

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GIDA ENDÜSTRİSİ ATIĞINDAN ÜRETİLEN AKTİF KARBON İLE ARSENİK
ADSORPSİYONUNUN DENGİ VE KİNİTİK AÇIDAN İNCELENMESİ**

CANAN BAKKAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ÜLKER BEKER**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDA ENDÜSTRİSİ ATIĞINDAN ÜRETİLEN AKTİF KARBON İLE ARSENİK
ADSORPSİYONUNUN DENGİ VE KİNİTİK AÇIDAN İNCELENMESİ**

Canan BAKKAL tarafından hazırlanan tez çalışması 18.06.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

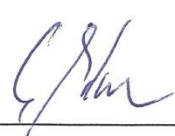
Prof. Dr. Ülker BEKER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Dr. Dilek DURANOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ülker BEKER
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof.Dr. Belma KIN ÖZBEK
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof.Dr. Bahire Filiz ŞENKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi



ÖNSÖZ

Dersine ilk girdiğim günden itibaren, çalışmalarımın her aşamasında bilgi birikimi ve tecrübeleri beni destekleyen, yardımlarını esirgemeyen ve fikirleriyle bana her konuda yol gösteren saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ülker BEKER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince her konuda bilgi ve desteğiyle yanımda olan eş danışmanım sevgili hocam Arş.Gör.Dr.Dilek DURANOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel tasarım konusunda yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr.Korkut AÇIKALIN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisansa başlamamda bana destek olan ve yardımlarını esirgemeyen Yrd.Doç.Dr.Emel AKYOL'a teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmalarım sırasında her daim bana yardımcı olan, desteklerini esirgemeyen yüksek kimya mühendisleri Aslı Özge AVCI TUNA ve Esra BİLGİN ŞİMŞEK'e teşekkür ederim.

Tüm tez çalışmam süresi boyunca destek ve yardımlarıyla heran yanımda olan kimya mühendisi Mehmet GULA'ya teşekkür ederim.

Son olarak benden asla maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, her daim yanımda olan biricik sevgili aileme en yürekten duygularımla teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Haziran, 2012

Canan BAKKAL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı.....	4
1.3 Hipotez	5
BÖLÜM 2.....	6
ARSENİK-ADSORPSİYON-AKTİF KARBON-DENEYSEL TASARIM	6
2.1 Arsenik.....	6
2.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	8
2.1.2 Sulu Ortamda Arsenik Bileşikleri	10
2.1.3 Kullanım Alanları	14
2.1.4 Arseniğin İnsan, Diğer Canlılar ve Çevre Sağlığına Etkileri.....	14
2.1.5 Arsenik Limitleri.....	16
2.1.6 Arsenik Giderim Yöntemleri.....	17
2.1.6.1 Koagülasyon – Çöktürme –Flokülasyon	17
2.1.6.2 İyon Değiştirici Reçineler.....	19
2.1.6.3 Membran Prosesleri	20
2.1.6.4 Biyolojik Metotlar	20
2.2 Adsorpsiyon	21

2.2.1	Adsorpsiyon Çeşitleri	22
2.2.1.1	Fiziksel Adsorpsiyon (Van der Waals Adsorpsiyonu)	22
2.2.1.2	Kimyasal Adsorpsiyon	22
2.2.1.3	İyonik Adsorpsiyon	23
2.2.2	Adsorpsiyon İzotermi	23
2.2.2.1	Langmuir İzotermi	25
2.2.2.2	Freundlich İzotermi	26
2.2.2.3	Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi	27
2.2.3	Adsorpsiyon Kinetik Modelleri	27
2.2.3.1	Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Model	28
2.2.3.2	Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Kinetik Model	28
2.3	Aktif Karbon	28
2.3.1	Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	29
2.3.2	Aktif Karbon Üretimi	31
2.3.2.1	Fiziksel Aktivasyon	31
2.3.2.2	Kimyasal Aktivasyon	31
2.4	DeneySEL Tasarım	32
2.4.1	İstatistiksel Metodolojiyle Deney Tasarımı	33
2.4.2	Merkezi Bileşik Tasarım	34
2.4.3	2 ^k Tam Faktöriyel Tasarım	35
2.4.4	Cevap Yüzey Analizi	35
2.4.4.1	Model Denklemler	36
BÖLÜM 3		37
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		37
3.1	Kimyasal Maddeler	37
3.2	Kullanılan Cihazlar	37
3.3	Aktif Karbon	38
3.4	As(V) Analizi	39
3.5	As(V) Adsorpsiyon Deneyleri	40
3.5.1	DeneySEL Verilerin Adsorpsiyon İzoterm Modellerine Uygulanması ..	40
3.5.2	As(V) Adsorpsiyonuna Ait Termodinamik Hesaplamalar	41
3.6	As(V) Adsorpsiyonu Kinetik Deneyleri	42
3.6.1	As(V) Adsorpsiyonunun Kinetik Modellere Uygulanması	42

3.7	Deneysel Tasarımın As(V) Adsorpsiyonuna Uygulanması	43
BÖLÜM 4		45
	DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	45
4.1	As(V) Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi	45
4.2	As(V) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	49
4.3	DeneySEL Sonuçların Teorik Adsorpsiyon İzoterm Modellerine Uygulanması	50
4.4	As(V) Adsorpsiyonuna Ait Termodinamik Parametreler	52
4.4.1	Ortalama Serbest Sorpsiyon Enerjisi	52
4.5	As(V) Adsorpsiyonunun Kinetik Açidan İncelenmesi	53
4.5.1	Kinetik Deney Sonuçlarının Model Denklemlere Uygulanması	54
4.6	DeneySEL Tasarım ile As(V) Adsorpsiyonunun İncelenmesi	56
4.6.1	Model Denklem Geliştirilmesi.....	56
4.6.2	Model Denklemin Uygunluğunun İncelenmesi.....	58
4.6.3	2 ³ Tam Faktöriyel Tasarım ile As(V) Adsorpsiyonunun İncelenmesi...60	
4.6.3.1	2 ³ Tam Faktöriyel Tasarımla Model Denklemin Geliştirilmesi	61
4.6.3.2	2 ³ Tam faktöriyel Tasarımla Elde Edilen Model Denklemin Uygunluğunun İncelenmesi	62
4.6.4	Cevap Yüzey Grafikleri	63
4.6.5	Proses Parametrelerinin Optimizasyonu	66
BÖLÜM 5		67
	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	67
	KAYNAKLAR.....	70
	EK-A.....	75
	EK-B.....	77
	ÖZGEÇMİŞ.....	79

SİMGE LİSTESİ

b	Langmuir adsorpsiyon sabiti
B_D	Sorpsiyon enerji sabiti
B	Sorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabit
C_0	Başlangıç As(V) konsantrasyonu
C_e	Dengedeki As(V) konsantrasyonu
E	Ortalama serbest sorpsiyon enerjisi
E_a	Aktivasyon enerjisi
E_h	Redoks potansiyeli
ϵ	Polanyi sabiti
k_1	Birinci derece hız sabiti
k_2	İkinci derece hız sabiti
K_F	Freundlich adsorpsiyon sabiti
LD_{50}	Ölümcül doz
n	Freundlich adsorpsiyon sabiti
pK_a	Asitlik sabiti
q_e	Denge adsorpsiyon kapasitesi
q_t	t anındaki adsorpsiyon kapasitesi
q_m	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
Q	Langmuir adsorpsiyon sabiti
pH_{PZC}	Sıfır Yük Noktası (Point of Zero Charge)
R	Gaz sabiti
R^2	Korelasyon katsayısı
T	Sıcaklık
t	Zaman
χ^2	Ki-kare (chi-square)

ΔG°	Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	Standart entalpi değişimi
ΔS°	Standart entropi değişimi
V	Hacim

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ANOVA	Analysis of Variance
BET	Brunauer-Emmet-Teller
DFT	Density Functional Theory
D-R	Dubinin-Radushkevich
EC	European Commission (Avrupa Komisyonu)
EPA	Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
IARC	International Agency for Research on Cancer (Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
WHO	World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Doğadaki temel arsenik reaksiyonları	10
Şekil 2.2 Arsenit türlerinin pH'a bağlı değişimi	11
Şekil 2.3 Arsenat türlerinin pH'a bağlı değişimi.....	12
Şekil 2.4 Arsenik türlerinin Eh-pH diyagramı.....	13
Şekil 2.5 Bir adsorban taneciğinde adsorpsiyon.....	21
Şekil 2.6 IUPAC adsorpsiyon izoterm eğrileri	24
Şekil 2.7 Üç faktörlü merkezi bileşik tasarım için grafiksel gösterim.....	34
Şekil 2.8 2 ³ Tam faktöriyel tasarımın grafiksel gösterimi.....	35
Şekil 3.1 Aktif karbon gözenek boyut dağılımı	39
Şekil 4.1 Farklı pH'lardaki As(V) adsorpsiyonuna ait deneysel adsorpsiyon izotermi (a) pH=2; (b) pH=4; (c) pH=6; (d) pH=8; (e) pH=10 (C ₀ : 4,5 ppm, T: 25 °C)	46
Şekil 4.2 As(V) adsorpsiyon kapasitelerinin pH ile değişimi	47
Şekil 4. 3. Farklı sıcaklıklarda As(V) adsorpsiyon izotermi (a) T: 25 °C; (b) T: 45 °C; (c) T: 65 °C; (C ₀ : 4,5 ppm; pH: 4)	49
Şekil 4.4 Adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi.....	50
Şekil 4.5 As(V) adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi	53
Şekil 4.6 Lineerleştirilmiş yalancı (pseudo) birinci derece kinetik model grafiği	54
Şekil 4.7 Lineerleştirilmiş yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik model grafiği	55
Şekil 4. 8 pH ve başlangıç konsantrasyonuna bağlı cevap yüzey grafiği	64
Şekil 4.9 pH ve sıcaklığa bağlı cevap yüzey grafiği	65
Şekil 4. 10 Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlı cevap yüzey grafiği	65

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Yerkabuğunun çeşitli yerlerindeki doğal arsenik mineralleri	7-8
Çizelge 2.2 Arseniğe ait fiziksel ve kimyasal özellikler	9
Çizelge 2.3 2007 ve 2008 yıllarında içme ve kullanma sularında arsenik konsantrasyonu 10 µg/L nin üzerine çıkan iller	17
Çizelge 2.4 Kimyasal çöktürme ile arsenik giderimi.....	19
Çizelge 2.5 Kimyasal ve fiziksel sorpsiyonun karşılaştırılması	23
Çizelge 3.1 Aktif karbon numunesinin özellikleri	38
Çizelge 3.2 Merkezi bileşik tasarım faktör ve seviyeler	43
Çizelge 3.3 Merkezi bileşik tasarım deney planı	44
Çizelge 4. 1 Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine ait sabitler, korelasyon katsayısı, ki-kare (X^2) ve hata değerleri	51
Çizelge 4.2 Aktif karbon ile yapılan As(V) adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler	52
Çizelge 4. 3 Ortalama serbest sorpsiyon enerjileri	52
Çizelge 4.4 Yalancı (pseudo) birinci ve ikinci derece kinetik model sabitleri	55
Çizelge 4.5 Merkezi bileşik tasarım As(V) adsorpsiyonu deney sonuçları	57
Çizelge 4.6 Merkezi bileşik tasarım ile geliştirilen model denkleme ait katsayılar	57
Çizelge 4.7 ANOVA analizi sonuçları	58
Çizelge 4.8 Merkezi bileşik tasarım sonuçları ve hata değerleri	59
Çizelge 4. 9 2^3 Tam Faktöriyel Tasarım için kodlanmış değerler	60
Çizelge 4. 10 2^3 Tam Faktöriyel Tasarım ait deney planı ve sonuçları	61
Çizelge 4. 11 2^3 Tam Faktöriyel Tasarım ile geliştirilmiş model denkleme ait katsayılar ..	61
Çizelge 4. 12 2^3 Tam Faktöriyel Tasarım için ANOVA analizi sonuçları	62
Çizelge 4. 13 2^3 Tam Faktöriyel Tasarım sonuçları ve hata değerleri	63
Çizelge 4. 14 Optimum proses parametreleri	66

GIDA ENDÜSTRİSİ ATIĞINDAN ÜRETİLEN AKTİF KARBON İLE ARSENİK ADSORPSİYONUNUN DENGİ VE KİNİTİK AÇIDAN İNCELENMESİ

Canan BAKKAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ülker BEKER

Eş Danışman: Dr. Dilek DURANOĞLU

Nüfusun hızla artması ve endüstriyel gelişimin bir sonucu olarak ülkemizde ve dünyada su kaynakları hızla tükenmektedir. Bu nedenle, mevcut su kaynaklarının korunması ve kirlenmiş suların arıtılarak kullanılabilir hale getirilmesi son derece önemlidir. Toksik bir madde olan arsenik, limitlerin üzerinde alındığında tüm canlılar için yıkıcı etkiler gösteren ve ölümlere yol açabilen önemli kirlilik parametrelerinden biridir. Bu sebeple, arseniğin özellikle içme sularındaki derişimi 5-10 ppb gibi düşük seviyelerde olmalıdır.

Bu çalışmada, gıda endüstrisi atığı olan şeftali çekirdeğinden üretilen aktif karbonla arsenik giderimi farklı pH ve sıcaklık koşullarında incelenmiştir. Deneysel tasarım yöntemleri kullanılarak optimum proses parametreleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon dengesi Langmiur, Freundlich ve D-R (Dubinin-Raduskhevich) izoterm model denklemleri, adsorpsiyon kinetiği ise birinci ve ikinci derece kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° , ΔS°) ve ortalama serbest sorpsiyon enerjileri (E) hesaplanmış ve adsorpsiyon mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Şeftali çekirdeğinden üretilen aktif karbonla sulu çözeltiden arsenik gideriminde pH'ın önemli olduğu ve sıcaklığın artmasıyla giderimin azaldığı saptanmıştır. Aktif karbon üzerine As(V) adsorpsiyonunu en iyi yansıtan izoterm modelleri sırasıyla Freundlich ve Dubinin-Radushkevich model denklemleridir ve adsorpsiyon kinetiği yalancı (pseudo) ikinci derece model denkleme uymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Arsenik(V), adsorpsiyon, aktif karbon, izoterm, kinetik, deneysel tasarım

**EQUILIBRIUM AND KINETIC INVESTIGATION OF ARSENIC REMOVAL BY
USING ACTIVATED CARBON PRODUCED FROM A WASTE OF FOOD INDUSTRY**

Canan BAKKAL

Department of Chemical Engineering
MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Ülker BEKER

Co-Advisor: Dr. Dilek DURANOĞLU

Water resources are running out around the world as a result of rapid population growth and industrial development. Therefore, protection of existing water resources and treatment of contaminated water is tremendously important. Arsenic, a toxic substance, is one of pollution parameters that it can cause destructive effects and death for all living organisms above the limit concentration. For that reason, the concentration of arsenic in drinking water should be at levels as low as 5-10 ppb.

In this study, arsenic removal by activated carbon, which was derived from a food industry waste, peach stone, has been investigated at different pH and temperature conditions. Optimum process parameters has been determined by using experimental design methods. Adsorption equilibrium has been investigated by using Langmiur, Freundlich and D-R (Dubinin-Raduskhevich) isotherm models. First order and second order kinetic equations have been used for modeling of adsorption kinetics. Moreover, thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° , ΔS°) and mean free sorption energy (E) have been calculated and it has been tried to explain As(V) adsorption mechanism. According to the results, it was noticed that pH was very important and adsorption capacity decreased with temperature for As(V) removal by peach stone based activated carbon. Freundlich ve Dubinin-Radushkevich isotherm model better expressed the experimental data. Adsorption kinetics followed the pseudo second order kinetic equation.

Key words: Arsenic(V), adsorption, activated carbon, isotherm, kinetics, experimental design

1.1 Literatür Özeti

Literatürde As(V) giderimi konusunda farklı adsorbanlar kullanılarak yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Mondal ve arkadaşları [1], Fe^{3+} ile modifiye edilen granüle aktif karbon numunesi ile Fe, Mn ve As iyonlarının giderimini incelemişlerdir. pH=5-7 aralığında ve 30°C'de en yüksek As(V) giderim %'sini Fe^{3+} ile modifiye edilen aktif karbon için %98, granüle aktif karbon için %71 bulmuşlardır. Granüle aktif karbon numunesi için sıcaklık arttıkça giderim yüzdesinin azaldığını demir yüklü aktif karbon numunesinde ise, kuvvetli bağlardan dolayı giderim yüzdesinin sıcaklıkla değişmediğini bildirmişlerdir.

Chuang ve arkadaşları [2], yulaf kabuğuna su buharı aktivasyonu uygulayarak hızlı piroliz prosesiyle ürettikleri aktif karbon ile As(V) giderimini incelemişlerdir. Yüzey alanı 520 m²/g olan aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında pH'ın 5'den 8'e yükseltilmesiyle adsorpsiyon kapasitesinin 3,09 mg/g'dan 1,57 mg/g'a düştüğünü, pH=9'da hiç arsenik gideriminin olmadığını bildirmişlerdir. Adsorpsiyon deney verileri Langmuir adsorpsiyon modeline, adsorpsiyon kinetik verileri ise, Langmuir izoterminden elde edilen modifiye lineer itici güç (lineer driving force) modeline uymaktadır.

Borah ve arkadaşları [3], HNO₃ ve H₂SO₄ kullanılarak modifiye edilmiş ticari karbon siyahını kullanarak As(V) adsorpsiyonunu pH 2-11 aralığında incelemişlerdir. Ticari karbon siyahı ve modifiye edilmiş karbon siyahının pH_{pzc} değerleri sırasıyla 6,5 ve 4,5; BET yüzey alanı ise sırasıyla 59,4 ve 61,4 m²/g olarak verilmiştir. Adsorpsiyon 15-65 nm

partikül boyutundaki numunelerle çalışılmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 46,3 mg/g olarak bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Termodinamik hesaplamalardan, $\Delta H^\circ=7,8$ kJ/mol (25°C), $\Delta S^\circ=42,1$ J/K.mol olarak bulunmuş ve ΔH° 'ın pozitif olması prosesin endotermik, ΔS° 'ın pozitif olması ise arsenik türlerinin adsorbana karşı afinitesinin olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Artan sıcaklıkla negatif artış gösteren ΔG değeri ise, adsorpsiyonun kendiliğinden ve yüksek sıcaklıklarda daha elverişli bir adsorpsiyon gerçekleştiği şeklinde bildirilmiştir. Sorpsiyon kinetiği yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modele, adsorpsiyon izotermi ise Langmuir izoterm modeline uymaktadır. Adsorpsiyon hızını kontrol eden adımın partiküller arası difüzyon (intraparticle diffusion) olduğu şeklinde bildirilmiştir.

Chen ve Chung [4] karides kabuklarından elde edilen, çeşitli ön işlemler uygulanmış ortalama tane boyutu 2,5 mm ve pK_a değeri 5,6 olan biyopolimer kitosan boncukları ile As(V) gideriminde optimum pH'ın ≈ 5 olduğunu ve sıcaklık artışının adsorpsiyon kapasitesinin azalttığını saptamışlardır.

Chowdhury ve arkadaşları [5], peynir üretimindeki atıksu arıtma tesisinin anaerobik çamurundan elde edilen biyokütle ile As(III) ve As(V) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Maksimum As(V) gideriminin pH=5-6 arasında olduğunu ve As(III) ve As(V) derişiminin arttıkça giderimin azaldığını saptamışlardır.

Torres-Perez ve arkadaşları [6], şeker pancarı posası (BP) ve fıstık kabuğundan (PH) ürettikleri aktif karbon üretilip Fe^{3+} çöktürerek hibrit adsorban üretmişlerdir. Üretilen adsorbanlar, BP-H₂O (su buharı aktivasyonu yapılan şeker pancarı posası), PH-H₂O (su buharı aktivasyonu yapılan fıstık kabuğu), BP-H₂O-Fe (Fe^{3+} ile modifiye edilen şeker pancarı posası esaslı aktif karbon), PH-H₂O-Fe (demir emdirilmiş fıstık kabuğu esaslı aktif karbon) olarak isimlendirilmiştir. As(VI) adsorpsiyon kapasitesi değerleri PH-H₂O-Fe, BP-H₂O-Fe, PH-H₂O ve BP-H₂O için sırasıyla 3280, 2930, 2820 ve 690 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun denge süresi 120 saat olarak belirlenmiş ve adsorpsiyon hızını kontrol eden adımın partiküller arası difüzyon ve kimyasal sorpsiyonla ilişkili olduğu söylenmiştir. Ayrıca As(V) adsorpsiyon izotermi Freundlich izoterm modeline uyduğu bildirilmiştir.

