Minnesota, 6 s.
- Mohseni-Bandpi, A., Al-Musawi, T., Ghahramani, E., Zarrabi, M., Mohebi, S. Vahed, A.S. 2016. Improvement of zeolite adsorption capacity for cephalixin by coating with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 218: 615-624.
- Mohan, D., Pittman, C.U. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- A critical review. *J. Hazard Materials*, 142: 1–53.
- Musyoka, M.N., Petrik, F.L., Hums, E., Kuhnt, A., Schwieger, W. 2015. Thermal stability studies of zeolites A and X synthesized from South African coal fly ash. *Res. Chem. Intermed.*, 41: 575-582.
- Negrea, A., Popa, A., Ciopec, M., Lupa, L., Negrea, P., Davidescu, M.C., Motoc, M., and Minzatu, V. 2014. Phosphonium grafted styrene–divinylbenzene resins impregnated with iron(III) and crown ethers for arsenic removal. *Pure Appl. Chem*, 86(11): 1729–1740.
- Nigam, S., Barick, CK., Bahadur, D. 2011. Development of citrate-stabilized Fe₃O₄ nanoparticles: Conjugation and release of doxorubicin for therapeutic applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323: 237-243.
- Ocinski, D., Jacukowicz-Sobala, I., Kociolek-Balawejder, E. 2016. Alginate beads containing water treatment residuals for arsenic removal water-formation and adsorption studies, *Environ. Sci. Res.*, 23: 24527-24539.
- Ouedraogo, I.W.K., Pehlivan, E., Tran, H.T., Bonzi, C.Y.L., Zachmann, D., Bahadir, M. 2015. Synthesis of iron oxyhydroxide-coated rice straw (IOC-RS) and its application in arsenic (V) removal from water. *J. Water Health*, 13: 726-736.
- Quy, V.D. et. al. 2013. Synthesis of silica-coated magnetic nanoparticles and application in the detection of pathogenic viruses. *Journal of Nanomaterials*, 1-6.

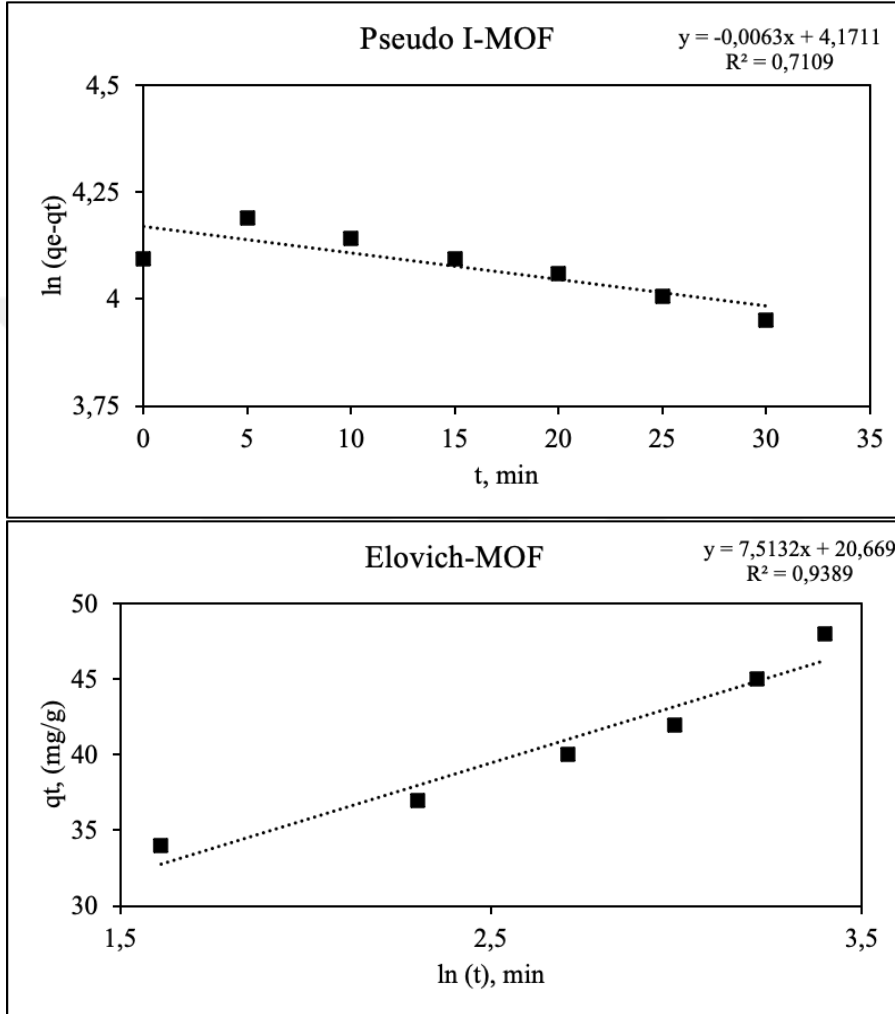
- Pierce, M.L., Moore, C.B. 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, 16: 1247-1253.
- Prabhu, S., Mutalik, S., Rai, S., Udupa, N., Rao, S.S. B. 2015. PEGylation of superparamagnetic iron oxide nanoparticle for drug delivery applications with decreasead toxicity: an in vivo study. *J. Nanopart. Res.*, 17: 412.
- Rezaee, S., Shahrokhian, S. 2019. Facile synthesis of petal-like NiCo/NiO-CoO/nanoporous carbon composite based on mixed-metallic MOFs and their application for electrocatalytic oxidation of methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244: 802-813.
- Rich, H.C, Biggs, M.L., Fuchs, A., et al. 1996. Bladder cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Argentina. *Epidemiology*, 7(2): 117–124.
- Saleh, A.T. and Gupta, K.V. 2016. An overview of membrane science and technology. *Nanomaterial and Polymer Membranes*, Elsevier, pp 1-23
- Santosh, C. et. al. 2016. Role of nanometrials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 306: 1116-1137.
- Sarno, M., Ponticorvo, E., Cirillo, C. 2016. High surface area monodispersed Fe₃O₄ nanoparticles alone and on physical exfoliated graphite for improved supercapacitors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 99: 138-147.
- Selatile, K.M., Ray, S.S., Ojijo, V., Sadiku, R. 2018. Recent developments in polymeric electrospun nanofibrous membranes for seawater desalination. *RSC Advances*, 8: 37915.
- Shagholani, H., Ghoreishi, M.S., Mousazadeh, M. 2018. Improvement of interaction between PVA and chitosan via magnetite nanoparticles for drug delivery application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 78: 130-136.
- Shao, K., Fang, C., Yao, Y., Zhao, C., Yang, Z., Liu, J. and Zou, Z. 2017. An easily modified method using FeCl₃ to synthesize nanoporous gold with a high surface area. *RSC Advances*, 7: 18327-18332.
- Shooto, N.D., Ayawei, N., Wankasi, D., Sikhwivhilu, L., Dikio, E.D. 2016. Study on cobalt metal organic framework material as adsorbent for lead ions removal in aqueous solution. *Asian Journal of Chemistry*, 28 (2): 277-281.
- Simonin, J.-P. 2016. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chem. Eng. J.*, 300: 254–263.

- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochemistry*, 17: 517–568.
- Smith, A.H, Lingas, E.O., Rahman, M. 2000. Contamination of Drinking Water by Arsenic in Bangladesh: A Public Health Emergency. *World Health Organ. Bull.*, 78:1093.
- Song, P., Liu, B., Li, Y., Yang, J., Wang, Z. and Li, X. 2012. Two pillared-layer metal-organic frameworks constructed with Co(II), 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate, and 4-4-bipyridine: syntheses, crystal structures, and gas adsorption properties. *The Royal Society of Chemistry*, 14: 2296-2301.
- Sorlini, S., Gialdini, F. 2010. Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine. *Water Research*, 44 (19): 5653-5659.
- Srivastava, V., Singh, K.P., Weng, H.C., Sharma, C.Y. 2011. Economically viable synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their characterization. *Polish Journal of Chemical Technology*, 13 (2): 1-5
- Stauber, J.L, Florence, T.M., Davies, C.M., et al. 1996. Methylation study of a population environmentally exposed to Arsenic in Drinking water. *Environ. Health Perspect.*, 91: 620–628.
- Stollenwerk, K.G. 2003. Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption. Netherlands, pp 67-100.
- Su, C. 2017. Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites: A review of recent literature. *Journal of Hazardous Materials*, 322: 48-84.
- Sun, L., Chen, D., Wan, S., Yu, Z., 2015. Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids. *Bioresour. Technol.*, 198: 300–308.
- Teja, S. A., Koh, P., 2009. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55: 22-45.
- Tran, N.H., You, S.J., Bandegharai, H.A., Chao, H.P. 2017. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120: 88-116.
- Treacy, J.M.M and Higgins, B.J. 2001. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Elsevier, Amsterdam, pp. 187-188.