Ntim ve Mitra [7], %4,8 zirkonyum içeren çok katmanlı karbon nanotüp-zirkonyum nanohibrit kullanarak arsenik adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Kinetik çalışma sonucunda Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum As(V) adsorpsiyon kapasitesi 5000 µg/g bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği, yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik denkleme, adsorpsiyon deney verileri ise Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uymaktadır. Bu maddenin en büyük avantajının çalışılan pH aralığında (5-8) adsorpsiyon kapasitesinin pH'dan bağımsız olması olduğunu bildirmişlerdir.

Haron ve arkadaşları [8], seryum esaslı zeolit numunesi ile arsenik adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Langmuir adsorpsiyon izoterminden elde edilen kapasite değeri 25°C'de 8,72mg/g iken 90°C'de 23,42 mg/g bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça arsenik adsorpsiyon kapasitesinin arttığını ve prosesin endotermik olduğunu bildirmişlerdir.

Natale ve arkadaşları [9]'de taş kömüründen üretilen ticari Aquacarb 2007EA™ marka granüle aktif karbon ile As(V) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. $pH_{PZC}=8$, yüzey alanı 950 m²/g ve mikropor yüzey alanı 549 m²/g olan numune için en yüksek adsorpsiyon kapasitesini pH=8 ve 55°C sıcaklıkta yaklaşık olarak 2,3 mg/g olarak saptamışlardır.

Mostafa ve arkadaşları [10] nano boyutlu demir oksit kaplı perlit kullanarak As(V) giderimini incelemişlerdir. Yüzey alanı 9,62 m²/g olan numune ile pH=4-8 arasında 1 mg/L As(V) başlangıç konsantrasyonunda %100 giderim elde etmişlerdir. pH=10'da giderim verimi %91,12'ye pH=12'de ise verim %77,25'e düşmüştür. Deneysel veriler Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır. pH=6,5-7 aralığında 1g/L başlangıç As(V) konsantrasyonunda Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum kapasite 0,39 mg/g'dır. Adsorpsiyon kinetiği deneylerinde 5 dakikada %100 giderim elde edilmiştir ve adsorpsiyon kinetiği yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modele uymaktadır.

Ranjan ve arkadaşları [11], pirinç kabuğunu kullanarak arsenik biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Yüzey alanı 452 m²/g olan numune ile pH=2-10 ve sıcaklık=20-40°C aralığında çalışmışlardır. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 20°C sıcaklık ve pH=4'te 147,05 µg/g olarak bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça adsorbe edilen arsenik miktarının azaldığını bildirmişlerdir. Ortalama serbest sorpsiyon enerjisini 8-16 kJ/mol arasında bulmuşlar ve bu durumu adsorpsiyon prosesinin kimyasal sorpsiyon olduğu şeklinde yorumlamışlardır. Adsorpsiyon kinetiği, yalancı

(pseudo) ikinci derece kinetik denkleme, adsorpsiyon deney verileri ise Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uymuştur.

Navassiyam ve Senthilkumar [12], As(V) giderimini gübre endüstrisi atıksularının bir atığı olan $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ hidroksiti kullanarak incelemişlerdir. pH=3-10 aralığında As(V) adsorpsiyonunun pH'tan bağımsız olduğunu söylemişlerdir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Langmuir adsorpsiyon izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 11,02 mg/g'dır. Adsorpsiyon kinetiği, birinci dereceden hız denklemiyle ifade edilmiştir. Yaptıkları sıcaklık deneyleri sonucunda ΔH° değerini pozitif, ΔG° değerini ise negatif bulmuşlar ve bu durumu prosesin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği şeklinde yorumlamışlardır.

Pereira ve arkadaşları [13], Brezilya mangan cevherlerinin atık minerallerinden biri olan pizolit (mercimek taşı) ile arsenat giderimini incelemişlerdir. Pizolit ve aktive edilmiş pizolitın BET yüzey alanları sırasıyla, 61,4 ve 90,45 m²/g'dır. pH=6,5'ta 25°C'de yaptıkları çalışmada pizolit ve aktive edilmiş pizolit için maksimum arsenat adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 1,29 mg/g (%giderim=24,7) ve 3,17 mg/g (%giderim=58,7) bulmuşlardır.

Anirudhan ve Unnithan [14] hindistan cevizi lifi özünü dimetilaminohidroksipropil ile empregne ederek elde ettikleri anyon değiştiriciyi kullanarak arsenik giderimini incelemişlerdir. pH_{PZC}=8,4 olan numune ile 30°C sıcaklık ve pH=7'de %99,2 oranında arsenik(V) giderilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği, yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik denkleme, adsorpsiyon deney verileri ise Langmuir izoterm modeline uymuştur. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını bildirmişler ve bu durumu sürecin ekzotermik olduğu şeklinde yorumlamışlardır.

1.2 Tezin Amacı

Gıda endüstrisi atığı olan şeftali çekirdeğinden üretilen aktif karbonla arsenik giderimi farklı pH ve sıcaklık koşullarında incelenerek uygulanan deneysel tasarım metoduyla optimum çalışma koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon dengesi,

kinetiği teorik model denklemler kullanılarak incelenerek termodinamik hesaplamalar ve enerji hesaplamaları ile adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Bu çalışmayla; katı atıklardan biri olan gıda endüstrisi atığının değerlendirilmesinin yanı sıra evre dostu, ucuz, kolay ve bol miktarda üretilebilecek aktif karbon kullanılarak insan sağlığını tehdit eden arseniğin giderilmesi hedeflenmektedir.

1.3 Hipotez

Biyokütle atık malzemeler ile adsorpsiyon kapasitesi yüksek, ucuz ve yenilenebilir aktif karbonlar üretilebilir. Bu çalışmada ölkemizde bolca bulunan şeftali çekirdeği kullanılarak yüksek sıcaklıkta üretilen aktif karbonla suda oksianyonlar şeklinde bulunan arsenik(V) iyonlarının giderilebileceği düşünölmüştür.

Deneyssel tasarım ile elde edilen model denklemler ve yüzey grafikleri ile deneyssel parametrelerin gerek tek başlarına, gerekse diğer parametrelerle birlikte cevaba etkisi incelenebilir. Deneyssel tasarım yöntemleri ile daha az sayıda deney yaparak maksimum As(V) adsorpsiyon kapasitesini sağlayan deney koşulları (pH, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu) belirlenebilir. Adsorpsiyonun bir temel işlem olarak değerlendirilebilmesi için adsorpsiyon prosesi denge ve kinetik açıdan incelenir ve teorik modellere uygunluğu araştırılır. Termodinamik hesaplamalar ve enerji hesaplamaları adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmaya yardımcı olacaktır.

ARSENİK-ADSORPSİYON-AKTİF KARBON-DENEYSEL TASARIM

2.1 Arsenik

İsmi Yunanca'da güçlü anlamına gelen "Arsenikon" dan alan [15], yer kabuğunun % 0,00005'ini kapsayan arsenik[16], M.Ö. 3600'den beri bilinen, kullanılan en eski elementlerden ve zehirlerden biridir [17]. Doğada 200'ün üzerinde mineralin ana bileşeni olarak doğada en çok bulunan 20. elementtir [18].

Elementel arsenik ilk olarak 1250 senesinde Alman kimyacı Albertus Magnus (1193-1280) tarafından saf olarak elde edilmiştir [17]. Arap kimyacı Geber, VIII. y.y'da sülfidlerinden arseniği üreterek bunu bir metal olarak tanımlamıştır [18]. Yazılı belgelere göre arseniği ilk kez serbest element halinde tanımlayan, 1649'da oksidini taşkömürü ile ısıtarak arsenik elde etmiş olan Alman Eczacı Johann Schroeder'dir [19]. 1755 yılında Scheele arsenik asit ve arseniğin hidrojenle yaptığı bileşikler keşfetmiştir [18]. İlk olarak ünlü İsveçli kimyacı Scheele tarafından keşfedilen arsin gazı (AsH_3), o zamana kadar bu gazın öldürücü etkisi bilinmediğinden Münih'de Alman kimyacı Gehlen tarafından bulunduğu için 1915'de birkaç dakika içerisinde ölümüne sebep olmuştur [18].

Gri ve sarı kristaller halinde iki ayrı biçimde bulunan ve bileşikler M.Ö. 4.y.y.'dan beri bilinen arsenik, element olarak ancak 17.y.y.'da tanımlanabilmiştir. Arsenik, bakır ve kurşun gibi metallerin eritilmesi ile yan ürün olarak da oluşabilmektedir [19, 20].

Volkanik ve tortul kayalarda, ayrıca maden filizlerinde çoğunlukla sülfid, arsenit ve sülfarsenit yapısında bulunur. Kayaçların çoğunda 1-15 mg/kg (ortalama 2 mg/kg) konsantrasyonunda bulunmaktadır [19]. Kumtaşları ile kireç taşlarında da aynı

miktarlarda arsenik bulunurken, fosfat kayalarında 200 mg/kg, sedimenter kayalarda ise 900 mg/kg değerlerine kadar arsenik bulunmaktadır [19]. Atmosferik koşullar, volkanik aktiviteler, çözünme ve insan faaliyetleri ile ortama yayılır [15]. Özellikle (+5) değerlikli arsenik bileşikler toprakta diğer arsenik türlerine oranla daha fazladır ve toprakta 0,1-40 ppm konsantrasyon aralığında As(V)'e rastlamak mümkündür. Topraktaki organik maddelere bağlı olarak da bulunan arsenik, organik maddelerin okside olmasıyla suya ve oradan da bitkilere geçer [19, 20]. Yerkabuğunun çeşitli yerlerindeki doğal minerallerde rastlanan bazı arsenik içeren mineraller Çizelge 2.1'de verilmiştir [18].

Çizelge 2.1 Yerkabuğunun çeşitli yerlerindeki doğal arsenik mineralleri [18]

Mineral Adı	Kimyasal Bileşim	Dünyada Bulunduğu Bölge
Adamite	Zn_2AsO_4OH	Hidrotermal alanlarda
Aktashite	$Cu_6Hg_3As_4S_{12}$	
Alocronite	As_8S_9	
Arsenolite	As_2O_3	
Arsenargentite	Ag_3As	Altın madenleri, hidrotermal yataklar, metamorfizim alanlar
Arsenopirit	$FeAsS$	
Baumbauerite	$(Pb_3As_4S_9)$	
Bellite	$[(PbCrO_4)(AsO_4)(SiO_2)]$	
Chloanthite	$(Ni, Co)As_{3-x}$	İsviçre (Valais bölgesi ve Binnental 'de); USA (New Jersey Sterling Hill 'de); Kanada (Ontario, Thunder körfezi) Tasmania'da
Cobaltite	$CoAsS$	Kanada (Ontario; İsveç; Norveç; Almanya; İngiltere; Avusturya; Fas 'da hidrotermal ve mineral sahalarında
Domeykite	Cu_3As	İran Talmessi-Meskani madeni
Enargite	Cu_3AsS_4	Kanada (Ontario); Fas (Bou Azzer);
Erythrite	$[Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O]; [(Co, Ni)_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O]; [Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O]$	
Freibergite	$[(Ag, Cu, Fe)_{12}(Sb, As)_4S_{13}]$	Almanya (Saxonya'da Freiberg'de)
Galena	PbS	Avusturya (Schladming madeni)
Gersdorffite	$NiAsS$	
Geocronite	$[(Sb, As)_6S_{23}]$	İspanya, İrlanda, İsveç jeotermal alanlarında
Glaucodot	$(Co, Fe)AsS$	İsveç, Şili, Yunanistan jeotermal alanlar

Çizelge 2.1 (devam) Yerkabuğunun çeşitli yerlerindeki doğal arsenik mineralleri [18]

Gratonite	$Pb_9As_4S_{15}$	Peru (Cerro de Pasco, Excelsior madeni)
Hutchinsonite	$(Tl, Pb)_2 As_5S_9$	İsviçre’de jeotermal alanlarda
Loellingite	$FeAs_2$	
Lorandite	$TlAsS_2$	Makedonya (Kavadarci, Alshor madeni)
Niccolite	$NiAs$	
Olivenite	$Cu_2AsO_4 \cdot OH$	
Orpiment	As_2S_3	
Pearceite	$Ag_{16}As_2S_{11}$	
Pharmacosiderite	$Fe_3(AsO_4)_2 (OH)_3 \cdot 5H_2O$	
Polybasite	$[(Ag, Cu)_{16}(Sb, As)_2S_{11}]$	Dünyadaki gümüş madenlerinde
Proustite	Ag_3AsS_3	
Realgar	$\alpha-As_4S_4; \beta-As_4S_4$	
Reinerite	$Zn_3(AsO_3)_2$	Nambiya’da
Routhierite	$[Tl(Cu, Ag)(Hg, Zn)_2 (As, Sb)_2S_6]$	Fransa Alp dağları; Rusya (Kuzey Ural dağları); Kanada (Ontario, Thunder körfezi)
Safflorite	$(Co, Fe)As_2$	
Scorodite	$(Fe, Al)(AsO_4) \cdot 2H_2O$	
Seligmannite	$PbCuAsS_3$	İsviçre (Lengenbach Quarry, Valais Canton); Peru (Lima bölgesi, Raura); Nambiya (Oshikoto bölgesi, Tsumeb); USA (New Jersey, Sussex Country, Sterling madeni)
Skutterudite	$(Co, Ni)As_3$	
Sperrylite	$PtAs_2$	
Tennantite	$(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$	
Ullmannite	$NiSbS$	Avusturya (Schladming madeni)
Zimbabweite	$(Na, K)_2PbAs_4(Nb, Ta, Tl)_4O_{18}$	Zimbabve

Denizlerde ve doğal su kaynaklarında değişen oranlarda arsenik bulunmaktadır. Suyun ısısının arttığı yerlerde arsenik oranının da arttığı bilinmektedir [19, 20].

2.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

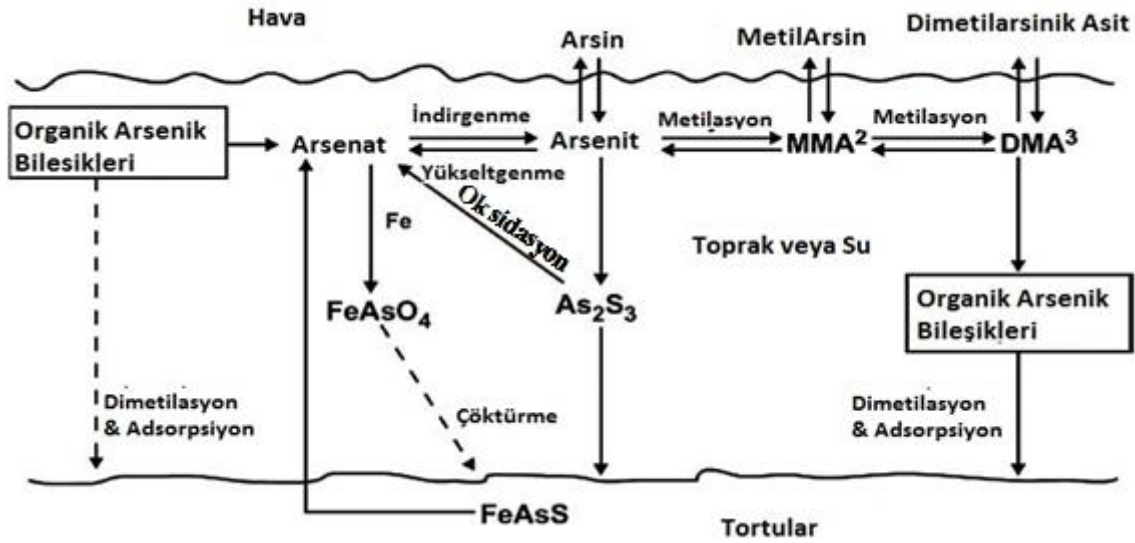
Arsenik, saf halde gümüş-gri renkte, kırılgan, kristal görünümlü periyodik cetvelde 5A grubunda fosfor ve antimon arasında yer alan bir yarı metaldir [21]. Sarı, siyah ve gri olmak üzere 3 allotropik formu ve 35 izotopu vardır. Atom çekirdeğinde 33 proton, 42 nötron ve çevresinde 33 elektron bulunan arseniğin atom numarası 33, atom ağırlığı 75’dir [17]. Arseniğe ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 2.2’de verilmiştir [21].

Çizelge 2.2 Arseniğe ait fiziksel ve kimyasal özellikler [21]

Özellik	Değer/Tanım
Atom Yarıçapı ($\text{\AA}^0$)	1,33
Elektron dizilimi	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$
Atom Hacmi (cm^3/mol)	13,1
Kovalent Yarıçapı ($\text{\AA}$)	1,21
Kristal Yapısı	Rhombohedral (Eşkenar dörtgen)
İyonik Yarıçap ($\text{\AA}$)	0,58
Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	603
Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	808
Kritik Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	1400
Buharlaştırma Isısı (kJ/mol)	34,76
Elektrik İletkenliği ($1/\text{cm}$)	34500
Elektrik Özdirenci (20°C)	333
Termal İletkenlik ($\text{W}/(\text{mK})$)	50,2
Yoğunluk (27°C) (g/cm^3)	5,72
Molar Hacim (cm^3/mol)	13,08
Öz Isısı ($\text{J}/(\text{gK})$)	0,33

Doğada serbest iyon halinde bulunmayan arsenik bileşikleri; kimyasal olarak inorganik ve organik arsenik olmak üzere ikiye ayrılır. İnorganik arsenik bileşikleri genellikle oksijen, sülfür ve klor formlarında bulunurken, organik arsenik bileşikleri bitki ve hayvanlarda karbon ve hidrojenin arsenikle birleşmesiyle oluşur [21]. İnorganik arsenik türleri arsenat ve arsenit, organik arsenik türlerinden bazıları ise metillenmiş türleri olan mono metil arsonik asit (MMA) ve dimetil arsinik (DMA) asittir. Arseniğin MMA ve DMA gibi organik türleri çok az toksik etki göstermesine rağmen inorganik arsenik türleri yüksek toksisiteye sahiptir [19]. Yapılan araştırmalar sonucunda; inorganik arsenik bileşiklerinin organik arsenik bileşiklerinden yaklaşık 100 kez, inorganik arsenik bileşiklerinden arsenitin (As^{3+}) ise arsenattan (As^{+5}) yaklaşık 60 kez daha toksik olduğu bulunmuştur [22]. Altın, gümüş, bakır, çinko, demir ve diğer metaller arsenik ile kimyasal bileşik oluştururlar. Diğer elementlerle oluşturduğu alaşımlar ile etkileyici bir

kimyasal reaksiyon gösteren arsenik; kolayca indirgenme-yükseltgenme, metilasyon-dimetilasyon ve asit-baz reaksiyonlarına (Şekil 2.1) neden olur [21].



Şekil 2.1 Doğadaki temel arsenik reaksiyonları [21]

Arseniğin sülfür ile birleşmesinden oluşan diğer bir arsenik cevheri realgar'dır. Realgar Arapçada "maden tozu" anlamındaki bir kelimeden türetilmiştir. Bu cevher orpimente benzer fakat kristal dizilişi farklıdır. Bu diziliş farklılığından dolayı daha yumuşak ve kırmızımsı turuncudur. Güneş ışığında diğer maddelerin içinde kırılması sebebiyle uzun süre kullanılmayan realgar, toz olarak geçmişte kırmızı boya yapmak için kullanılırdı [17].

Birinci dünya savaşı öncesinde dünyada yıllık arsenik trioksit (As_2O_3) üretimi yaklaşık 10.000 ton iken, böcek ilaçlarının üretiminin artması ile 1920'de arsenik trioksit üretimi 25.000 ton/yıl'a çıkmış ve bu değer 1931'de 45.000 ton/yıl olmuştur. 1960'larda 62.000 ton/yıl olan arsenik üretiminin günümüzde de bu miktarlar düzeyinde olduğu düşünülmektedir. Günümüzde tüm dünyada arsenik Cu, Pb, Co ve Au madenlerinin ergitilmesinden bir yan ürün olarak elde edilmektedir. Bakır ve kurşun cevherlerinde arsenik %2-3 dolayında iken, altın cevherlerinde %11 dolayındadır [18].

2.1.2 Sulu Ortamda Arsenik Bileşikleri

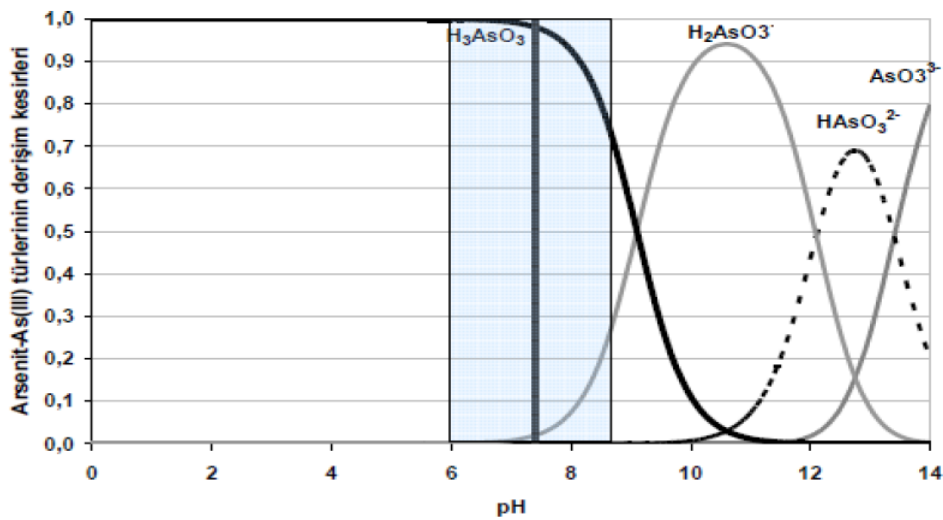
Arsenik belirli şartlar altında birbirine dönüşebilen farklı oksidasyon basamaklarına sahiptir ve sulu ortamda birkaç inorganik ve organik formda bulunabilir [22]. Doğal sularda daha çok inorganik bileşiklere rastlanır. Buna rağmen yüksüz olan As^0 metale

(metalloid) sulu ortamda oldukça nadir rastlanır. İnorganik arsenik, çeşitli koşullar altında -3, 0, +3 ve +5 gibi birçok yükseltgenme basamağına sahiptir [20]. İnorganik türlerin miktarları büyük ölçüde jeolojik çevredeki redoks şartlarına bağlı iken farklı formlarda bulunması ise ortamın pH'sına bağlıdır [22].

İnorganik arseniğin sudaki kararlı türleri artı yüklü iyonlar olarak değil, eksi yüklü oksianyonlar şeklinde bulunur. Artı üç değerlikli arseniğin, eksi üç değerlikli arsenit olarak bilinen anyonunun (AsO_3^{3-}) asitlik türlerine (HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3^- , H_3AsO_3) ilişkin denklemler ve asitlik sabitleri (pK_a değerleri) aşağıda verilmiştir [22].



Değişen pH değerlerine karşılık sudaki arsenik (III) türlerinin dağılımı, Şekil 2.2'de grafiksel olarak gösterilmektedir. Suyun yaygın pH aralığı olan 6 ve 9 değerleri arasında toplam derişim, arsenit türleri arasından yüksüz H_3AsO_3 ve anyonik H_2AsO_3^- türleri tarafından paylaşılır. pH 6 değerinde ortamda tamamen H_3AsO_3 türü bulunuyorken, pH değeri arttıkça H_2AsO_3^- türü ortaya çıkmaya başlar. pH 9 değerinde ise, ortamda %70 oranında H_3AsO_3 , % 30 oranında ise H_2AsO_3^- bulunmaktadır [20, 22, 23].

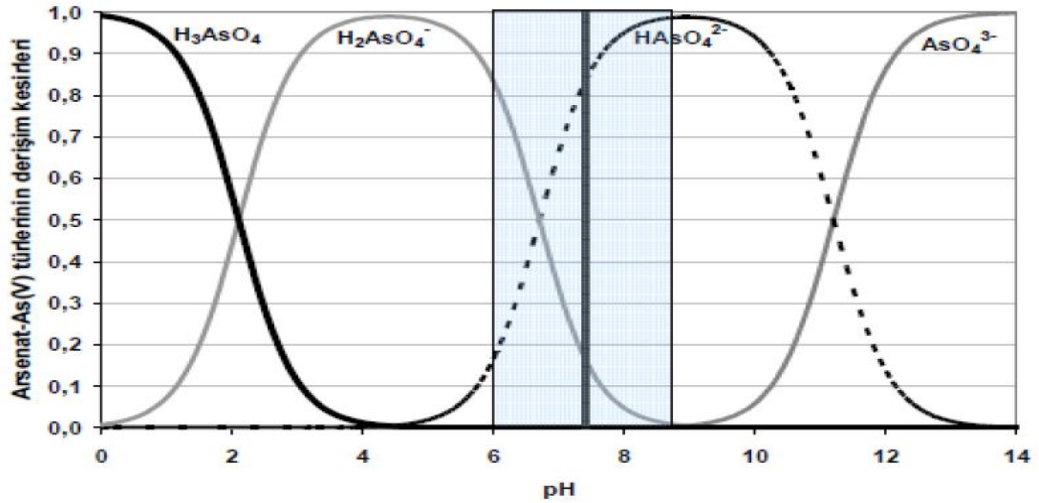


Şekil 2.2 Arsenit türlerinin pH'ya bağlı değişimi [20, 22, 23].

Artı beş değerlikli arseniğin, yine eksi üç değerlikli arsenat (AsO_4^{3-}) iyonunun değişik asitlik düzeyindeki türlerine (HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- , H_3AsO_4) ilişkin asitlik sabitleri aşağıda verildiği gibidir [20, 22, 23].



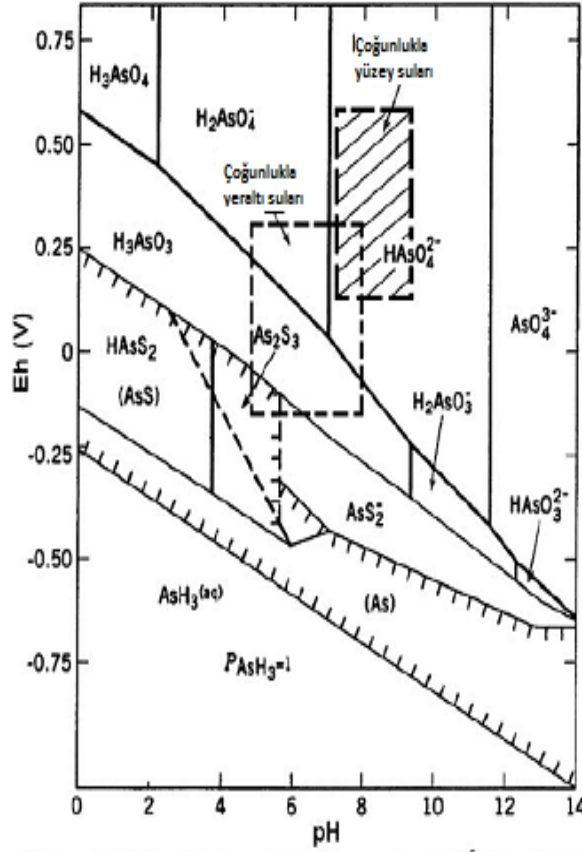
Değişen pH değerlerine karşılık sudaki arsenik (V) türlerinin dağılımı, Şekil 2.3’de grafiksel olarak gösterilmektedir [20, 22, 23].



Şekil 2.3 Arsenat türlerinin pH'ya bağlı değişimi [20, 22, 23].

Beş değerlikli arsenik, üç değerlikli arseniğinin aksine, suyun pH aralığı olan 6 ile 9 arasında anyonik türler (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}) halinde bulunur. İkinci asitlik sabitine ($\text{pK}_{a2}=6,7$) eşit pH değerinde ise tek değerlikli H_2AsO_4^- ve iki değerlikli HAsO_4^{2-} anyon türlerinin dağılımları birbirine eşittir. pH 7,4 değerinde suda %20 oranında H_2AsO_4^- , %80 oranında ise HAsO_4^{2-} bulunmaktadır. Aynı pH değerine sahip suda bulunmalarına rağmen, arseniğin artı üç ve artı beş değerlikli türlerinin dağılımının anlamlı farklılığı, arsenik uzaklaştırma yönteminin seçiminde türleştirmenin önemini ortaya koymaktadır [20, 22, 23].

Arseniğin sudaki türünü belirlerken ortamın yükseltgenme gerilimi koşulları da dikkate alınmalıdır [24]. Bu nedenle belirli çözelti derişimlerinde, belirli sıcaklıkta ve belirli yükseltgenme düzeyinde, hangi türlerin ne oranda ortamda bulundukları, Pourbaix diyagramı olarak da bilinen diyagramlar incelenerek belirlenebilir. Arsenik için 25°C ve 101,3 kPa’ daki Eh-pH diyagramı Şekil 2.4’te verilmiştir.



Şekil 2.4 Arsenik türlerinin Eh-pH diyagramı [21]

Şekil 2.4’te görüldüğü gibi, dikey eksenle redoks potansiyeli (E_h) volt biriminde, yatay eksenle ise çözeltinin pH değeri verilmiştir. Yükseltgen koşullar altında (yüksek E_h değerlerinde) ve $pH < 2$ ’de arsenat türlerinden H_3AsO_4 baskın iken, pH 2-11 aralığında $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ türleri baskındır. İndirgen koşullarda ve düşük pH değerlerinde ortamda arsenit türlerinden H_3AsO_3 bulunurken, pH’ın artışıyla ($pH > 9,2$) onun yerini $H_2AsO_3^-$ anyonu alır. $pH=12$ ’yi geçtiğinde ise ortamda $HAsO_3^{2-}$ gözlemlenir [21]. Düşük pH’ta ve ortamda sülfid iyonu varlığında $HAsS_2$ oluşur [21]. Güçlü indirgen koşullar altında ise doğal ortamda sık rastlanmayan arsin ve elementel arsenik oluşur [25].

2.1.3 Kullanım Alanları

Arsenik ve türevleri, toksik ve zehirli olmasına karşın geçmişten günümüze kimya endüstrisi başta olmak üzere sağlık, elektronik, gıda gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Genel anlamda bakılırsa arsenik; alaşımlarda sertleştirici madde olarak, yarı iletken ürünlerde, pigmentlerde, cam üretiminde [21], ürün kurutmada [16], ahşap koruyucu, rodendesid (kemirgen öldürücü), fungusit (mantar öldürücü), pestisit, insektisit (böcek öldürücü) üretiminde [21], sigara [17] yapımında, besi hayvan yemine katkı maddesi olarak [16], bilgisayar, cep telefonu gibi mikroçipli elektronik aletlerde ve havaifşeklerde [17] kullanılmaktadır. Ayrıca uyku hastalığı, kronik iliksel lösemi, ülser, tüberküloz ve frengi gibi daha birçok hastalıkların tedavisindeki ilaçların içeriğinde arsenik bulunmaktadır. Bunun dışında; indiyum arsenit, silikon arsenit ve kalay arsenit gibi yarı iletkenleri üretiminde ve diğer elektronik uygulamalar gibi birçok uygulama alanına sahiptir. Örneğin; elektriği direkt olarak koherent ışığa dönüştüren galyum arsenit lazer malzemesi olarak kullanılmaktadır [21].

2.1.4 Arseniğin İnsan, Diğer Canlılar ve Çevre Sağlığına Etkileri

Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından birinci grup kanser yapıcı bileşikler arasında tanımlanan arseniğin [26]; toksisite derecesi, arsenik bileşiklerinin kimyasal ve fiziksel yapısına, vücuda giriş şekline, alınan miktarına ve alınma süresine, gıda içindeki reaksiyonu etkileyen elementlerin varlığına, yaş ve cinsiyete bağlıdır [27], [28]. Arsenik vücuda alındıktan sonra cilt, solunum, kalp ve damar, bağışıklık, genital ve üriner sistemler, üreme, sindirim sistemi ve sinir sistemini de içeren çok farklı organları etkilemektedir [27]. Arseniğin vücuda alımı genel olarak havanın solunması, yiyecek ve su tüketimi ve dermal adsorpsiyon [28] ile sindirim sistemi ve solunum sistemi yollarından girer. İnorganik arseniğin sindirim sistemi absorpsiyon hızı çok yüksektir. En fazla absorpsiyon ince bağırsaktan olur. Arsenik, sütteki kazein absorpsiyonunu azaltırken, solunum yoluyla alınan arseniğin % 80'i adsorpsiyonla sonuçlanır. Arseniğin cilt tarafından absorpsiyonu çok fazla değildir. İnorganik arseniğin insanlardaki yarılanma ömrü dört gündür, absorbe olan organik ve inorganik arseniğin kandaki yarılanma ömrü ise çok kısadır ve idrarla dışarı atılır. İdrardaki total arsenik konsantrasyonu genellikle yakın zamanda arseniğe sunukluğun bir göstergesidir [22].

Arseniğin vücuda alınma yollarından biride sulardır. Etkisi ise, arsenik bileşiğinin formuna ve maruz kalma süresine çok bağlıdır [27]. Sularda arsenik kirliliğinin önemi ve yarattığı sağlık etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için Bihar, Hindistan, Çin, Şili, Yunanistan, İngiltere ve Nepal’de pek çok araştırma yapılmıştır [28].

İçme sularında saptanan arsenik düzeylerine göre sağlık etkileri [22];

- 100 µg/L ’nin üzerinde mesane kanseri riskinde artış,
- 150 µg/L ve üzerinde cilt kanseri sıklığında artış,
- 200 µg/L ve üzerinde kronik etkilenim arsenikozis (arseniazis): (özellikle el ve ayak tabanında siğil benzeri deri oluşumları ve ciltte pigmentasyon değişiklikleri)
- 300-400 µg/L düzeylerinde uzun süre arsenik etkilenimi sonucunda mesane kanseri, akciğer kanseri, deri kanseri ve diğer cilt problemleri
- 400 µg/L üzerinde kolon, böbrek, mesane, karaciğer, akciğer ve deri kanseri sıklığında artış
- 400-600 µg/L düzeylerinde damar sistemi hasarı (Black Foot), kangren
- 700-930 µg/L konsantrasyonlarında Tip – 2 diyabet hastalığı,
- 800-900 µg/L düzeylerinde ise akciğer kanseri gelişme riski şeklindedir.

Sunuk kalınan miktar çok yüksek ise (kan düzeyi 3000 µg/L) vücuda temas ettiği yerde dermatit oluşur [20]. İçme suyu ile alınan inorganik arsenik (III) bileşiklerinin %80-90’ı bağırsaklar tarafından absorbe edilirken organik arsenik bileşiklerinin çok az kısmı absorbe edilmektedir. Organik arsenik bileşiklerinin çoğu idrar yolu ile atılmaktadır [29].

Arsenik türleri içinde en olumsuz etkiyi yapan arsenik bileşiği solunum yoluyla alınan arsenik hidrür yani arsin gazıdır [29]. Arsin gazı için, yarım saatlik etki süresince ölümcül doz (LD₅₀) 250 mg/m³’tür. Diğer arsenik bileşiklerinden arsenik trioksitin LD₅₀ değeri 34,5 mg/kg, sodyum arsenitin 4,5 mg/kg, sodyum arsenatın 14-18 mg/kg, mono metil arsonik asidin (MMA) 1800 mg/kg ve dimetil arsinik asidin (DMA) 1200 mg/kg’dır [27].

Kırsal bölgelerde havadaki toplam arsenik konsantrasyonu ortalama 0,02 ile 4 ng/m³ arasında değişirken bu miktarlar kentsel bölgelerde 3 ile 200 ng/m³ arasındadır. Ayrıca günlük bir paket sigara içimi ile vücuda solunum yoluyla 0,8-2,4 µg arsenik alındığı tahmin edilmektedir [30].

Bitkilerde bulunan arsenik miktarı bitkinin bulunduğu coğrafi konum, topraktaki arsenik miktarı ve çevresel etmene bağlı olarak farklılık gösterir. Arsenik miktarı deniz bitkilerinde daha fazla iken, bu miktar bazı yosun türlerinde daha da artmaktadır. Bitkilerdeki fazla miktardaki arseniğin, toksik etki gösterdiği ancak eğrelti otunun arseniği topraktan emerek yapısında depo ettiği de araştırmalar sonucunda saptanmıştır [31].

Arsenik, zirai müdahale ilaçları vb gibi tarımsal alanda kullanılan preparatların hazırlanmasında etken madde olarak kullanılması sonucunda hayvanlarda zehirlenmelere ve ölümlere sebep olmaktadır [31].

2.1.5 Arsenik Limitleri

İçme ve kullanma suları için herhangi bir kirlilik parametresine ait limit değerleri belirlenirken, belirlenen dozda ve daha düşük dozlarda herhangi bir sağlık sorunu meydana getirip getirmediğine bakılır. Arsenik için içme ve kullanma sularında bulunmasına izin verilen maksimum değerler, ilgili ülke veya standardı belirleyen kuruma göre değişebilmektedir [20], [22].

WHO 1958 yılında yayınladığı standartta, sulardaki arsenik limit konsantrasyonu değerini 200 µg/L olarak belirlemiştir. Bu değer 1963 yılında 50 µg/L değerine düşürülmüştür. 1993 senesinde 50 µg/L'den günümüzde sınır değer olarak kabul edilen konsantrasyon değeri 10 µg/L'ye düşürülmüştür [32]. İzin verilen sınır değerler, yapılan araştırmaların sonucunda sağlık etkileri ortaya çıktıkça yıllar içinde daha düşük seviyelere indirilmiştir. Ancak, sudaki arsenik miktarını çok daha alt seviyelere indirmek için gereken teknoloji pahalıdır. Örneğin; 11 milyonluk bir kent için yaklaşık 800 milyon dolarlık bir yatırım ile içme suyu arıtımında arsenik düzeyi 5 µg/L'nin altına indirilebilmektedir [22].

Avrupa Birliği'nin 1985 yılında hazırladığı insani kullanım sularının kalite standardında belirlenen en yüksek arsenik konsantrasyonu 50 µg/L'dir. Günümüzde de AB üyesi ülkelerde 1998 yılında 10 µg/L'ye düşürülen bu standart uygulanmaktadır [32].

Ülkemizde sularda bulunabilecek en yüksek arsenik konsantrasyon değeri 1997 yılında hazırlanan TSE 266 standardına göre 50 µg/L'dir. Bu standart değeri Nisan 2005' de güncellenerek 10 µg/L olarak belirlenmiştir [32]. Bazı illerimizin içme ve kullanma

sularındaki arsenik konsantrasyonları Çizelge 2.3’de gösterilmektedir [32]. Görüldüğü gibi bir çok ilimizde arsenik konsantrasyonu limit değerin üstündedir.

Çizelge 2.3 2007 ve 2008 yıllarında içme ve kullanma sularında arsenik konsantrasyonu 10 µg/L’nin üzerine çıkan iller [32]

İl	2007 Arsenik Miktarı (µg/L)	2008 Arsenik Miktarı(µg/L)
Afyonkarahisar	8,0-68,02	15,0-57,7
Isparta	8,6-11,2	3,6-5,5
İzmir	18-40	0,5-22
Kars	0,3-21,1	2,2-96,1
Manisa	15,5-28,5	2,6
Nevşehir	15,4-41,2	14,9-17,2
Niğde	20,4-26,9	12,7-26,4
Uşak	24-28	<2-9,4
Van	18-100	11,2-13,2
Aksaray	21,1	14,2+-20,4
Kırıkkale	11,3	8,3-8,6
Iğdır	19	9,7-9,8

Ülkemizdeki arsenik sorunu arıtma sistemlerine yapılacak olan yatırımlarla, arsenik konsantrasyonu yüksek kuyuların kapatılarak, eski şebeke hatları iptal edilerek ve arsenik düzeyi düşük yeni kaynaklar bulunarak giderilmektedir. Ancak çeşitli giderim yöntemleri kullanılarak arsenik konsantrasyonunu limit değerlerin altına düşürmek mümkündür.

2.1.6 Arsenik Giderim Yöntemleri

İçme ve kullanma sularında bulunan arsenik, tüm canlılar için bir risk oluşturmaktadır. Bu sebeple giderilmesi gerekir. Başlıca arsenik giderim yöntemleri; koagülasyon-çöktürme-flokülasyon, iyon değiştirici reçineler, adsorpsiyon, membran prosesleri ve biyolojik yöntemlerdir.

2.1.6.1 Koagülasyon – Çöktürme –Flokülasyon

Sudaki katı maddelerin ve kolloidlerin uzaklaştırılması için kullanılan koagülasyon ve birlikte çöktürme işlemi, arsenik gideriminde en çok kullanılan yöntemdir [33]. Bu metodun koagülasyon aşamasında, tanecikler yumak oluşturacak şekilde bir araya gelir, oluşan yumaklar çökeltim havuzlarında ve/veya granüller malzemenin bulunduğu konvansiyonel filtrelerde tutularak sudan uzaklaştırılır. Kullanılan koagülant,

taneciklerin bir araya gelmesini engelleyen yükleri nötralize ederek itme etkisini azaltır ve taneciklerin yumak oluşturmalarını kolaylaştırır [34]. Büyük hacimdeki suların arıtımında kullanılabilir olması bu yöntemin avantajlarından biridir. Arıtma işlemi, koagülasyonu takiben flokülasyon, dekantasyon ve filtrasyon işlemlerinden oluşur [33].