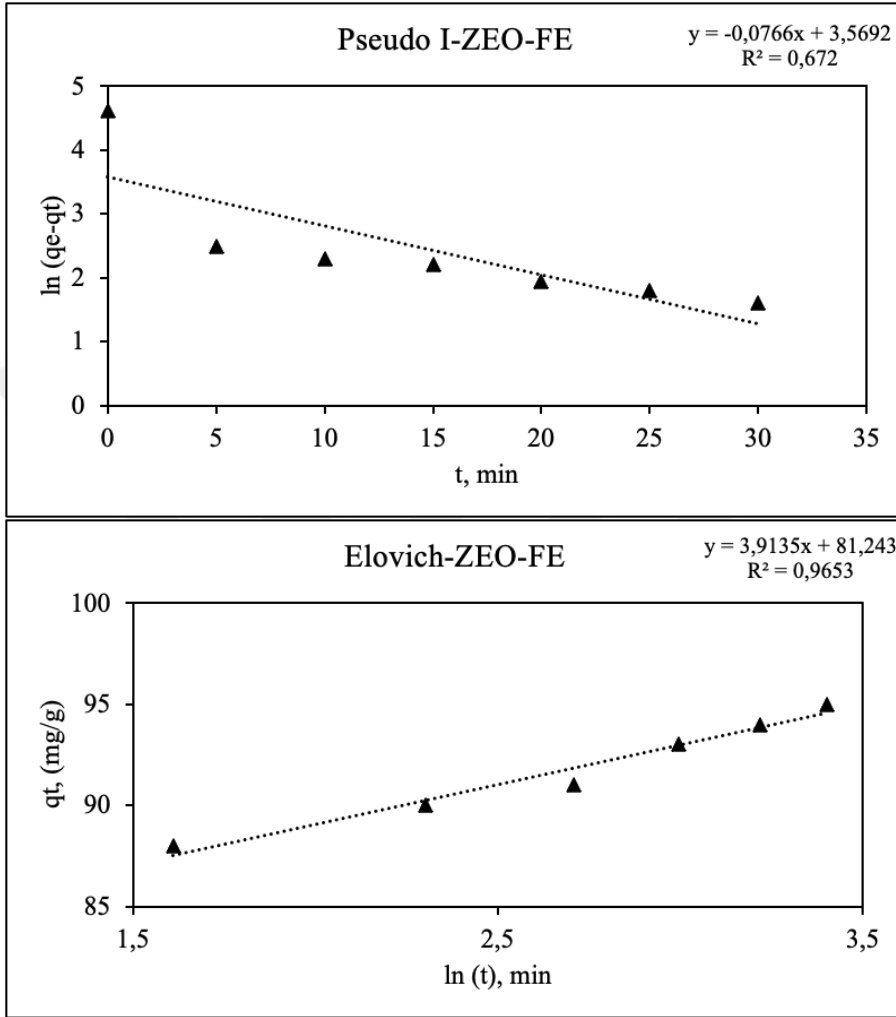
- Turan, D.M., Altundoğan, S.H. 2011. Hidrometalurjik araştırmalarda yanıt yüzey yöntemlerinin (YYY) kullanımı. *Madencilik*, 50 (3): 11-23.
- Turner, T., Wheeler, R., Stone, A., Oliver, I. 2019. Potential alternative reuse pathways for water treatment residuals: remaining barriers and questions- a review. *Water Air Soil Pollution*, 230: 227.
- Ulbricht, M. 2006. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47: 2217-2262
- Ünşar, K.E. 2019. Lignoselülozik biyokütleden ön arıtmıla kombine biyoetanol ve metan üretim proseslerinin geliştirilmesi. Doktora tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 271 s.
- Woolson, E.A. 1975. Bioaccumulation of Arsenicals. In: *Arsenical Pesticides*. American Chemical Society, pp 97–107.
- Wu, W., He, Q., Jiang, C. 2008. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Research Letters*, 3: 397-415.
- Xu, Y., Nakajima, T., Ohki, A. 2002. Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 92: 275-287.
- Xu, Z., Zhou, Y., Sun, Z., Zhang, D., Huang, Y., Gu, S. and Chen, W. 2020. Understanding reactions and pore-forming mechanisms between waste cotton woven and FeCl₃ during the synthesis of magnetic activated carbon. *Chemosphere*, 241: 125120.
- Yan, X.P., Kerrich, R., Hendry, M.J. 2000. Distribution of arsenic (III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 2637–2648.
- Zaspalis, V., Pagana, A., Sklari, S. 2007. Arsenic removal from contaminated water by iron oxide sorbents and porous ceramic membranes. *Desalination*, 217: 167-180.
- Zhou, C.H., Long, R.J., Yaghi, M.O. 2012. Introduction to Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 112: 673-674.