Bu metotla arsenik giderim verimi; oksidasyon durumu, kullanılan koagülantın dozu, tipi ve formu, suyun pH'sı, başlangıç arsenik konsantrasyonu, diğer iyonların varlığı (fosfat, silikat, organik madde vb.), filtrenin geri yıkama sıklığı [33] gibi parametrelere bağlıdır.

En çok kullanılan kimyasallar kireç, demir ve alüminyum tuzlarıdır [35]. Alüminyum ile çöktürme işleminde katı ve çözünmüş maddeler giderilir [36]. Piyasada bol bulunan ve işletme maliyeti düşük olan alüminyum bileşiği ile koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme işlemi için optimum pH değeri 6-7 arasındadır. Daha yüksek pH aralığında giderim verimi ciddi oranda düşer. Suyun pH'sı 7'den pH 9'a çıktığı zaman arsenik giderimi %90'dan %10'a düşer. Arseniti ön klorlama işlemi ile arsenata dönüştürdükten sonra alüminyum bileşiği ile %98 oranında gidermek mümkündür [18].

Demir ile çöktürme ise arsenik diğer bir arsenik giderim metodudur. Metodun en belirgin özelliği çok yönlülüğü, seçicilik ve düşük maliyetli oluşudur. Bu metotta demir klorür, demir sülfat gibi demir bileşikler arıtılması istenen suya ilave edilir [36]. Demir tuzları ile çökelmede ise As(III) ve Fe^{2+} sırasıyla As(V) ve Fe^{3+} 'e oksitlenir. Demir klorür su ile reaksiyona girer ve $Fe(OH)_3$ formuna dönüşür ve As(V)'i adsorplar [27].

Kireç ile yumuşatma metodu ise sulardan sertlik gidermek için kullanılan ve en iyi bilinen metottur [37]. Bu metot ile optimum pH aralığı 10,5 den büyük, giriş konsantrasyonunun 50 $\mu g/L$ olması durumunda yüksek oranda (% 90 civarı) arsenik giderimi sağlanabilmektedir [38]. Arsenik türlerinin her ikisinin de giderilebildiği bu metotta, kireç kullanıldığında yüksek pH'lara hızlı bir şekilde ulaşılarak arsenit, arsenata dönüşmektedir [18]. Kireç ile yumuşatma işlemi, arsenik giderimi ve/veya sertlik gideriminin her ikisi de istenildiğinde kullanılır [36, 37]. Ancak ham sularda yüksek arsenik konsantrasyonu ve yüksek sertliğin ikisine birden nadiren rastlanmaktadır [37]. İşlem sonunda fazla miktarda çamur oluşmaktadır [36]. Yüksek arsenik konsantrasyonlarında ise çamurun uzaklaştırılması oldukça zor ve pahalıdır [37]. Bu metotta, arsenik giderim verimini pH ve klorür varlığı/yokluğu önemli ölçüde etkiler

[36]. Çizelge 2.4' te yukarıda anlatılan koagülasyon-çöktürme-flokülasyon prosesinin özeti verilmiştir.

Çizelge 2.4 Kimyasal çöktürme ile arsenik giderimi [36]

Parametre	Alüminyum	Demir	Kireç ile Yumuşatma	Demir ve Mangan
Kimyasallar	Cl ₂ Asit Alimunyum NaOH	Cl ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Cl ₂ Kireç Asit	Cl ₂ FeCl ₃ ^a SO ₂ ^a KMnO ₄ ^a Polimerik alüminyum silikat sülfat(PASS) ^a Organik polimer
pH	<6,5	6-8	<10,5	7+
% Giderim				
Cl ₂ ile	90	90	90	40-90
Cl ₂ siz	20	60	80	--
Başlangıç Kons., µg/L	300	300	400	<100

^aSuyun kimyasına ve prosesin uygulamasına göre kimyasal gerekebilir/gerekmeyebilir.

Koagülasyon işlemi sonrasında çökelebilir forma dönüştürülen arsenik bileşikleri çökeltim veya filtrasyon gibi işlemlerle sudan ayrılır. Ayrıca arıtılan suda çözünmüş demir ve alüminyum derişimlerinin de kontrol edilmesi şarttır. Koagülasyonu takiben filtrasyon yapılması durumunda ise geri yıkama işleminden atıksu oluşmaktadır. Geri yıkama suyunun da uygun işlemlerden geçirildikten sonra bertarafı gereklidir. Koagülasyon-çökeltim, uygulamalarından kaynaklanan arsenik ihtiva eden arıtma çamurlarının bertarafı da önemli bir husustur [27].

2.1.6.2 İyon Değişirici Reçineler

İyon değişirici reçineler, içinde bulundukları çözeltiden katyon veya anyonları alarak ona eş değer miktarda kendi bünyesindeki iyonlardan veren maddelerdir. Günümüzde su arıtımında iyon değişiriciler işlem verimliliği ve adsorbanların çeşitliliği nedeniyle sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir. Bu durum özellikle Bangladeş gibi su sistemi merkezi olmayan, halkın ve küçük grupların kuyulardan suyu kendilerinin temin ettiği bölgeler açısından önemlidir [35]. Genel olarak, en çok bilinen adsorbanlar zeolit, götit, kil, kaolin, aktif karbon, kitosan boncukları, hindistan cevizi kabuğu, kömür, uçucu kul,

alümina, zirkonyum oksit, kırmızı çamur, petrol atıkları, pirinç kabuğu, talaş, vb. atıklardır [36].

Arsenat gideriminde genellikle sülfat ve nitrat seçici reçineler tercih edilir [27]. Anyon tipi reçineler, pH 2,2' nin üzerinde negatif yüklü arsenatın giderilmesinde kullanılır. Ancak arsenitin pH 9,2' nin altındaki çözeltide yüksüz formda bulunmasından dolayı reçine tarafından giderimi söz konusu değildir. Bu nedenle eğer çözelti arsenit ihtiva ediyorsa, daha iyi bir arıtma için ön oksidasyon prosesine ihtiyaç duyulur [37]. Arseniğin arsenata dönüştürüldükten sonra anyon değiştirici reçinelerle oldukça verimli bir biçimde giderilmesi mümkündür. Su ortamının pH'sı 6,5'ten pH 8,5'e çıktıkça iyon değiştiricinin adsorplama kapasitesi düşmektedir. İyon değiştiriciler ile arsenik gideriminin avantajları; düşük konsantrasyonlar için kullanılabilmesi, günlük çamur problemi olmaması, dezavantajları ise reçinenin periyodik rejenerasyonu, reçinenin kullanım şartlarına göre pahalı olması sayılabilir.

2.1.6.3 Membran Prosesleri

Membran ile ayırma işlemi basınca dayalı bir prosestir. Basınca dayalı bu proses artan seçicilikle, mikrofiltrasyon(MF), ultrafiltrasyon(UF), nanofiltrasyon(NF) ve hiperfiltrasyon veya ters ozmoz olmak üzere dört kategoride incelenir [36]. Arsenik türleri çok küçük olduğundan ve membrandan geçebileceğinden dolayı mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon ile doğrudan arsenik giderimi yapılamaz iken arsenik taşıyan türler partiküller halinde ise ultrafiltrasyonla giderim işlemi uygulanabilir [39]. Ters ozmoz ile uygun basınçta %95'ten fazla arsenik giderim verimi sağlanırken, nanofiltrasyonda %95 oranında arsenik giderimi, %15-20 oranında geri kazanım gerçekleştirilebilmektedir [27].

Günümüzde pahalı bir teknoloji olan membranların, bakım ve onarım maliyetleri oldukça düşüktür ve kimyasal madde ilavesi gerektirmemektedir. Dolayısıyla bu metot çok küçük ölçekli proseler için bir çözüm olabilir [27].

2.1.6.4 Biyolojik Metotlar

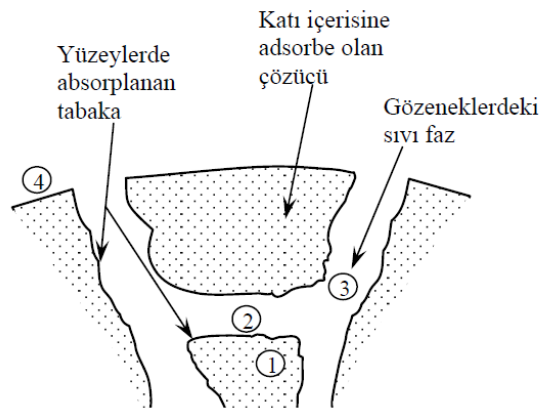
Biyolojik arıtma, seyreltik sulu çözeltilerden toksik maddelerin giderimi için geleneksel arıtma sistemlerine yararlı bir alternatif olarak görülmüştür. Toksik atıkların

arıtılmasında biyoprosesler, mevcut metotlar ile verimlilik ve ekonomik açıdan rekabet etmek zorundadır. Bu biyoteknolojik çözümün avantajları, orta seviyede sermaye yatırımı, düşük enerji girdisi, çevresel olarak güvenli olması, çoğu durumda atık üretmemesi ve kendi kendine yeterli olabilmesidir [36].

2.2 Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına “adsorpsiyon” denir [40]. McCabe vd., [41] göre; adsorpsiyon, hareketli fazdaki belirli bir bileşenin katı yüzeye transferiyle gerçekleşen bir ayırma prosesidir. Adsorplayıcı faza adsorban, adsorplanan faza adsorbat denir.

Başka bir tanıma göre ise, adsorpsiyon, bir katının ya da bir sıvının, sınır yüzeyindeki derişim değışmesi olayıdır. Şekil 2.5, bir gaz veya sıvının katı tanecik tarafından adsorpsiyonlanma mekanizmasını göstermektedir [42].



Şekil 2.5 Bir adsorban taneciğinde adsorpsiyon [42]

Şekil 2.5, taşınım mekanizmasındaki bağımsız kademelerin fiziksel yapısını ve yerlerini göstermektedir. Her bir kademe farklı bir sürücü güç içermektedir ve bu yüzden her bir kademe farklı şekilde matematiksel olarak incelenebilir. Bu bağımsız kademeler şu şekilde ifade edilebilir [42]:

1. Adsorplanmış durumda difüzyon. Bu kısım tanecik faz difüzyonu olarak da ifade edilmektedir.
2. Faz sınır tabakalarında tepkime
3. Tanecikler içinde sıvı fazda gözenek difüzyonu

4. Adsorban taneciklerin dış yüzeyleri ve onu çevreleyen akışkan faz arasındaki kütle transferi.

2.2.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon, bir veya birçok fiziksel ve kimyasal olayın etki ettiği karmaşık bir prosestir [43]. Adsorpsiyon işleminde adsorbat adsorban üzerine fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç mekanizma ile adsorplanabilir.

2.2.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon (Van der Waals Adsorpsiyonu)

Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle meydana gelen adsorpsiyon olayı *fiziksel adsorpsiyon* olarak isimlendirilir [43]. Bu adsorpsiyon türü, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşir [44]. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe olan molekül katı yüzeyinin belirli bir noktasına bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli durumdadır [45]. Adsorbat katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat yüzeyi tamamen kaplar. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür [44]. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuktur. Fiziksel adsorpsiyon basıncının düşürülmesi veya ısının arttırılması ile kolaylıkla geriye dönüştürülebilir [46].

2.2.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Moleküllerin katı yüzeye tutunmasında elektron değişimi ve paylaşımı, radikal oluşumu ya da kompleks oluşumu gibi kuvvetler etkili olduğunda *kimyasal sorpsiyon (chemisorption)* oluşur [43]. Kimyasal adsorpsiyon sırasında taneciklerle katı yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır [44]. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbe olan moleküller yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır ve bu kuvvetler, fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelmektedir [42]. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisi (10-50 kcal/mol) büyüktür. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir [45], [47].

Çizelge 2.5 Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması [48]

Koşullar	Kimyasal Adsorpsiyon	Fiziksel Adsorpsiyon
Adsorpsiyonun meydana geldiği sıcaklık aralığı	Gerçekte sınırsızdır, bununla beraber verilen moleküller etkin olarak sadece ufak bir aralıkta adsorplanır.	Gazın yoğunlaşma noktası altında veya yakınında
Adsorpsiyon Entalpisi	Geniş aralıkta, kimyasal bağ uzunluğuna bağlıdır. Tipik olarak 40-800kj/mol aralığındadır.	Molekül ağırlığı, polarite gibi faktörlere bağlıdır. Tipik olarak 5-40kj/mol aralığındadır.
Adsorpsiyon davranışı	Sıklıkla dağılabilen ve tersinmez olabilir.	Dağılmayan ve tersinirdir
Doygunluk sınırı	Tek tabaka ile sınırlıdır.	Çok tabakalı olması olasıdır.
Adsorpsiyon Kinetiği	Çok çeşitli, sıklıkla aktive edilmiş prosesler	Hızlı, çünkü aktive edilmemiş prosesler

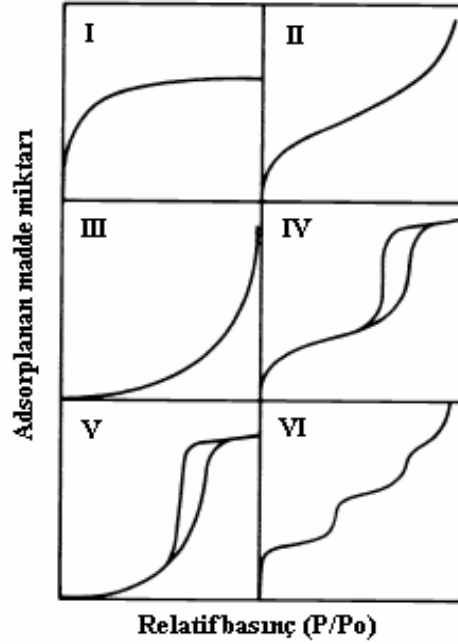
2.2.1.3 İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir [44]. İyon değişimi olayı bu sınıfa dahil edilir [46]. İyon değişimi belirli katılar ve elektrolit ile bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimidir. Burada adsorban yüzeyi ile adsorplanan maddenin zıt elektrik yüklerine sahip olması önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonların ve küçük çaplı iyonların daha iyi adsorbe oldukları bilinmektedir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha karmaşık olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir [45].

2.2.2 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi belirli bir sıcaklıktaki hareketli faz ve adsorban fazındaki konsantrasyonlar arasındaki denge ilişkisidir. İzotermi gazlar için, kısmi basınca karşı mol yüzdesi şeklinde ifade edilir. Sıvılar için konsantrasyon, ppm gibi bir kütle birimiyle gösterilir, katı yüzeydeki konsantrasyon ise adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanmış madde miktarı olarak ifade edilir [41]. Deney yoluyla belirlenen adsorpsiyon izotermi genelde IUPAC tarafından sınıflandırılmış altı tip izoterm

eğrisinden birine benzer (Şekil 2.6). Şekilde görülen bütün izoterm tiplerinden en çok rastlanılanları Tip I, II ve IV izotermeleridir [43].



Şekil 2.6 IUPAC Adsorpsiyon İzoterm Eğrileri [49]

Tip I izoterminde, gaz molekülleri yüzey üzerinde sadece bir ya da iki katman olarak adsorbe olur. Bu durum genelde kimyasal sorpsiyonda görülür. Grafiğin belirli bir değerden sonra sabitlenerek ilerlemesi adsorban üzerindeki bütün aktif merkezlerin dolduğunu gösterir. Fiziksel adsorpsiyonda ise Tip I izotermi, mikro gözenekli adsorbanın gözenek büyüklüğünün birkaç adsorbat molekülünün büyüklüğünden büyük olmadığı durumlarda ortaya çıkar. Bir adsorbat molekülü adsorbanın gözenekleri içerisine girdiği vakit üst üste gelme potansiyeli ile karşı karşıyadır ve bu da göreceli olarak daha düşük basınçlarda da gaz adsorpsiyonunu artırmaktadır. Basınç arttıkça gözeneklerin içleri yoğunlaşmış gaz molekülleri ve adsorplanmış gaz ile dolar ve bu da eğrideki dönüm noktası kısmını göstermektedir. Daha sonra eğri düzleşir ki bu, gözeneklerin dolduğunu ve adsorpsiyonun devam etmediğini gösterir [49].

Tip II izotermi, gözeneksiz veya makro gözenekli adsorbanlarda gözlenir. Tip II izotermi sınırlandırılmamış tek tabaka-çok tabaka adsorpsiyonu gösterir ve bu tip adsorpsiyonda bir doygunluk noktası gözlenmez. Grafikte görülen ilk dönüm noktası, tek tabaka adsorpsiyonu tamamlandığında oluşur ve ardından adsorpsiyon ikinci ve daha sonraki katmanlarda devam eder [43].

Tip III izoterminde, adsorbatın relatif basıncı 1'e ulaşıncaya kadar adsorplanan madde miktarı artar [43]. Bu izoterm tipi çok yaygın olmamakla birlikte, bu tip adsorpsiyonda adsorbat-adsorbat etkileşimi önemli rol oynar [49]. Tip III izotermi, adsorbatın yüzeye zayıfça tutunduğunu ancak güçlü yanıl etkileşimlerden dolayı daha yüksek konsantrasyonlarda daha yüksek miktarda adsorpsiyona neden olduklarını göstermektedir [50].

Tip IV izotermi, Tip II'ye benzer ancak relatif basınç 1'e yaklaştığında adsorpsiyon sonlanır [43]. Mezo gözeneklerde meydana gelen kılcal yoğunlaşmadan dolayı histerisiz görülmesi bu izoterm tipinin karakteristik özelliğidir. Mezo gözenekli birçok endüstriyel adsorbanda Tip IV izotermine rastlanır [49].

Tip V izotermine, düşük basınç bölgelerinde tip III izotermine benzer. Bu izoterm tipi pek yaygın değildir [49].

Tip VI izotermi, homojen ve gözeneksiz yüzeylerde çok basamaklı ve çok tabakalı adsorpsiyonu gösterir. Basamakların dönüm noktalarının keskinliği sistem ve sıcaklığa bağlıdır. Basamak yüksekliği her tabaka için tek tabaka kapasitesini gösterir ve bu yükseklik iki ve üç tabakadan sonra neredeyse sabit kalır. Tip VI izoterminin en iyi örneği argon veya kriptonun sıvı azot sıcaklığında grafitleşmiş karbon siyahı üzerine adsorpsiyonudur [49].

Katı yüzeyin birim kütlesi başına adsorbe olan madde miktarı dengedeki adsorbat konsantrasyonunun bir fonksiyonudur ve bu fonksiyonu ifade eden bir çok adsorpsiyon modeli türetilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich tarafından geliştirilen modeller en yaygın kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleridir.

2.2.2.1 Langmuir İzotermi

Langmuir teorisi, 1918 yılında kinetik bakış açısı temelinde ortaya konmuş en eski adsorpsiyon izoterm modelidir [51] ve şu kabullere dayanır:

1. Adsorpsiyon tek tabakada gerçekleşir. Her aktif merkez ancak bir molekül adsorplar.
2. Adsorplanan moleküller arasında etkileşim yoktur.
3. Adsorpsiyon entalpisi tüm adsorbat molekülleri için eşittir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi model denklemi,

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.7)$$

şeklindedir. Burada, q_e kapasite olarak bilinen birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını, Q maksimum kapasiteyi, b entalpi ile ilgili Langmuir sabitini ve C_e dengedeki adsorbat konsantrasyonunu ifade eder. Denklem 2.8’de her iki tarafın tersi alınır;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{Q} \quad (2.8)$$

elde edilir ve bu denklem Langmuir denkleminin doğrusallaştırılmış şeklidir.

Deneyssel olarak elde edilmiş $1/C_e$ değerlerine karşı çizilen $1/q_e$ grafiği bir doğru veriyorsa, adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğu söylenebilir. Langmuir izoterm sabitleri, Q ve b değerleri sırasıyla bu doğrunun kesim noktası ve eğiminden hesaplanabilir [43].

2.2.2.2 Freundlich İzotermi

Freundlich adsorpsiyon modeli en eski ampirik bağıntılardandır. Bu ampirik model bir çok araştırmacı tarafından kullanılmış olsa da, 1932 yılında Freundlich tarafından kapsamlı bir şekilde kullanıldığı için bu ismi almıştır [51].

Freundlich modelinde adsorpsiyon tek tabakayla sınırlı değildir. Heterojen yüzey ve homojen olmayan adsorpsiyon ısısı temeline dayanan Freundlich adsorpsiyon izotermi model denklemi,

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.9)$$

şeklindedir. Burada, K ve n sıcaklığa bağlı Freundlich sabitleridir. Denklem 2.10’da eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alındığında;

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (2.10)$$

elde edilir ve bu denklem Freundlich denkleminin doğrusallaştırılmış şeklidir.

Deneyssel olarak elde edilmiş $\ln C_e$ değerlerine karşı çizilen $\ln q_e$ grafiği bir doğru veriyorsa, adsorpsiyonun Freundlich modeline uyduğu söylenebilir. Freundlich izoterm

sabitleri, K_F ve n değerleri sırasıyla bu doğrunun kesim noktası ve eğiminden hesaplanabilir [43].

2.2.2.3 Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

D-R izotermi aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini açıklamada kullanılır. D-R izotermi dışındaki diğer modellerin çoğunda elde edilen sabitler, adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermez. Fakat D-R izoterminden hesaplanan ortalama serbest sorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. D-R denklemi matematiksel olarak Denklem 2.11'deki gibi ifade edilir [52].

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (2.11)$$

Denklemden,

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Burada, C_e , adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonunu (mg/dm^3); q_e , birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarını (mg/g); ε , Polanyi potansiyelini; q_m , adsorbanın maksimum kapasitesini; β , D-R izotermi sabitini; R ise evrensel gaz sabitini gösterir.

$\ln q_e$ 'ye karşılık ε^2 grafiği çizilirse, β ve q_m değerleri hesaplanabilir. Bu izoterminden elde ile β sabiti kullanılarak ortalama serbest sorpsiyon enerjisi bulunabilir (Denklem 2.13) [52].

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (2.13)$$

Eğer E 'nin büyüklüğü 8-16kJ/mol arasında ise adsorpsiyon prosesi kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleşirken; $E < 8\text{kJ/mol}$ ise fiziksel adsorpsiyondur [11].

2.2.3 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyonunun kinetik incelemesi için yalancı (pseudo) birinci derece ve yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Her iki model denklem de dış

film difüzyonu, yüzeyde tutunma ve partikül içi difüzyon gibi adsorpsiyonun tüm adımlarını kapsamaktadır ve bu nedenle yalancı modeller olarak adlandırılır [53].

2.2.3.1 Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Model

Yalancı (pseudo) birinci derece kinetik model denklemi Lagergren tarafından aşağıdaki şekilde verilmiştir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2.14)$$

Burada k_1 , birinci derece hız sabitini (dak^{-1}), q_e ve q_t ise sırasıyla dengedeki ve t anındaki kapasiteleri (mg/g) göstermektedir. Denklem 2.14'ün $t = 0 \Rightarrow q_t = 0$ ve $t = t \Rightarrow q_t = q_t$ sınır koşullarında entegre edilmesiyle; denklem 2.15 elde edilir [43].

$$\log \left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = \frac{k_1 \cdot t}{2,303} \quad (2.15)$$

2.2.3.2 Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Kinetik Model

Yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik model denklemi adsorpsiyonun kimyasal sorpsiyonu da kapsadığı temelindedir [53] ve matematiksel denklemi;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (2.16)$$

şeklindedir. Burada k_2 , ikinci derece hız sabitini (g/mg.dak), q_e ve q_t ise sırasıyla dengedeki ve t anındaki kapasiteleri (mg/g) göstermektedir. Denklem 2.16'nın $t = 0 \Rightarrow q_t = 0$ ve $t = t \Rightarrow q_t = q_t$ sınır koşullarında entegre edilmesiyle;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.17)$$

elde edilir.

2.3 Aktif Karbon

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonun adsorban özelliği ilk çağlardan beri bilinmektedir [54]. Aktif karbonun üretimi ve uygulamasına dair ilk kayda mısır papirüslerinde rastlanmıştır [43]. Endüstriyel amaçlı aktif karbon kullanımı 18.yy sonlarında İsveçli Kimyager Karl Wilhelm Scheele

tarafından gazların odun kömürü kullanılarak adsorbe edilmesi ile başlamıştır. On beş yıl sonra ise Rus akademisyen Lovits organik madde içeren tartarik asit çözeltisinin rengini gidermek için odun kömürü kullanmıştır [54]. Bir İngiliz şeker rafinerisi, şeker şurubunda renk giderimi için odun kömürünü başarılı bir şekilde kullanmıştır. Renk giderme amaçlı aktif karbon üretim metotları ilk olarak 1856-1863 yılları arasında İngiliz patentleri arasında yerini almıştır [43].

Aktif karbon, Birinci Dünya Savaşı sırasında askerler tarafından klor, fosgen ve hardal gazı gibi zehirli gazlardan korumak amacıyla gaz maskelerinde kullanılmıştır. Gaz maskelerinde kullanılmak üzere hindistan cevizi kabuğu ve fındık kabuğu kullanılarak granül aktif kömür üretilmiştir [43].

Avrupa’da çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılan aktif karbonun Amerika’daki ilk endüstriyel uygulaması 1923 yılında başlayan şeker rafinasyonudur. 1930’ların sonuna doğru aktif karbonun, uçucu çözücülerin geri kazanımı ve baca gazlarındaki benzen’in giderilmesi gibi uygulamalarda kullanımı giderek artmıştır [55]. Mükemmel bir adsorban olan aktif karbon günümüzde gazların saflaştırma ve arıtımında, karışımların ayırımında, gıda sanayisinde saflaştırma işlemlerinde, su ve atık su arıtımında, metal sanayisinde karbon katkısı, savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımında, silah sanayisinde patlayıcı ve elektronik sistemleri susturmak için bomba yapımında ve sağlık sektöründe olmak üzere çok geniş bir alanda kullanılmaktadır [54].

2.3.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Aktif karbon, bileşim olarak % 87-97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Karbonlu malzemeler genel olarak iki grupta sınıflandırılırlar. Aktif karbon, kömür ve odun kömürü gibi organik bileşenlerin piroliziyle elde edilen aktive edilmemiş ürünlerin ve karbon siyahının içinde bulunduğu “amorf karbon” grubundadır. Diğer grup “kristal karbon” olarak isimlendirilir; grafit ve elmas bu gruba dahildir. Ancak bu sınıflandırma yeterince tatmin edici değildir. XRD yöntemiyle yapılmış incelemeler, karbonlu malzemelerin amorf ve kristal halin ortasında bir yapıda olduğunu göstermiştir [43].

Uçucu bileşenler ve grafitik karbonun bir kısmı aktif karbon üretimi esnasında yapıdan uzaklaşır ve böylece temel kristal yapılar arasında gözenek olarak adlandırılan boşluklar

ve yarıklar oluşur. Bu gözenekler sıfır elektron yoğunluğunda olmasına rağmen, adsorpsiyondan sorumlu Van der Waals kuvvetlerine sahiptir [43]. Gözenekli yapı, aktif karbonun iyi bir adsorban olarak tercih edilmesinin en önemli nedenidir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır [56]. Aktif karbonun yapısındaki gözenekler IUPAC (International Union of Pure And Applied Chemistry) (1985) tarafından mikro, mezo ve makro gözenekler olmak üzere üç grupta sınıflandırılmıştır. Mikro gözenekler çapları genel olarak 18-20 Å ve daha küçük olan gözeneklerdir. Mezo gözenek çapları 20-500 Å arasında değişmekte olup, makro gözenekler, çapları 500 Å'dan daha büyük olan gözeneklerdir. Aktif karbondaki gözenek boyut dağılımı, şekli ve hacmi büyük ölçüde karbonizasyon ve aktivasyon şartlarına bağlıdır [43].

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi sadece por yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da ilgilidir. Çoğu karbonlu malzemede karbon atomları aromatik halkalarda dizilmişlerdir ancak genelde düzenli bir yapılaşma göstermezler. Bu düzensizlikten dolayı temel kristal yapının kenarlarında bulunan karbon atomlarının kimyasal aktivitesi temel düzlemdeki karbon atomlarına göre çok daha fazladır. Özellikle oksijen, hidrojen ve halojenler gibi birçok gazın kimyasal sorpsiyonu sonucu yüzey fonksiyonel grupları veya yüzey kompleksleri oluşur. Karbon ve oksijen arasındaki reaksiyon yüksek sıcaklıklarda çok hızlıdır. Ayrıca oksijenin aktif karbon yüzeyine kimyasal sorpsiyonunun oda sıcaklığı ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği çok eski zamanlardan beri bilinmektedir. Kimyasal olarak bağlanmış oksijen ancak yüksek sıcaklıklarda yapıdan uzaklaştırılabilir. Karbon oksijen yüzey grupları, yüzey reaksiyonlarını, yüzey davranışlarını, karbonun elektriksel ve katalitik özelliklerini etkileyen en önemli unsurdur. Aktif karbonun yapısındaki fonksiyonel yüzey grupları asidik ve bazik gruplar olmak üzere iki ana grupta incelenebilir [43]. Yüzeydeki fonksiyonel gruplara bağlı olarak (asidik veya bazik) karbonun katyon veya anyon değiştirme kapasitesi belirlenebilir. Başlangıç maddesine, karbonizasyon şartlarına ve aktivasyon sırasında kullanılan oksitleyici maddeye bağlı olarak yapıda bulunan fonksiyonel grupların miktarı ve türü değişkenlik gösterebilir.

2.3.2 Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi için odun, odun kömürü, linyit, lignin, fındık kabuğu, meyve çekirdekleri, organik atıklar ve kemik gibi karbonca zengin her türlü malzeme kullanılabilir. Aktif karbon üretimi karbonlu malzemenin karbonizasyonu ve karbonize ürünün aktivasyonu olmak üzere iki temel aşamadan oluşur. Seçilen hammaddenin yapısına, uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon şartlarına bağlı olarak farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip aktif karbonlar üretilebilir [43].

Yüksek sıcaklıkta ve inert ortamda yapılan karbonizasyon işlemiyle hammadde içerisindeki nem ve uçucu maddeler yapıdan uzaklaştırılır. Karbonizasyon sırasında oksijen ve hidrojen gibi karbon dışı elementlerin gaz ürünler olarak yapıdan uzaklaşması sonrasında düzensiz aromatik tabakalar arasında boşluklar oluşur. Bu boşluklar karbonun temel gözenek yapısını oluşturur [43].

Aktivasyon işlemi ile karbonizasyon sırasında oluşan ve gözeneklerin içine dolmuş bozunma ürünleri temizlenerek gözenek yapısı geliştirilir. Ayrıca uygulanan aktivasyon metoduna bağlı olarak aktif karbonun hidrofilik, elektriksel ve katalitik özellikleri iyileştirilir. Aktivasyon işlemi iki şekilde gerçekleştirilmektedir: fiziksel ve kimyasal aktivasyon [43].

2.3.2.1 Fiziksel Aktivasyon

Mikro gözenekli yapıda aktif karbonlar üretmeye uygun olan fiziksel aktivasyonda [43] kullanılan aktive edici maddeler genellikle su buharı, CO₂ veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO₂, amonyak ve diğer bazı gazlar da nadiren kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda su buharı ve karbondioksit en çok karşılaşılan fiziksel aktivasyon ajanlarıdır [57]. Su buharı veya karbondioksitle yapılan aktivasyonda 1073-1173 K sıcaklıklarında çalışılırken, hava ve oksijenle gerçekleştirilen aktivasyonda 873 K'in üzerine çıkılmaz [43].

2.3.2.2 Kimyasal Aktivasyon

Hammaddeye doğrudan uygulanabildiği gibi işlem karbonize ürünle de gerçekleştirilebilir. Kimyasal aktivasyonda, başlangıç maddesi ile aktivasyon kimyasalı ya katı olarak karıştırılır ya da doygun çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra suyu uçurularak

empregne edilir. Fiziksel metotla hazırlanan ya da empregne edilen numune 673-1073 K'e ısıtılarak kimyasal aktivasyon gerçekleştirilir. Aktivasyon sonrasında, aktif karbonun yüzeyindeki kimyasal fazlası su ve/veya asit çözeltisiyle ekstrakte edilerek uzaklaştırılır. Aktivasyon kimyasalı ham maddede dehidrasyona neden olur ve böylece karbon yapı kömürleşir, aromatikleşir ve gözenekli yapı oluşur [43].

2.4 Deneyisel Tasarım

Deneyisel tasarım; deneyisel süreci etkileyen faktörlerin belirlenmesi, tanımlanması ve tasarımın deneyisel modelinin geliştirilmesi amacıyla kullanılan çok önemli bir istatistiksel analiz metodudur. Bu teknik sayesinde minimum deney sayısı ile maksimum bilgi sağlanır. Deneyisel tasarım metodu ile daha az deney yapılarak kullanılan malzemeden ve en önemlisi de zamandan büyük ölçüde tasarruf sağlandığı bilinmektedir [58]. İlk olarak 1920'lerde ünlü İngiliz istatistikçi R.A. Fisher ve arkadaşları deney tasarımını geliştirmişlerdir. Aynı zamanda gözlemlenen veri gruplarının ortalamaları arasında önemli farklılıklarının olup olmadığının ölçülmesinde kullanılan varyans analizi (ANOVA) tekniğini de geliştiren Fisher aritmetik düzenlemenin en uygun yolunun varyans analizi olduğunu söylemiştir [59].

Deney tasarımının en temel amaçlarından biri deney hatalarını minimize etmektir [59]. Deney tasarımı diğer bilimsel disiplinlere benzemezken kendine has terminoloji ve metodolojiye sahiptir. Sebep ve etki ilişkisini belirlemek için planlanmış bir yaklaşım olan deney tasarımı için şunlar gereklidir [59]:

1. Toplam deney sayısını azaltmak
2. Tasarımcının formüle ettiği etkinliği eş zamanlı olarak değiştirebilmek
3. Doğru bir deney stratejisi belirlemek

Eğer bir deney doğru bir şekilde tasarlanırsa, en iyi sonuç için veriler doğru bir şekilde toplanmış olacaktır. Bundan dolayı deney tasarımı yapılırken aşağıdaki sorulara cevap verilecek şekilde tasarım yapılmalıdır.

1. Sonuçlar ve parametrelerin etkisi hesaplanabiliyor mu?
2. Sonucu kaç tane parametre etkiliyor?
3. Eş zamanlı olarak kaç tane parametre hesaba katılmalı?
4. Kaç tane deney tekrarının yapılması gerekiyor?

5. Ne tür bir veri analizi (regresyon, ANOVA) kullanılmalı?

6. Etkiler üzerindeki hangi seviye farklılıkları ne kadar önemlidir?

Geleneksel deney tasarım metotları yüksek malzeme maliyeti, uzun zaman ve kaynak gerektiren metotlardır. Her bir parametrenin deney üzerindeki etkisini araştırmak için diğer bütün parametreler sabit tutularak her seferinde bir parametre denenir. Örneğin 5 parametrelili bir çalışmada her bir parametre 5 seviyeye sahip olursa toplam $5^5=3125$ farklı kombinasyon denenmesi gerekmektedir. Eğer deneysel hataları azaltmak için her bir deney en az 3 sefer tekrar edilmiş olsa toplam $3125 \times 3=9375$ deney yapılması gerekmektedir. Sonuç olarak klasik ya da geleneksel metotlarla yapılan deney çalışmalarında eş zamanlı analiz mümkün olamamaktadır. Bütün bu problemler istatistiksel deney tasarım metotları ile giderilebilir, aynı zamanda 25 deney ve istenilen tekrar sayısı ile çok yakın sonuçlar elde edilebilir [59].

2.4.1 İstatistiksel Metodolojiyle Deney Tasarımı

İstatistiksel olmayan deney tasarım metotları kullanıldığında varyasyon ve regresyon analizi sonuçları bazen etkin süreci ya da işlemi belirlemeyebilir. Örneğin bir regresyon analizi, bir işlemin sonucu etkileyecek sıcaklığın etkisini tam olarak belirlemeyebilir. Bundan dolayı bir araştırmacı işlemin sonucunu iyileştirmek için bir sıcaklık ayarlaması yapmaz. İşlem sırasında sıcaklığın normal dalgalanmasından dolayı sapmalar meydana gelebilir. Bu dalgalanma istatistiksel olarak bulunabilecek büyüklükte değildir. Bu tür kısıtlar ve hatalar istatistiksel deney tasarımı metodu ile giderilir [59].

İstatistiksel deney tasarım yöntemleri birinci dereceden tasarımlar ve ikinci dereceden tasarımlar olmak üzere iki başlık altında toplanabilir:

I. Birinci dereceden Tasarımlar

- i. 2^k tam Faktöriyel Tasarım
- ii. Plackett-Burman Tasarımı
- iii. Basitleştirilmiş Tasarım

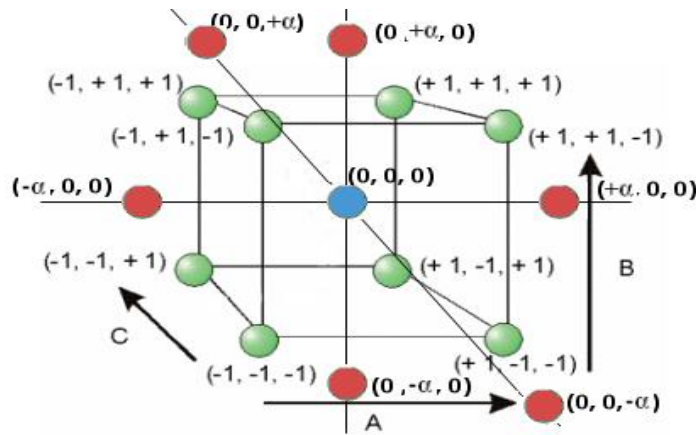
II. İkinci dereceden tasarımlar

- i. 3^k Faktöriyel Tasarım
- ii. Box-Benken Tasarım
- iii. Merkezi Birleşik Tasarım

Bu çalışmada Merkezi Bileşik Tasarım ve 2^3 Tam Faktöriyel tasarım uygulanmıştır.

2.4.2 Merkezi Bileşik Tasarım

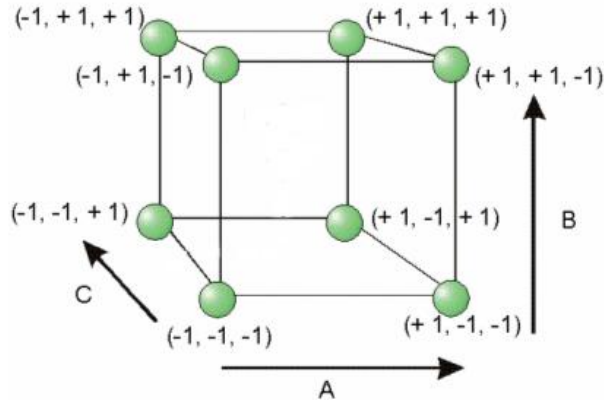
Merkezi Bileşik Tasarım, 3^k Faktöriyel Tasarımlara alternatif olarak Box ve Wilson tarafından 1951 yılında geliştirilmiş ve daha sonra Box ve Hunter tarafından iyileştirilmiş bir deneysel tasarım metodudur [60]. Çok seviyeli faktöriyel tasarımlardan elde edilen sonuca daha az deney yapılarak ulaşılabildiğinden [61], yüzey cevap denkliklerinin oluşturulmasında çok sık kullanılmaktadır [62]. Merkezi bileşik tasarım deneyleri üç ayrı bölümden oluşur; i) -1 ve +1 olarak kodlanmış tam faktöriyel tasarım deneyleri, ii) merkezden eşit uzaklıktaki eksenel noktalardaki deneyler, iii) deneysel hataları belirlemek amacıyla merkez noktada yapılan tekrar deneyleri [63]. Merkezi Bileşik Tasarım, iki seviyeli tam faktöriyel tasarımlar ele alındığında, k çalışılacak faktör sayısı olmak üzere, 2^k sayıda faktöriyel nokta deneyleri, merkezden eşit uzaklıklarda olmak üzere $2k$ sayıda eksenel nokta deneyleri ve n_0 sayıda merkez nokta tekrar deneylerinden oluşur [64]. Örneğin, üç faktörlü Merkezi Bileşik Tasarım için $2^3 = 8$ tane faktöriyel nokta deneyi, $2 \times 3 = 6$ tane eksenel nokta deneyi (α =eksenel noktanın merkez noktadan uzaklığı olmak üzere, $(\pm\alpha, 0, 0)$; $(0, \pm\alpha, 0)$; $(0, 0, \pm\alpha)$) ve merkez noktada yapılan 6 tane tekrar deneyi olmak üzere toplamda 20 deney gerekmektedir [60]. Üç faktörlü (A, B, C) Merkezi Bileşik Tasarım için temsili şekil, Şekil 2.7’de gösterilmektedir. “+ ve -” işaretleri, faktörlerin üst ve alt seviyelerini göstermektedir [65].