7. EKLER

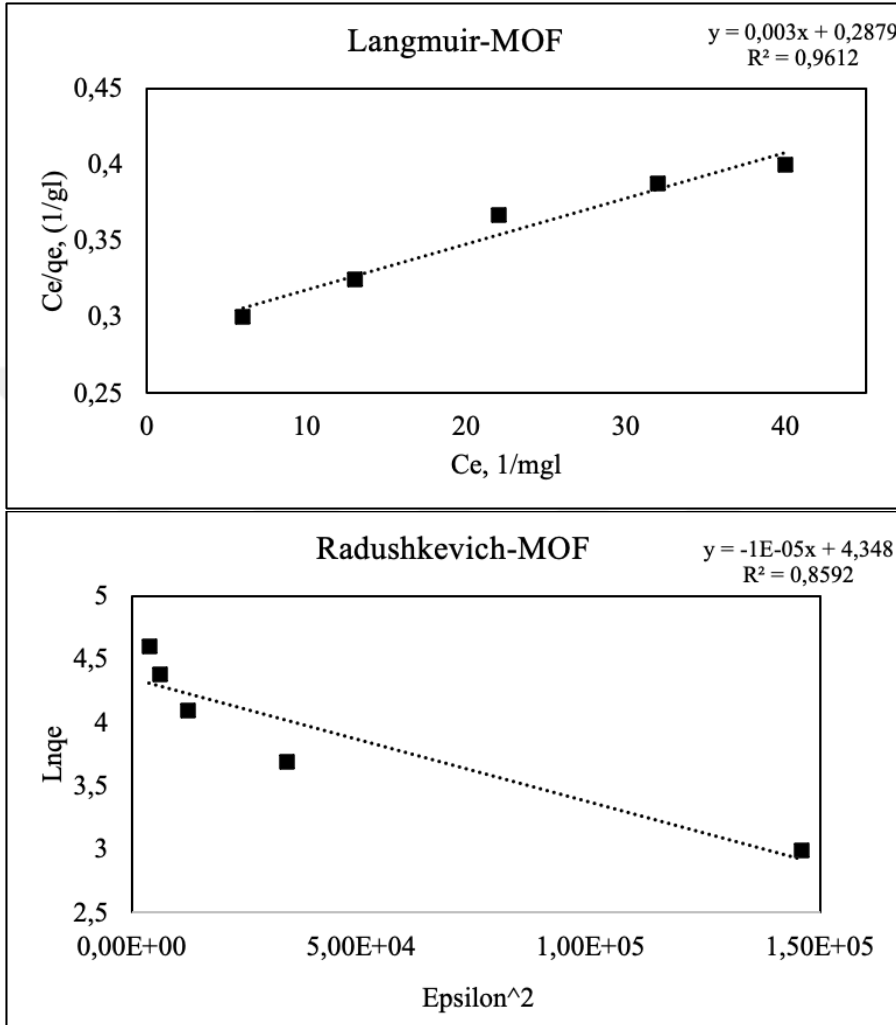
EK-1 MOF kinetik çalışmaları devamı

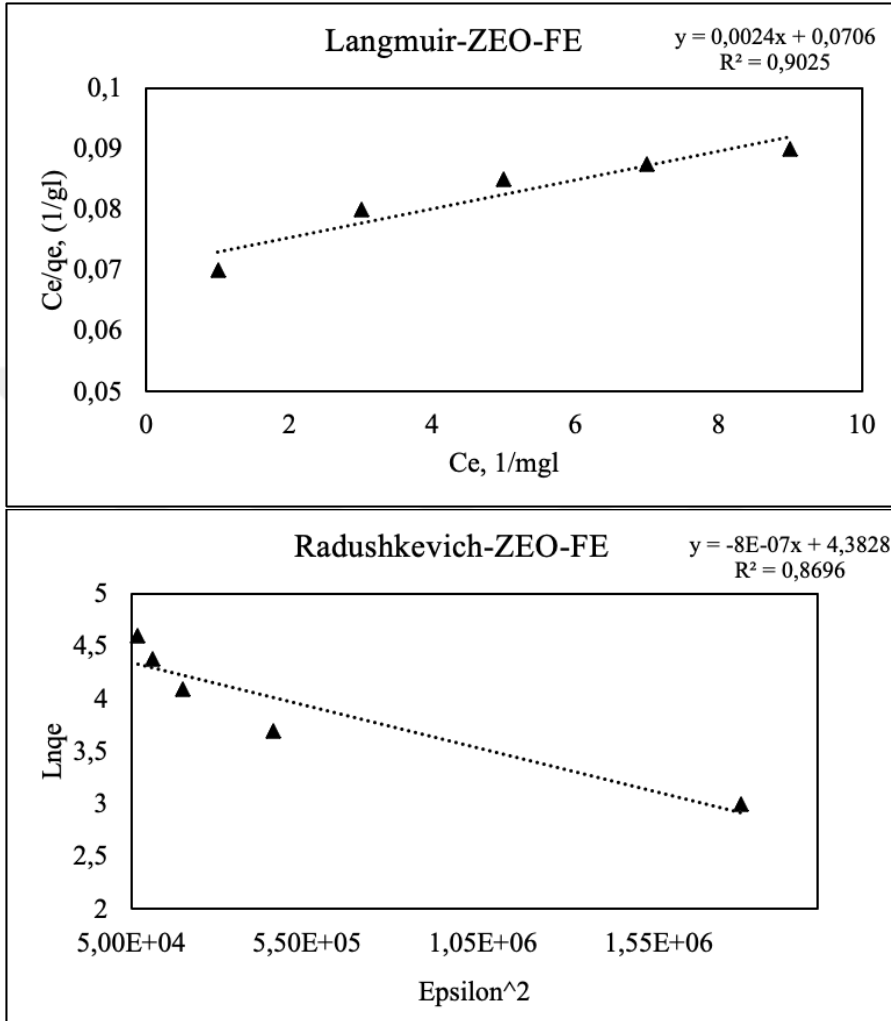


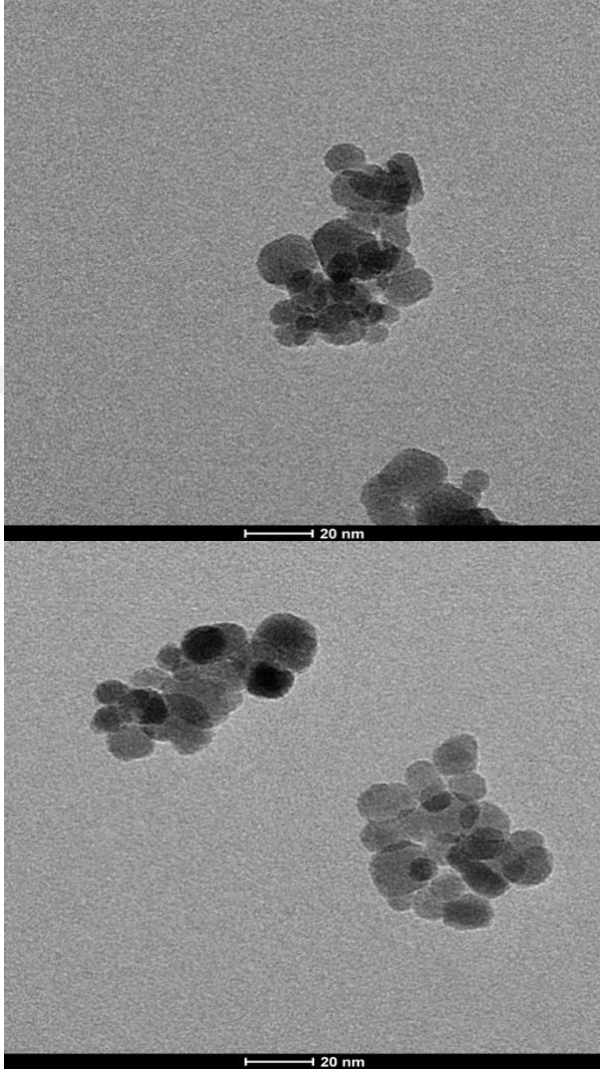
EK-2 ZEO-Fe kinetik çalışmaları devamı

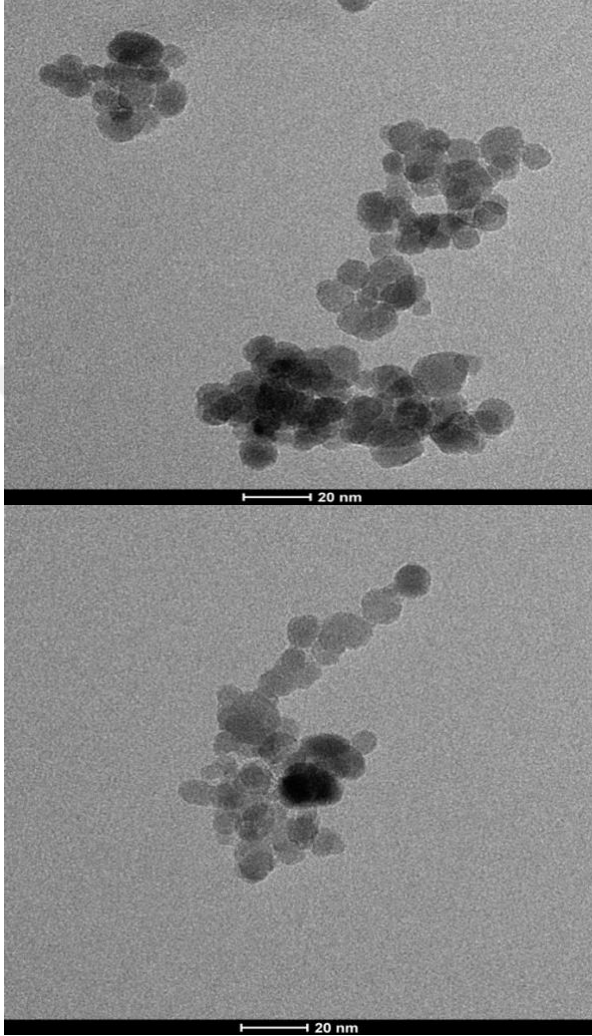


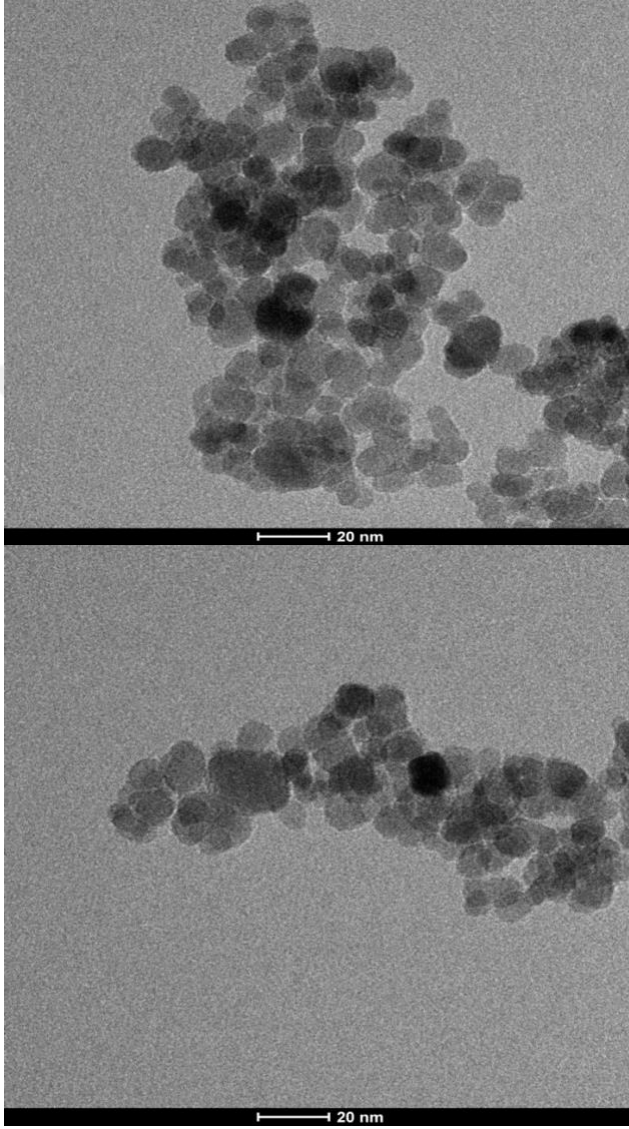
EK-3 MOF izoterm çalışmaları devamı

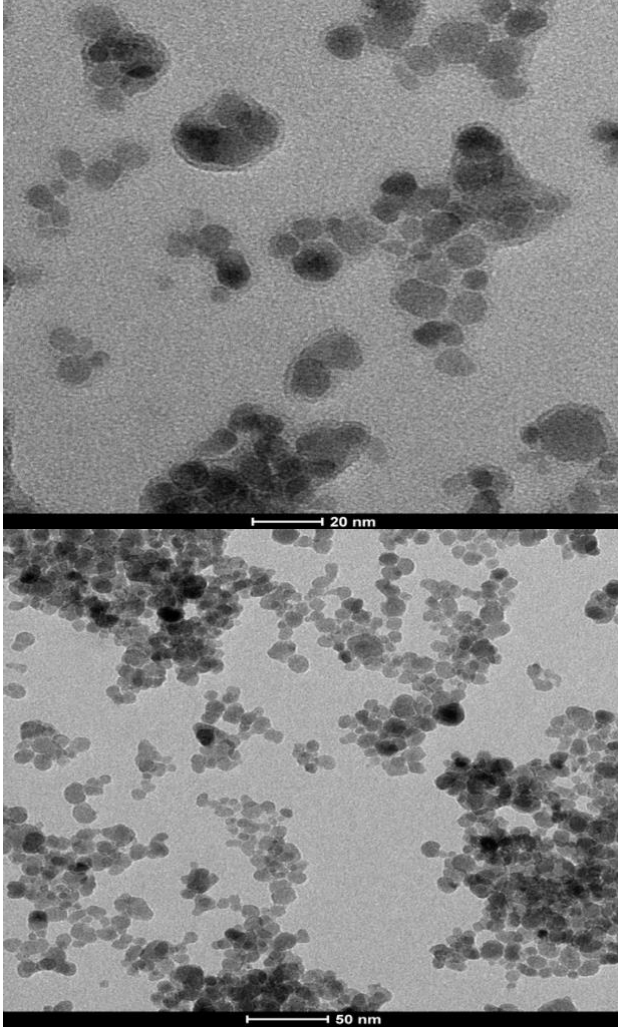


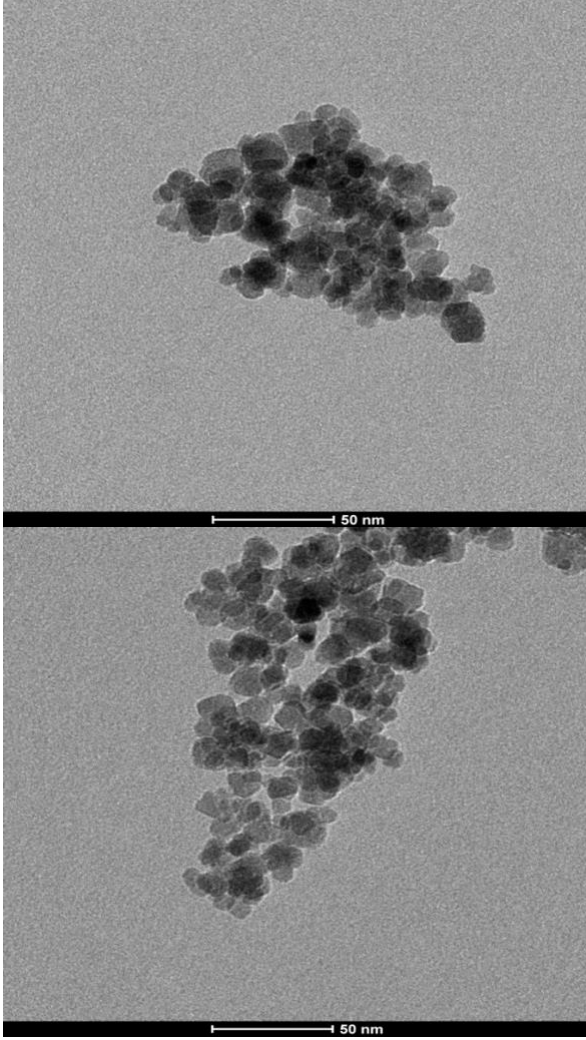
EK-4 ZEO-Fe izoterm çalışmaları devamı

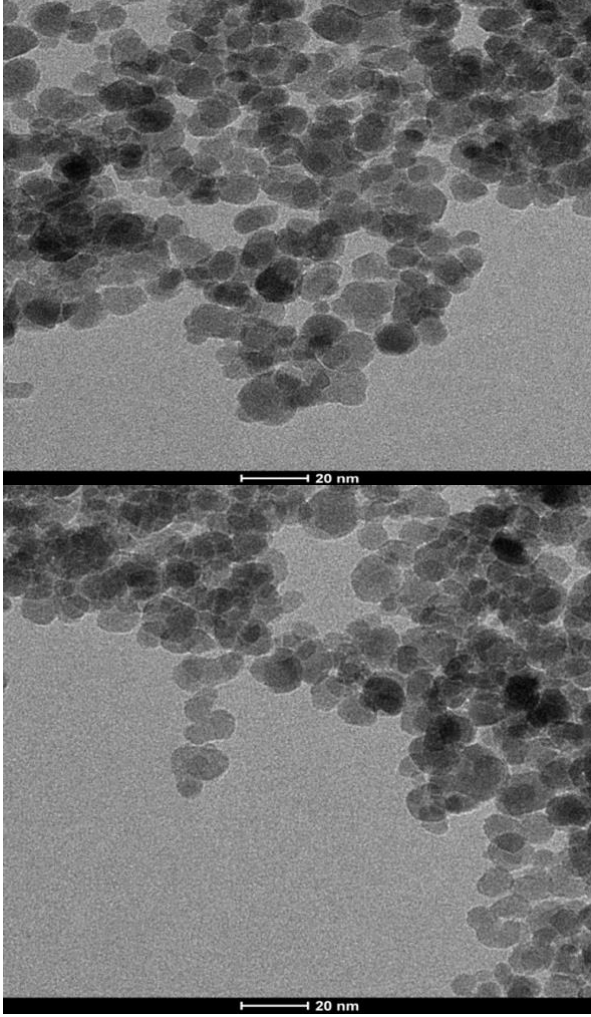