Şekil 2.7 Üç faktörlü Merkezi Bileşik Tasarım için grafiksel gösterim [60]

2.4.3 2^k Tam Faktöriyel Tasarım

Tam Faktöriyel Tasarımlar etkileşimlerin ve cevap üzerinde hangi faktörlerin önemli etkiye sahip olduğunu belirlemede yararlı tasarımlardır [60]. Araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanıldığından, genel faktöriyel tasarımların birkaç özel durumu oldukça önemlidir. Bu özel durumlardan en önemlisi k tane faktöre sahip olan bir denemenin her birinin iki seviyeye sahip olmasıdır. Bu seviyeler; sıcaklık, basınç veya zaman gibi nitel faktörler olabileceği gibi iki makine, iki operatör, bir faktörün seviyelerinin düşük ya da yüksek olması veya bir faktörün varlığı ya da yokluğu gibi nicel faktörler olabilir. k faktörlerinin hepsi iki seviyeye sahip olduğundan $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ tane gözlemin kullanıldığı tam faktöriyel tasarıma 2^k tam faktöriyel tasarım denir [66]. Örneğin, her biri ikişer seviyeye sahip A , B , C gibi ilgilenilen üç faktör olduğu varsayalım. Sekiz deneme kombinasyonu geometrik olarak Şekil 2.8’de görüldüğü gibi bir küpün köşeleri olarak ifade edilebilir [65].



Şekil 2.8 2^3 Tam Faktöriyel Tasarımın grafiksel gösterimi [60]

2.4.4 Cevap Yüzey Analizi

Cevap Yüzey Analizi, 1951 yılında Box ve Wilson tarafından geliştirilmiş olup, deneylerin tasarlanmasında, bunlara modeller türetilmesinde ve bu deneylerden alınacak cevaplar için en iyi şartların belirlenmesinde kullanılan istatistiksel ve matematiksel metotlardan derlenmiş bir metottur [60]. Cevap Yüzey Analizi, klasik olarak tasarımın tek bir değişkenin tek seferde incelenmesiyle tanımlanmaya çalışıldığı metotlara alternatif, önemli avantajlara sahip olan çok değişkenli bir metottur. Cevap yüzey analizi ile sınırlı sayıda deneyle süreç üzerine etkili faktörlerin optimize edilmesi sağlanır [67]. Ayrıca, tek değişkenli metotta bağımsız parametreler arasındaki etkileşimler incelenemezken

Cevap Yüzey Analizinde bağımsız parametreler arasındaki etkileşimin cevap üzerindeki etkisini gözlemlemek mümkündür [60].

2.4.4.1 Model Denklemler

Deneysel tasarım kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen cevapların model denklemlerinin oluşturulması için çeşitli polinom modelleri kullanılır. Bu polinomlar, elde edilen sistem cevabının parametre değerlerinin aynı anda değiştirilmesinden nasıl etkilendiğini gösterir [60].

Üç değişkenli ikinci dereceden bir model denklem, katsayı değerlerine bağlı olarak aşağıdaki gibi verilebilir:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_{j>i}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.18)$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \quad (2.19)$$

Elde edilen model denklemlerin uygunluk dereceleri korelasyon katsayıları (R^2) ve % hata değerleri kullanılarak araştırılmıştır. Korelasyon katsayıları Design Expert programında yapılmış ANOVA analizinden alınmıştır. Hata değerleri ise Denklem 2.20'deki gibi hesaplanmıştır.

$$\% Hata = 100 \cdot \left| \frac{q_{model} - q_{deneysel}}{q_{deneysel}} \right| \quad (2.20)$$

Korelasyon katsayılarının 1'e yakın, hata değerlerinin ise sıfıra yakın olması model denklemlerin uygunluğunu gösterir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kimyasal Maddeler

Deneylerde Sigma-Aldrich ve/veya Fluka-Riedel markalı, analitik saflıkta hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum arsenat hepta hidrat ($\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), nitrik asit (HNO_3), paladyum nitrat ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) ve magnezyum nitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Cihazlar

Aktif karbon üretimi ve As(V) adsorpsiyon deneylerinde aşağıdaki ekipman ve cihazlar kullanılmıştır.

- Yatay boru fırın (Protherm ASF11/150/250)
- Akış Ölçer (Dwyer MMA Serisi)
- Terazî (OHAUS Adventurer)
- pH metre (WTW Inolab Level 1)
- Çalkalamalı su banyosu (MEMMERT WB14-SV1422)
- Orbital çalkalayıcı (Yamato MK 200D)
- Etüv (Binder ED115)
- Destile Su Cihazı (GFL 2001/2)
- Ultra Saf Su Cihazı (ELGA-Classic UV)
- Peristaltik Pompa (ATTA SJ-1211)

3.3 Aktif Karbon

Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbon numunesi su buharı aktivasyonu yöntemi ile Dr. Dilek Duranoğlu'nun doktora tezinde [43] belirtilen şekilde üretilmiştir. Bu amaçla ön işleminden geçirilmiş şeftali çekirdeğinden yaklaşık 20 g tartılmış ve kuvars boru reaktör içinde yatay boru fırına yerleştirilmiştir. Fırın, azot atmosferinde 5 °C/dak ısıtma hızı ile 800°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklığa ulaşıldığında fırına 2 saat süre ile azotla beraber su buharı beslenerek aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işlemi sonunda fırının enerjisi kesilerek ürünün azot atmosferinde soğuması sağlanmıştır. Elde edilen aktif karbon numuneleri çıkış pH'sı nötr oluncaya kadar destile su ile yıkandıktan sonra 105°C' de 24 saat kurutularak kapalı kaplarda desikatör içinde muhafaza edilmiştir. Çalışmada kullanılan aktif karbon numunesinin özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

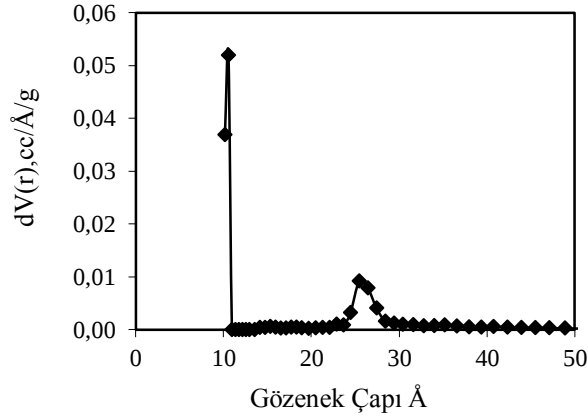
Çizelge 3.1 Aktif karbon numunesinin özellikleri [43, 68]

BET yüzey alanı(m ² /g)	608
Gözenek hacmi (cm ³ /g) ^a	0.341
Mikrogözenek hacmi (cm ³ /g) ^a	0.331
Karboksilik gruplar (meq/g) ^b	<bulunamadı
Laktonik gruplar (meq/g) ^b	0.062
Fenolik gruplar (meq/g) ^b	0.254
Toplam Asidik gruplar (meq/g) ^b	0.316
Bazik gruplar (meq/g) ^b	0.319
pH _{PZC} ^c	8.0
C (%) ^d	93.18
H (%) ^d	0.940
O (%) ^d	5.670
N (%) ^d	0.215

^aDensity Functional Theory (DFT) Modeli, ^bBoehm Metodu, ^cPotansiyometrik titrasyon verilerinden elde edilen, ^dElementel Analiz

Çizelge 3.1 incelendiğinde aktif karbonun yapısındaki asidik yüzey gruplarının büyük kısmını fenolik grupların oluşturduğu ve yapıdaki asidik ve bazik grupların miktarının

hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Çizelgeden ayrıca aktif karbonun sıfır yük noktasının $pH_{PZC}:8,0$ 'de olduğu görülmektedir. Sıfır yük noktasının üstündeki pH değerlerinde yapıdaki yüzey gruplarının iyonlaşması nedeniyle karbon yüzeyinin negatif yüklü olduğu ve anyonlara ilgisinin azaldığı bilinmektedir [68].



Şekil 3.1 Aktif karbon gözenek boyut dağılımı

Çizelge 3.1'de verilen gözenek hacimleri ve Şekil 3.1'de verilen gözenek boyutu dağılım grafiği N_2 adsorpsiyon verilerinin DFT (Density Functional Theory) modeline uygulanmasıyla elde edilmiştir. Şekil 3.1 incelendiğinde, aktif karbonun yapısındaki gözeneklerin çok büyük oranda 10 Å'dan küçük olduğu görülmektedir. Çizelge 3.1'de de görüldüğü gibi, toplam gözenek hacminin yaklaşık % 97'sini mikro gözenekler oluşturmaktadır. Dolayısıyla elde edilen aktif karbonun mikro gözenek yapıda olduğu söylenebilir.

3.4 As(V) Analizi

As(V), Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin (AAS) grafit fırın bölümünde 193,696 nm dalga boyunda analiz edilmiştir. Analiz için As(V) içeren numuneler %2'lik nitrik asit çözeltisi kullanılarak 0-100 ppb konsantrasyon aralığına seyreltilmiştir. Kalibrasyon eğrisi 0-10-30-50-70-100 ppb'lik çözeltiler kullanılarak oluşturulmuştur. Her bir numune için 3 ölçüm yapılmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Yapılan her 4 analiz sonrası 25 ppb ve 50 ppb'lik standart çözeltiler kullanılarak analizlerin doğruluğu kontrol edilmiştir.

3.5 As(V) Adsorpsiyon Deneyleri

Kesikli yöntemde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde öğütülerek toz haline (<150 µm) getirilen ve 105 °C'de bir gece tutularak nemi giderilmiş aktif karbon numunesi kullanılmıştır. Yaklaşık olarak 2 mg ile 500 mg arasında değişen miktarlarda erlenlere tartılan aktif karbon numunelerinin üzerine 25 mL hacminde As(V) çözeltisi ilave edilmiş ve orbital çalkalayıcıda 130 devir/dak karıştırma hızında çalkalanarak dengeye gelmesi sağlanmıştır. As(V) çözeltisi, sodyum arsenat tuzuyla ($\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 100 ppm konsantrasyonunda hazırlanmış stok çözeltisinden, belirlenen konsantrasyonlara seyreltilerek kullanılmıştır. Hazırlanan arsenik çözeltisinin pH'sı çalışılacak pH değerine ayarlanmıştır. As(V) adsorpsiyon deneyleri pH kontrollü çalışılmış; karışımların pH'ları 24 saatte bir kontrol edilerek 0,1 ile 1 arasında değişen normalitelerde HCl veya NaOH çözeltileri kullanılarak sabit tutulmuştur. Denge hali pH değişimiyle takip edilmiş, çalkalama işlemi karışım pH'sında fark olmayıncaya kadar sürdürülmüştür. Dengeye gelen karışımlar mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüş ve As(V) analizi yapılmıştır.

As(V) iyonlarının aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda çalışma pH'sı ve sıcaklık gibi proses parametrelerinin etkisi deneysel adsorpsiyon izotermi ile incelenmiştir. Bu amaçla pH 2, 4, 6, 8, ve 10 değerlerinde ve 25 °C, 45 °C, 65 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Adsorpsiyon izotermi denge As(V) konsantrasyonlarına karşı adsorpsiyon kapasitesi değerleri çizilerek elde edilmiş ve adsorpsiyon kapasiteleri;

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

bağıntısıyla hesaplanmıştır. Burada q_e , denge As(V) adsorpsiyon kapasitesini (µg/g); C_0 , başlangıç konsantrasyonunu (µg/L); C_e , denge konsantrasyonunu (µg/L), V ve m ise sırasıyla çözelti hacmi (L) ve adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.

3.5.1 Deneysel Verilerin Adsorpsiyon İzoterm Modellerine Uygulanması

As(V) adsorpsiyonu sonucu elde edilen deneysel veriler Bölüm 2.2.3'de anlatılan Langmuir, Freundlich ve D-R adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmıştır. Her bir

model için teorik kapasite ve ilgili katsayılar Denklem 2.16-2.22 kullanılarak hesaplanmıştır.

Deneysel verilerin adsorpsiyon izoterm modellerine uygunlukları, yüzde hata ve ki-kare (chi-square, χ^2) değerleri (Denklem 3.2-3.3) ve Microsoft Excel programı tarafından hesaplanan korelasyon katsayıları kullanılarak değerlendirilmiştir.

$$\text{Hata (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^N \left| 100 \cdot \frac{q_e - q_{et}}{q_e} \right|}{N} \quad (3.2)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{et})^2}{q_{et}} \quad (3.3)$$

Burada, q_e ve q_{et} sırasıyla deneysel denge adsorpsiyon kapasitesi ($\mu\text{g/g}$) ve teorik denge adsorpsiyon kapasitesi ($\mu\text{g/g}$) değerlerini, N toplam deneysel veri sayısını ve C_e ise denge konsantrasyonunu ($\mu\text{g/L}$) ifade etmektedir.

3.5.2 As(V) Adsorpsiyonuna Ait Termodinamik Hesaplamalar

Denge sabitinin (K) sıcaklıkla değişimi;

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln K \quad (3.4)$$

denklemleriyle verilir [43]. Burada, R (8,314 kJ/mol.K) ve T (K) sırasıyla gaz sabiti ve mutlak sıcaklık değerlerini gösterirken, ΔG° (kJ/mol) Gibbs serbest enerjisi değişimini ifade eder.

Gibbs serbest enerjisi değişimi bir reaksiyonun kendiliğinden olmasının bir ölçütüdür ve değeri negatif ise reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir [67]. Gibbs serbest enerjisi değişimi, entalpi değişimi ve entropi değişimi ile ilgilidir ve aralarındaki ilişki;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (3.5)$$

denklemleriyle verilir . Burada, ΔH° (kJ/mol) ve ΔS° (kJ/mol. K) değerleri sırasıyla standart entalpi ve standart entropi değişimini gösterir. Entalpi değişiminin negatif veya pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik veya ekzotermik olup olmadığı hakkında, nümerik değeri ise adsorpsiyon prosesinin türü hakkında fikir verir [43].

Denklem 3.4 ve 3.5'in birleştirilmesiyle, Van't Hoff bağıntısı olarak bilinen;

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.6)$$

bağıntısı elde edilir.

1/T'ye karşı çizilen lnK Van't Hoff grafiği bir doğru verir ve bu doğrunun eğimi ve kesim noktasından sırasıyla, adsorpsiyon prosesinin entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) değerleri hesaplanabilir.

Arseniğin aktif karbon adsorpsiyon prosesindeki termodinamik parametrelerin hesaplanmasında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen deneysel adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesinin termodinamik denge sabiti,

$$K = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (3.7)$$

bağıntısıyla hesaplanmıştır [67]. Burada, C_{Ae} dengede birim adsorban başına adsorplanan As(V) miktarını ($\mu\text{g/g}$) ve C_e ise denge halinde çözeltideki As(V) konsantrasyonunu ($\mu\text{g/g}$) ifade etmektedir.

3.6 As(V) Adsorpsiyonu Kinetik Deneyleri

As(V)'in aktif karbon üzerine adsorpsiyonun kinetik açıdan incelenmesi amacıyla en yüksek kapasite değerinin elde edildiği pH 4'te ve 25 °C sıcaklıkta çalışılmıştır. Kinetik deneyinde 4 g aktif karbon 4,5ppm As(V) içeren 50 mL çözelti içine konmuş ve 130 dev/dak çalkalama hızında çalkalanmıştır. Kinetik deneyi süresince 1, 3, 5, 15, 30 ve 45. dakikalarda ve 1, 2, 3, 5, 8 ve 24. saatlerde numune alınmıştır. Alınan numuneler süzölmüş ve As(V) analizi yapılmıştır. Kapasite değerleri Denklem 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

3.6.1 As(V) Adsorpsiyonunun Kinetik Modellere Uygulanması

As(V) adsorpsiyon kinetiği sonucu elde edilen deneysel veriler Bölüm 2.2.4'te anlatılan yalancı (pseudo) birinci ve ikinci dereceden kinetik modellerine uygulanmıştır.

As(V)'in aktif karbon üzerine adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece kinetik modele uyup uymadığı zamana karşı çizilen $\log (q_e - q_t)$ grafiği (Bağıntı 2.15) ile incelenmiştir. Birinci derece hız sabiti bu doğrunun eğiminden ve teorik adsorpsiyon kapasitesi ise kesim noktasından hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modeline uyup uymadığı ise zamana karşı çizilen t/q_t grafiğiyle (Bağıntı 2.17) ile incelenmiştir. Hız sabitleri ve teorik denge kapasite değerleri sırasıyla bu doğrunun kesim noktası ve eğiminden hesaplanmıştır.

3.7 DeneySEL Tasarımın As(V) Adsorpsiyonuna Uygulanması

Arsenik adsorpsiyonuna pH, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu gibi proses parametrelerinin etkisi merkezi bileşik tasarım metodu uygulanarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Design Expert yazılım programına aktarılarak model denklemler geliştirilmiştir. Merkezi bileşik tasarım metodu uygulanarak elde edilen deneysel veriler Statistica 6.0 yazılım programına aktarılarak üç boyutlu yüzey grafikleri elde edilmiştir. Geliştirilen model denklemler ve üç boyutlu yüzey grafikleri kullanılarak pH, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonunun arsenik adsorpsiyonuna etkileri incelenmiş ve en uygun çalışma koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışmada kullanılan kodlara karşılık gelen pH, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Deneysel değerlerin kodlanmış değerleri Denklem 3.8'den faydalanılarak hesaplanmıştır.

$$X_1 = \frac{\text{pH}-6}{2} \quad X_2 = \frac{C_0-4,5}{2} \quad X_3 = \frac{T-45}{10} \quad (3.8)$$

Çizelge 3.2 Merkezi bileşik tasarım faktör ve seviyeler

Seviye	Faktör		
	X_1 , pH	X_2 , C_0 (mg/L)	X_3 , T (°C)
-2	2	0,5	25
-1	4	2,5	35
0	6	4,5	45
1	8	6,5	55
2	10	8,5	65

Merkezi bileşik tasarım; i) -1 ve +1 olarak kodlanmış tam faktöriyel tasarım deneyleri, ii) merkezden eşit uzaklıktaki eksenel noktalardaki deneyler, iii) deneysel hataları

belirlemek amacıyla merkez noktada yapılan tekrar deneyleri olmak üzere üç ayrı bölümden oluşur. Merkezi bileşik tasarım deney planı Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 Merkezi bileşik tasarım deney planı

Deney No	X_1 (pH)	X_2 (C_o , mg/L)	X_3 (T, °C)
1	0	2	0
2	0	0	0
3	-1	-1	1
4	-2	0	0
5	-1	1	1
6	0	0	0
7	0	0	0
8	0	0	-2
9	0	0	0
10	1	1	-1
11	0	-2	0
12	-1	1	-1
13	0	0	2
14	1	-1	1
15	2	0	0
16	1	-1	-1
17	0	0	0
18	-1	-1	-1
19	0	0	0
20	1	1	1

Çizelge 3.3'te görüldüğü gibi -1 ve +1 olarak kodlanmış orta nokta etrafında gerçekleşen 2^3 tam faktöriyel tasarımı oluşturan 8 adet deney ardından merkezden eşit uzaklıktaki aksinel yani uç noktalarda gerçekleştirilen 6 adet deney ve deney planının son kısmını oluşturan deneysel hataları belirlemek amacıyla orta noktada gerçekleştirilen 6 adet deney olmak üzere 20 adet deneyden oluşan bir deney planı kullanılmıştır.

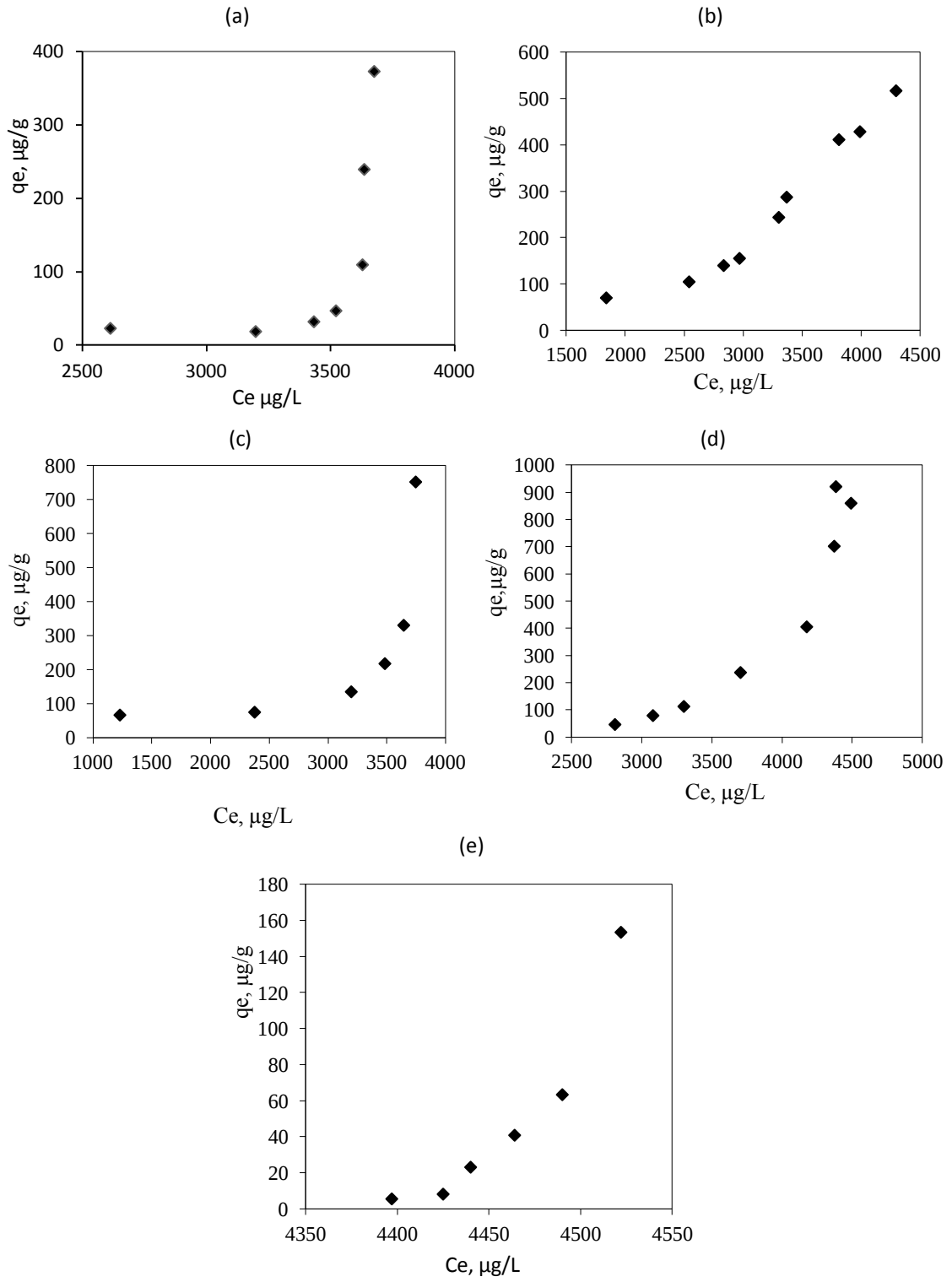
DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 As(V) Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi

Aktif karbon numunesi üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi 2 ile 10 arasında değişen pH değerlerinde ve kesikli sistemde incelenmiştir. Farklı pH değerlerinde elde edilmiş deneysel adsorpsiyon izotermi Şekil 4.1'de verilmiştir.

Şekil 4.1 incelendiğinde çalışılan tüm pH değerleri için elde edilen deneysel adsorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip III izoterminin uydugu görülmektedir [49]. Tip III izoterminde adsorbatın relatif basıncı 1'e ulaşmaya dek adsorplanan madde miktarı artar [43]. Bu izoterm tipi çok yaygın olmamakla birlikte, bu tip adsorpsiyonda adsorbat-adsorbat etkileşimi önemli rol oynar. Sharma ve arkadaşları [50] Tip II ve Tip III izoterminin çoklu tabaka ve yığın oluşumunun bir göstergesi olduğunu bildirmişlerdir. Tip III izoterminde adsorbat yüzeye zayıf bağlarla bağlanır ancak güçlü yanıl etkileşimlerden dolayı artan konsantrasyonla giderek artan adsorpsiyon kapasiteleri gözlemlenir.

As(V) adsorpsiyonuna pH etkisini net bir şekilde gözlemlmek amacıyla 50 mg numune miktarıyla elde edilmiş kapasite değerleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi pH'nın artışıyla adsorpsiyon kapasitesi önce artmış sonra azalmıştır. pH'nın en düşük olduğu pH 2 değerinde 18,4 µg/g'lık kapasite değeri elde edilirken pH'nın en yüksek olduğu pH 10 değerinde As(V) adsorpsiyon kapasitesi 8,2 µg/g'la en düşük değerindedir. En yüksek kapasite değeri ise 87,3 µg/g'la pH 4'te elde edilmiştir.

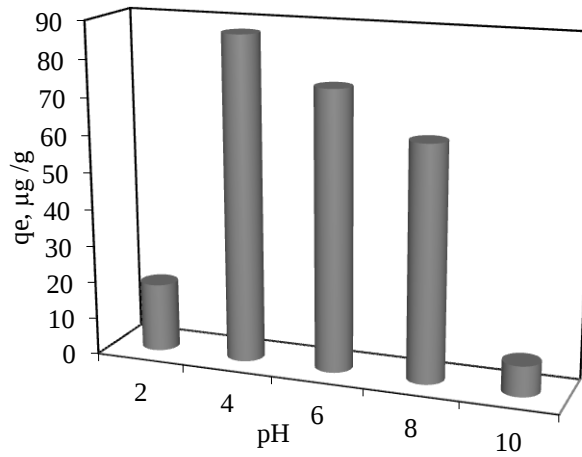


Şekil 4.1 Farklı pH'lardaki As(V) adsorpsiyonuna ait deneysel adsorpsiyon izotermi (a) pH=2; (b) pH=4; (c) pH=6; (d) pH=8; (e) pH=10 (C_0 : 4,5 ppm, T: 25 °C)

Bir adsorpsiyon prosesine pH'nın etkisini incelemek için hem adsorbanın hem de adsorbatın pH ile değişimini incelemek gerekir [69]. Çözelti pH'sı aktif karbonun yüzey özelliklerini ve arseniğin çözeltideki formunu etkiler. Hidratasyonla birlikte aktif karbon yüzeyindeki hidroksil grupları Brönsted asidi gibi davranır ve pH'nın artmasıyla;



yüzey reaksiyonları gerçekleşir. AK-OH_2^+ , AK-OH^0 ve AK-O^- sırasıyla protonlanmış, nötral ve iyonize olmuş yüzey hidroksil gruplarını gösterir [68] Çözelti pH'sı sıfır yük noktasının altında ise; karbon pozitif yüklenir ve pH arttıkça pozitif yük sayısı azalır [70]. Elektrostatik çekim kuvvetlerinden dolayı düşük pH değerlerinde protonlanmış yüzey gruplarının anyonlara ilgisi fazladır. pH'nın artmasıyla beraber bu gruplar iyonize olur ve negatif karbon yüzeyinin anyonlara ilgisi azalır.



Şekil 4.2 As(V) adsorpsiyon kapasitelerinin pH ile değişimi

pH'nın değişimiyle beraber sudaki As(V) türleri denklem 2.4-2.6'da görüldüğü gibi değişim gösterir.

pH 2' de As(V) büyük oranda H_3AsO_4 formunda asit halinde bulunurken (pK_{a1} değeri=2,1), aktif karbon yüzeyi protonlanmış AK-OH_2^+ formdadır. Dolayısıyla, protonlanmış aktif karbon yüzeyinin nötral formdaki H_3AsO_4 'e ilgisi oldukça düşüktür. Benzer şekilde, Natale ve arkadaşları [9] taş kömüründen üretilen granüle aktif karbonla yaptıkları As(V) adsorpsiyon çalışması sonucunda pH 2 deki adsorpsiyon

kapasitesini çok düşük bulmuşlardır. Bu durumu $pH < 2$ 'de As(V)'in neredeyse iyonlaşamaz olmasıyla açıklamışlardır.

$pH 4$ 'te As(V) çözeltide $HAsO_4^-$ formunda bulunurken aktif karbon yüzeyi protonlanmış $AK-OH_2^+$ formdadır. Protonlanmış aktif karbon yüzeyi ile negatif yüklü dihidrojen arsenat ($H_2AsO_4^-$) anyonları arasında güçlü bir elektrostatik çekim vardır. Şekil 4.2'den görüldüğü gibi aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi $pH 4$ 'te maksimum olmuştur. Benzer şekilde Ranjan ve arkadaşları [11] pirinç kabuğu ile yaptıkları As(V) biosorpsiyonu sonucunda maksimum kapasite değerini $pH 4$ 'te elde etmişlerdir. Mondal ve arkadaşları [1] $pH < 6,7$ 'de negatif yüklü $H_2AsO_4^-$ iyonları ve pozitif yüklü adsorban arasında önemli derecede yüksek elektrostatik çekim oluştuğunu, Pattanayak ve arkadaşları [71] ise, tüm As(V) konsantrasyonlarında maksimum As(V) adsorpsiyonunun asidik bölgede gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

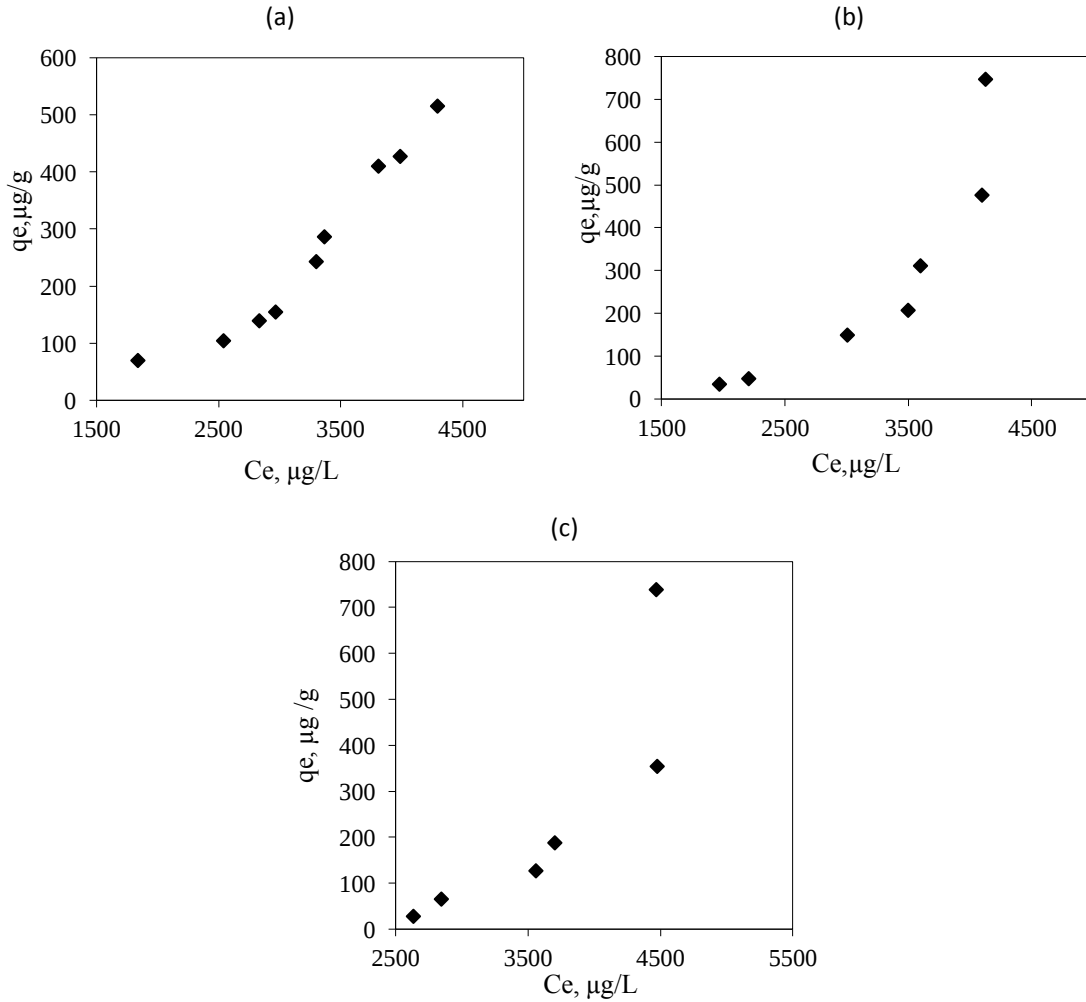
$pH 6$ 'da çözeltideki proton sayısının azalmasından dolayı aktif karbon yüzeyi kısmen protonlanmış kısmen nötr ($AK-OH^0$) formdadır. Bu durum As(V) iyonlarıyla aktif karbon yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinin azalmasına ve böylece As(V) adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olmuştur.

$pH 8$ 'de ($pK_{a1} < pH < pK_{a2}$) çözelti içindeki As(V), $HAsO_4^{2-}$ formundadır. Sıfır yük noktası $pH 8$ olan aktif karbon ise $pH 8$ 'de yüksüz ($AK-OH^0$) haldedir. Dolayısıyla yüksüz aktif karbon yüzeyinin eksi iki yüklü hidrojen arsenat iyonlarına ilgisi düşüktür. Ayrıca pH 'nın artmasıyla ortamdaki hidroksil iyonlarında artış meydana gelir ve artan OH^- iyonları negatif yüklü arsenat iyonlarıyla rekabet ederek arseniğin karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplara tutunmasını engeller. Bunun yanı sıra eksi iki değerlikli hidrojen arsenat iyonlarının ($HAsO_4^{2-}$) iki aktif merkeze ihtiyaç duyması $pH 8$ 'de As(V) kapasitesinin azalmasında etkin rol oynayabilir. Chen ve arkadaşları [72] demir içeren Ultracarbon numunesiyle yaptıkları çalışmada benzer şekilde $pH 6$ 'dan 8 'e arttığında As(V) adsorpsiyon kapasitesinin %15 azaldığını gözlemlemişlerdir.

$pH 10$ 'da $pH > pH_{PZC}$ olduğundan dolayı aktif karbon yüzeyindeki gruplar iyonlaşarak negatif ($AK-O^-$) formunu alır. Negatif yüklü aktif karbon yüzeyi eksi iki yüklü hidrojen arsenat ($HAsO_4^{2-}$) iyonlarını elektrostatik olarak iter. Şekil 4.2'den görüldüğü gibi en düşük As(V) adsorpsiyon kapasitesi bu pH değerinde elde edilmiştir.

4.2 As(V) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Aktif karbon numunesi üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi 25°C, 45°C, 65°C sıcaklıklarında kesikli sistemde incelenmiştir. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen deneysel adsorpsiyon izotermi Şekil 4.3’de verilmiştir.

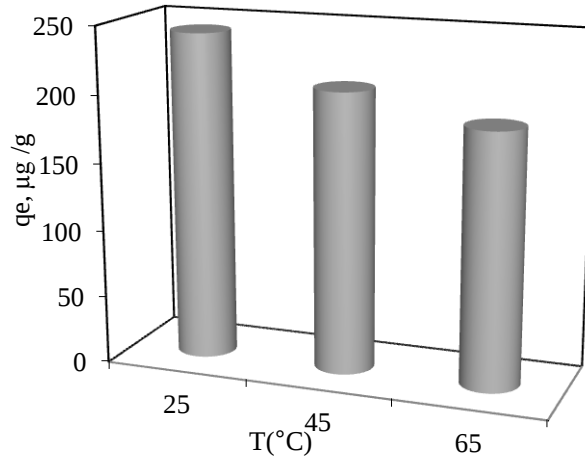


Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda As(V) adsorpsiyon izotermi (a) T: 25 °C; (b) T: 45 °C; (c) T: 65 °C; (C_0 : 4,5 ppm; pH: 4)

Şekil 4.3 incelendiğinde çalışılan tüm sıcaklık değerleri için elde edilen deneysel adsorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip III izotermine uyduğu görülmektedir [49].

As(V) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisini net bir şekilde gözlemlemek amacıyla 50 mg numune miktarıyla pH 4’te elde edilmiş kapasite değerleri Şekil 4.4’te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi sıcaklığın artışıyla adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. 25°C

sıcaklıkta 243 $\mu\text{g/g}$ elde edilen adsorpsiyon kapasitesi 45°C' de 207,6 $\mu\text{g/g}$ 'a düşmüş ve 188 $\mu\text{g/g}$ ile en düşük adsorpsiyon kapasitesi 65°C'de elde edilmiştir.



Şekil 4.4 Adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

Artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin azalması arsenik iyonlarının aktif karbon üzerine fiziksel adsorpsiyonla tutunduğunun bir göstergesi olabilir. Bu durumda arseniğin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonundan zayıf Van der Waals kuvvetleri sorumludur. Benzer şekilde Mondal ve arkadaşları [1] Fe^{3+} emdirilmiş granüle aktif karbon ile 30-60°C arasında gerçekleştirdikleri As(V) adsorpsiyon çalışmasında As(V) gideriminin sıcaklıkla ciddi bir şekilde azaldığını gözlemlemiştir.

4.3 Deneysel Sonuçların Teorik Adsorpsiyon İzoterm Modellerine Uygulanması

Farklı pH ve sıcaklık koşullarında elde edilen deneysel veriler lineerleştirilmiş Langmiur, Freundlich ve Dubinin-Redushkevich (D-R) adsorpsiyon modellerine uygulanmıştır. Her bir adsorpsiyon modeline ait sabitler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Yüksek korelasyon katsayıları, düşük ki-kare ve hata değeri göz önüne alındığında As(V) adsorpsiyonunu en iyi ifade eden modelin Freundlich ve ardından D-R modeli olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1). Ancak en iyi giderimin gözlemlendiği 25°C ve pH 4 değerinde her üç adsorpsiyon modeli için de yüksek korelasyon katsayıları ve düşük ki-kare değerleri ve hata yüzdeleri hesaplanmıştır. Dolayısıyla bu noktada her üç modelin de adsorpsiyonu niteleyebileceği söylenebilir.

Çizelge 4. 1 Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine ait sabitler, korelasyon katsayısı, ki-kare (χ^2) ve hata değerleri

Langmuir modeline ait sabitler						
pH	T, °C	Q, mg/g	b	R ²	χ^2	Hata (%)
2	25	-0,01145	-0,235	0,526	1,7432	52,44
4	25	-0,11979	-0,195	0,977	0,0499	10,84
6	25	-0,79898	-0,057	0,692	1,4254	37,53
8	25	-0,03201	-0,224	0,935	0,7171	38,78
10	25	-0,00017	-0,222	0,794	-0,8745	47,21
4	45	-0,04153	-0,239	0,979	2,5904	89,82
4	65	-0,02472	-0,225	0,828	-10,3030	319,52
Freundlich modeline ait sabitler						
pH	T, °C	K _F , mg/g	1/n	R ²	χ^2	Hata (%)
2	25	1,922.10 ⁻⁵	6,717	0,480	0,7427	80,18
4	25	0,01134	2,583	0,948	0,0313	13,10
6	25	0,03331	1,672	0,602	0,7603	47,62
8	25	6,407.10 ⁻⁵	6,308	0,985	0,0883	9,31
10	25	5,138.10 ⁻⁸¹	121,312	0,969	0,0051	16,73
4	45	0,00236	3,817	0,970	0,1141	12,86
4	65	0,000236	5,105	0,938	0,1752	22,97
D-R modeline ait sabitler						
pH	T, °C	β , mol ² /kJ ²	q _m , mol/g	R ²	χ^2	Hata (%)
2	25	5,40.10 ⁻⁸	2,37.10 ¹¹	0,476	0,0100	80,51
4	25	2,06.10 ⁻⁸	1,122.10 ³	0,943	0,0005	13,85
6	25	1,29.10 ⁻⁸	9,452	0,591	0,0104	48,34
8	25	5,17.10 ⁻⁸	1,15.10 ¹¹	0,984	0,0012	9,73
10	25	1,02.10 ⁻⁶	8.80.10 ²⁵²	0,969	0,00007	16,73
4	45	2,68.10 ⁻⁸	4,71.10 ⁵	0,968	0,0016	13,42
4	65	3,24.10 ⁻⁸	2,10.10 ⁸	0,938	0,0024	98,97

Çalışılan diğer sıcaklık ve pH değerlerinde Langmuir modeline ait hata ve ki-kare değerleri oldukça yüksek olduğundan aktif karbon üzerine As(V)'in adsorpsiyonunu Langmuir modeliyle ifade etmek doğru değildir. Bilindiği gibi Langmuir adsorpsiyon izotermi tek tabaka adsorpsiyon temelindedir ve adsorplanan moleküller arasında etkileşimin olmadığını [51] varsayar. Buna karşın, üretilen aktif karbon ile As(V) adsorpsiyonu tip III izotermine uymaktadır ve tip III izoterminde adsorpsiyon yığın oluşumu ile yani çoklu tabakada gerçekleşir ve adsorplanan moleküller arasındaki etkileşim fazladır [50]. Langmuir, Freundlich ve D-R adsorpsiyon izotermi deneyisel verilerle karşılaştırmalı olarak Ek-A ve Ek-B'de verilmiştir.