EK-5 DO TEM görüntüleri

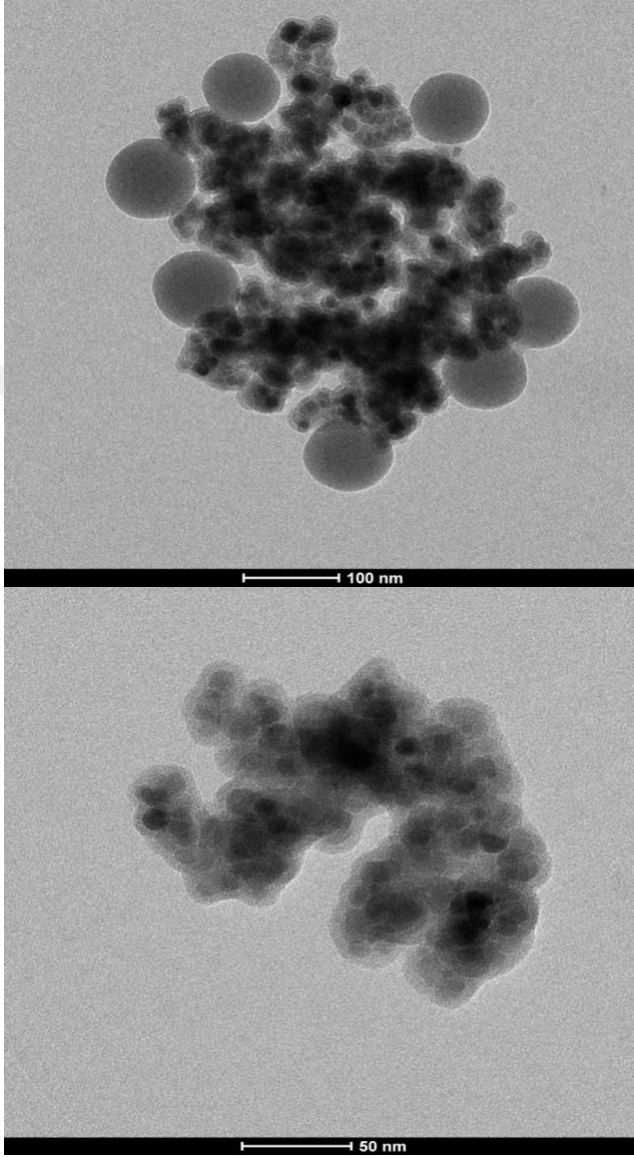
EK-6 Sitrik asit kaplı DO (DO-SA) TEM görüntüleri

EK-7 DO-SA-TE TEM görüntüleri

EK-8 DO-TE TEM görüntüleri

EK-9 PEG kaplı DO TEM görüntüleri

EK-10 PEİ kaplı DO TEM görüntüleri

EK-11 SiO₂ kaplı DO TEM görüntüleri

ÖZGEÇMİŞ

KEMAL AKTAŞ

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora 2016-2021	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği ABD, Antalya
Yüksek Lisans 2013-2016	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği ABD, Antalya
Lisans 2007-20012	Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği ABD, Isparta

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Araştırma Görevlisi 2013-Devam Ediyor	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya
--	--

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1- Günay, G.A., Aktaş, K., Özkaleli, A.M., Erdem, Ü.A., Asiltürk, M. 2021. Adsorption isotherms, thermodynamics, and kinetic modeling of methylene blue onto novel carbonaceous adsorbent derived from bitter orange peels. *Water Air and Soil Pollution*, 232: 138.

2- Karadirek, İ.E., Aktas, K., Topkaya, B. 2019. Environmental Pollution of the Mediterranean Sea: Evaluation of research activities in the Mediterranean Sea countries. *Fresenius Environmental Bulletin*, 28: (2) 867-872.

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1- Madenli, C.E., Cakmakci O., Aktas K., Aygor U. 2017. Effects of the coagulation medium on the polyethersulphone (PES) membrane synthesis. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 7: (1) 109-113.

2- Madenli C.E., Cakmakci O., Aktas K., Aygor U. 2017. Fouling effects of the coagulation bath and polyvinylpyrrolidinone addition during membrane synthesis. *Science and Engineering Journal of Firat University*, 29: (2) 213-219.

3- Aktas K. and Erdem A. 2017. Activity analysis of Turkey addressed compost publications in science citation index (SCI) database. *Yuzuncu Yil University Journal of Agricultural Sciences*, 27: (4) 646-650.