4.4 As(V) Adsorpsiyonuna Ait Termodinamik Parametreler

Bölüm 3.5.2’de anlatılan termodinamik hesaplamalar sonucu elde edilen termodinamik parametreler Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Aktif karbon ile yapılan As(V) adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Sıcaklık, K	K	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , kJ/mol.K	R^2
295	73,614	-10,651	-7,778	0,0096	0,991
305	59,348	-10,796			
318	50,811	-11,39			

Aktif karbon üzerine As(V) adsorpsiyonuna ait Gibbs serbest enerji değişimleri negatif bulunmuştur (Çizelge 4.2). Negatif Gibbs serbest enerjisi adsorpsiyonun uygunluğunu ve kendiliğinden olduğunu göstermektedir [67].

Aktif karbon üzerine arsenat iyonlarının adsorpsiyonuna ait entalpi değişimi -7,778 kJ/mol hesaplanmıştır. Baig ve arkadaşları [73], entalpi yada adsorpsiyon ısı 2,1-20,9 kJ/mol aralığında ise fiziksel adsorpsiyon; 20,9-417,4 kJ/mol aralığında ise kimyasal adsorpsiyona uyduğunu bildirmişlerdir. Hesaplanan entalpi değerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu, entalpi değişim değeri ise (-7,778 kJ/mol) arsenat iyonlarının fiziksel adsorpsiyonla aktif karbona tutunduğunu göstermektedir.

4.4.1 Ortalama Serbest Sorpsiyon Enerjisi

Dubinnin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterm denklemi kullanılarak hesaplanmış ortalama serbest sorpsiyon enerjileri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

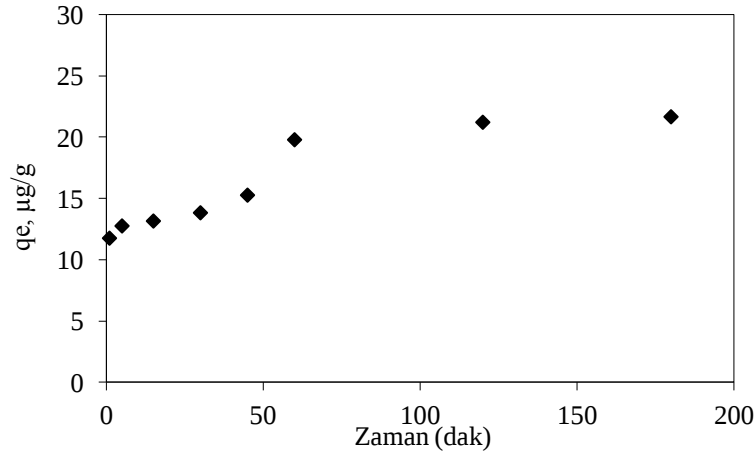
Çizelge 4. 3 Ortalama serbest sorpsiyon enerjileri

pH	Sıcaklık °C	E (kJ/mol)	R^2
2	25	3,04	0,476
4	25	4,93	0,943
6	25	6,23	0,591
8	25	3,11	0,984
4	45	4,32	0,968
4	65	3,93	0,938

Çalışılan sıcaklık aralığında As(V) adsorpsiyonunun ortalama serbest sorpsiyon enerjileri 3,04 ile 6,22 kJ/mol değerleri arasındadır. İyon değişim proseslerinde ortalama sorpsiyon enerjisi değerleri 8-16 kJ/mol arasında değişmektedir [43]. Hesaplanan düşük sorpsiyon enerjisi değerleri karbon ve As(V) iyonları arasında iyon değişimi dışında zayıf bir etkileşimin göstergesi olarak yorumlanmıştır. Ranjan ve arkadaşları [11], ortalama adsorpsiyon enerjisi 8-16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon, 8 kJ/molden küçük ise adsorpsiyon prosesinin fiziksel olduğunu bildirmişlerdir. Sonuç olarak, üretilen aktif karbon numunesi ile As(V) giderim prosesinin fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiği söylenebilir.

4.5 As(V) Adsorpsiyonunun Kinetik Açısından İncelenmesi

Adsorpsiyonun bir temel işlem olarak değerlendirilebilmesi için prosesin adsorpsiyon dengesi ve kinetiği gibi iki önemli fizikokimyasal açıdan incelenmesi gerekmektedir [43]. Adsorpsiyon kinetik deneyleri sonucu elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişim grafiği Şekil 4.5’de gösterilmektedir.



Şekil 4.5 As(V) adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi

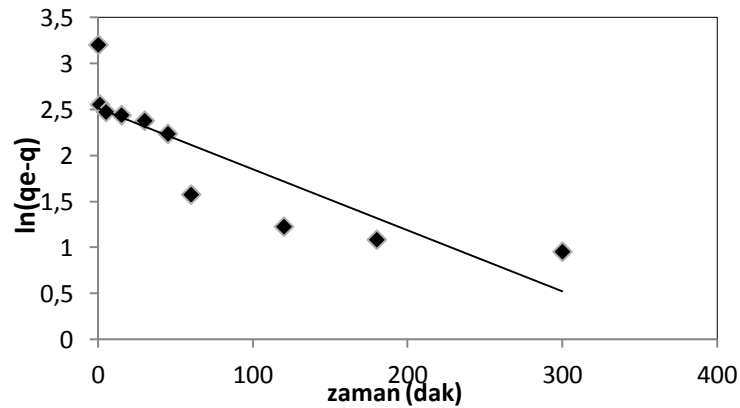
Birinci dakika sonunda As(V)’in %17’sinin adsorbe edildiği; daha sonra adsorpsiyon hızının yavaşladığı ve 1 saatin sonunda iyice yavaşlayarak 8.saatte adsorpsiyonun durma noktasına geldiği görülmüştür. Borah ve arkadaşları [3] As(V) gideriminin 2 adımda gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Bu adımlardan ilkinin hızlı bir faz olan hızlı adsorpsiyon kinetiği anlamına gelen ilk adım ve daha sonra dengeye ulaşmak için geçen yavaş zaman olan ikinci adım olarak açıklamışlardır. Başlangıçtaki yüksek adsorpsiyon

hızını ise; prosesin başında çok sayıda aktif yüzey mevcut olduğundan, adsorbatın açık yüzeylere daha çok tutunma olasılığı olduğu şeklinde açıklamışlardır. Benzer şekilde, asit modifiye edilmiş karbon siyahıyla yaptıkları çalışmada; ilk 75 dakikada As(V)'in %70 giderildiğini ve ancak dengeye ulaşmak için 2 saat seçildiğini belirtmişlerdir. Pokhrel ve Viraraghavan [74] demir modifiye edilmiş biyokütle tozuyla pH 6'da yaptıkları As(V) adsorpsiyonu kinetik çalışmasında 7 saatten sonra dengeye ulaşıldığını belirtmişlerdir.

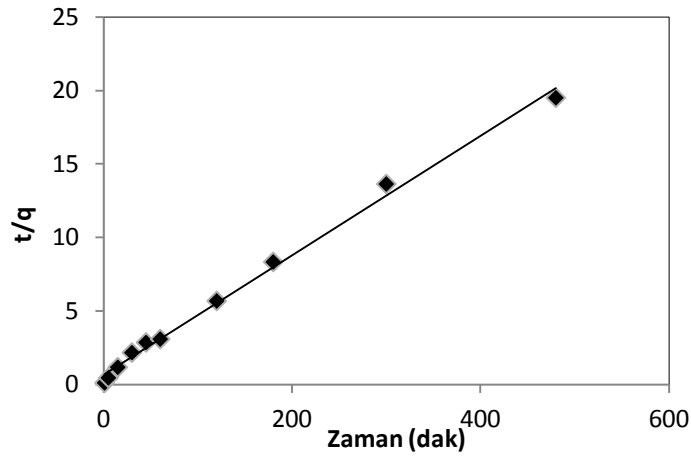
4.5.1 Kinetik Deney Sonuçlarının Model Denklemlere Uygulanması

Adsorpsiyonun mekanizması adsorbatın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olduğu gibi taşınım prosesine de bağlıdır [43] Kinetik adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen deneysel veriler yalancı (pseudo) birinci derece ve yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modellere uygulanmıştır. Her iki model denklem de dış film difüzyonu, yüzeyde tutunma ve partikül içi difüzyon gibi adsorpsiyonun tüm adımlarını kapsamaktadır ve bu nedenle yalancı modeller olarak adlandırılır [53].

As(V)'in aktif karbon numunesi üzerine adsorpsiyon kinetiğinin yalancı (pseudo) birinci derece kinetik modele uyup uymadığı zamana karşı çizilen $\ln(q_e - q_t)$ grafikleri ile incelenmiştir.



As(V)'ın aktif karbon üzerine adsorpsiyon kinetiğinin yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modele uygunluğu zamana karşı çizilen t/q_t grafiği ile incelenmiştir.



Şekil 4.7 Linearleştirilmiş yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik model grafiği

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi çizilen zamana karşı çizilen t/q_t grafiği bir doğru vermektedir. İkinci derece hız sabiti ve teorik denge kapasitesi değerleri sırasıyla bu doğrunun kesim noktası ve eğiminden hesaplanmıştır (Çizelge 4.4). Arseniğin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modele uygunluğu $R^2=0,994$ 'lük korelasyon katsayısı değeriyle doğrulanmıştır.

Çizelge 4.4 Yalancı (pseudo) birinci ve ikinci derece kinetik model sabitleri

Yalancı (pseudo)	$q_e, \mu\text{g/g}$	$q_{et}, \mu\text{g/g}$	$k_1, 1/\text{dak}$	R^2
birinci derece				
kinetik model	24,629	12,373	0,0067	0,753
Yalancı (pseudo)	$q_e, \mu\text{g/g}$	$q_{et}, \mu\text{g/g}$	$k_2, \text{g}/\mu\text{g.s}$	R^2
ikinci derece				
kinetik model	24,629	24,610	0,1499	0,994

Çizelge 4.4 incelendiğinde, yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modele ait deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasitelerinin oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu durum yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modelin adsorpsiyonu ne kadar iyi yansıttığının bir göstergesidir.

Hız sabiti değeri kullanılarak adsorpsiyonun başlangıç hızını tespit etmek mümkündür. Başlangıç hızı aşağıdaki bağıntı ile verilebilir [43].

$$h=k_2 \cdot q_e^2 \quad (4.3)$$

Denklem 4.3 kullanılarak As(V) adsorpsiyonunun başlangıç hızı 90,812 µg/g.sa hesaplanmıştır.

Liu ve arkadaşlarının [75] biyokütle tozundan elde edilen aktif karbon numunesine Fe₃O₄ yüklemesiyle pH 8’de gerçekleştirdikleri kinetik çalışma sonucunda aktif karbon üzerine As(V) adsorpsiyonunun yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modele uyduğunu bildirmişlerdir. Aynı şekilde Ranjan ve arkadaşlarının [11] pirinç kabuğu ile pH 4’te yaptıkları As(V) adsorpsiyon kinetiği çalışması sonucunda deneysel verilerin en iyi yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modele uyduğunu göstermişlerdir.

4.6 Deneyisel Tasarım ile As(V) Adsorpsiyonunun İncelenmesi

Merkezi bileşik tasarım uygulanarak gerçekleştirilen As(V) adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.5 ’de verilmiştir. Çizelgede görülen X_1 , X_2 ve X_3 kodları sırasıyla pH, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık değerlerine karşılık gelmektedir.

Çizelge 4.5 incelendiğinde en yüksek kapasite değeri pH 4, 6,5 ppm As(V) konsantrasyonu ve 35°C sıcaklıkta $q_e=229,48$ µg/g, en düşük kapasite değeri ise pH 6, 0,5 ppm As(V) konsantrasyonu ve 45°C sıcaklıkta $q_e=34,48$ µg/g olarak elde edilmiştir. Orta noktalarda yapılan 6 tekrar deneyi sonucu elde edilen kapasite değerleri 137,14 µg/g ile 145,65 µg/g derleri arasında değişmektedir.

4.6.1 Model Denklem Geliştirilmesi

Merkezi bileşik tasarım uygulanarak farklı pH, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu değerleri için elde edilen As(V) adsorpsiyon kapasiteleri Design-Expert programına aktararak model denklem geliştirilmiştir. Quadratik model seçilerek geliştirilen model denkleme ait katsayılar Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.5 Merkezi bileşik tasarım As(V) adsorpsiyonu deney sonuçları

Deney No	X_1	X_2	X_3	qe (µg/g)
1	0	2	0	180,71
2	0	0	0	140,11
3	-1	-1	1	80,71
4	-2	0	0	98,61
5	-1	1	1	218,84
6	0	0	0	145,32
7	0	0	0	145,65
8	0	0	-2	182,02
9	0	0	0	140,59
10	1	1	-1	97,18
11	0	-2	0	34,48
12	-1	1	-1	229,48
13	0	0	2	106,90
14	1	-1	1	49,55
15	2	0	0	39,19
16	1	-1	-1	61,76
17	0	0	0	137,14
18	-1	-1	-1	94,98
19	0	0	0	141,10
20	1	1	1	56,22

Çizelge 4.6 Merkezi bileşik tasarım ile geliştirilen model denkleme ait katsayılar

Katsayı	Parametre
140,83	
-29,89	X_1
37,95	X_2
-14,27	X_3
-28,82	X_1X_2
-3,53	X_1X_3
-3,14	X_2X_3
-18,60	X_1^2
-8,93	X_2^2
0,29	X_3^2

Çizelge 4.6’da verilen katsayılar model denklem olarak ifade edildiğinde aşağıdaki polinom elde edilir.

$$Y = 140,83 - 29,89 x_1 + 37,95 x_2 - 14,27 x_3 - 28,82 x_1 x_2 - 3,53 x_1 x_3 - 3,14 x_2 x_3 - 18,60 x_1^2 - 8,93 x_2^2 + 0,29 x_3^2 \quad (4.4)$$

Model denklemde sistem üzerinde hangi parametrenin daha etkili hangisinin daha az etkili olduğu katsayıların mutlak değerine bakılarak karar verilir. Katsayılara ait negatif ve pozitif işaretler ise ilgili parametrenin sistemi hangi yönde etkilediğini gösterir.

Denklem 4.4’ye incelendiğinde başlangıç As(V) konsantrasyonunun en yüksek katsayı ile en etkili parametre, sıcaklığın ise en düşük katsayı ile en az etkili parametre olduğu görülmektedir. Başlangıç As(V) konsantrasyonuna ait katsayının pozitif olması artışıyla birlikte kapasitenin arttığını; sıcaklığa ait katsayının negatif olması ise sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını göstermektedir. Çözelti pH’sı ise As(V) adsorplama kapasitesi üzerinde negatif yönde bir etkiye sahiptir.

4.6.2 Model Denklemin Uygunluğunun İncelenmesi

Geliştirilen model denklemlerin istatistiksel açıdan anlamlılığı varyans (ANOVA) analiziyle incelenmiştir. Design-Expert programından alınan ANOVA analizi sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Karelerin Ortalaması	F-Değeri	P değeri
Model	57482,05	9	6386,89	15,04	0.0001
Kalan	4246,391	10	424,64		
Toplam	61728,44	19			

Çizelge incelendiğinde, model denkleme ait F değerinin 15,04 olması model denklemin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Model denklemin p değerinin 0,05’den küçük olması geliştirilen modelin % 95 güvenirlilik seviyesinin üstünde olduğunu gösterir. Geliştirilen model denklemin korelasyon katsayısı (R^2) değeri ise 0,931 olarak bulunmuştur.

Elde edilen model denklemin uygunluğunu incelemek amacıyla, deneysel adsorpsiyon kapasiteleri ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri % hata değerleri kullanılarak kıyaslanmıştır. Deneysel olarak ve model denklemden elde edilen kapasite değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Merkezi bileşik tasarım sonuçları ve hata değerleri

X_1	X_2	X_3	qe, deneysel ($\mu\text{g/g}$)	qe, model ($\mu\text{g/g}$)	Hata (%)
0	2	0	180,71	181,01	0,17
0	0	0	140,11	140,83	0,52
-1	-1	1	80,71	69,10	14,39
-2	0	0	98,61	126,18	27,97
-1	1	1	218,84	196,35	10,28
0	0	0	145,32	140,83	3,09
0	0	0	145,65	140,83	3,31
0	0	-2	182,02	170,51	6,32
0	0	0	140,59	140,83	0,17
1	1	-1	97,18	113,77	17,07
0	-2	0	34,48	29,21	15,30
-1	1	-1	229,48	224,12	2,33
0	0	2	106,90	113,43	6,11
1	-1	1	49,55	59,91	20,89
2	0	0	39,19	6,64	83,05
1	-1	-1	61,76	89,22	44,46
0	0	0	137,14	140,83	2,69
-1	-1	-1	94,98	84,29	11,25
0	0	0	141,10	140,83	0,19
1	1	1	56,22	71,88	27,86

Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi en düşük hata değeri (%0,17) başlangıç As(V) konsantrasyonunun en yüksek olduğu 8,5ppm, pH 6 ve 45 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. En yüksek hata değeri ise %83,05’le pH’ın uç noktada olduğu pH:10 değerinde, 4,5ppm As(V) başlangıç konsantrasyonunda ve 45°C sıcaklık noktasındadır. Ortalama hata değeri %14,9 bulunmuştur. Özellikle pH (X_1) değerinin çok düşük ve çok yüksek olduğu

eksenel noktalarda hata değeri %20'nin üzerinde çıkmıştır. Bu durum, pH 2 ve 10 olduğunda gerek aktif karbon yüzeyinin gerekse sudaki As(V) formunun adsorpsiyonu olumsuz yönde etkileyecek ciddi değişimler göstermesiyle açıklanabilir. pH'nın etkisinin incelendiği Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi pH değerlerinin uç noktalarında (pH,2 ve 10) adsorpsiyon kapasitesinde çok ciddi düşüşler görülmüştür. Dolayısıyla, geliştirilen model denklemin pH'nın uç noktalarda olduğu pH:2 ve 10 değerlerinde uygulanamaz olduğu sonucu çıkarılmıştır. pH'nın uç noktalarında elde edilen hata değerleri çıkarıldığında ortalama hata değeri %7,13'dür ki bu değer kabul edilebilir sınırlar içerisinde.

4.6.3 2³ Tam Faktöriyel Tasarım ile As(V) Adsorpsiyonunun İncelenmesi

Bu bölümde merkezi bileşik tasarımdaki eksenel nokta deneyleri çıkarılmış ve böylece 6 orta noktada tekrar deneyi içeren 2³ tam faktöriyel tasarım uygulanarak yeni bir model denklem geliştirilmeye çalışılmıştır. Geliştirilen yeni seviye-faktör ilişkisi ve deney planı sırasıyla Çizelge 4.9 ve 4.10'da verilmiştir. 2³ tam faktöriyel tasarım uygulanırken pH:4-8, As(V) başlangıç konsantrasyonu 2,5-6,5ppm ve sıcaklık 35-55 °C aralığında çalışılmıştır. Çizelge 4.10'da verilen deneysel veriler merkezi bileşik tasarım için kullanılan deneysel verilerin aynısıdır. Burada tek fark eksenel nokta deneylerinin çıkarılmış olmasıdır. 2³ tam faktöriyel tasarım normalde 1 ile 3 arasında orta nokta tekrar deneyi gerektirir ancak burada hali hazırda yapılmış olan 6 adet orta nokta tekrar deneyi kullanılmıştır. Daha fazla orta nokta tekrar deneyi kullanarak rastgele hataları minimize etmek amaçlanmıştır.

Çizelge 4. 9 2³ Tam faktöriyel tasarım için kodlanmış değerler

Seviye	Faktör		
	X ₁ , pH	X ₂ , C ₀ (mg/L)	X ₃ , T (°C)
-1	4	2,5	35
0	6	4,5	45
1	8	6,5	55

Çizelge 4. 10 2^3 Tam faktöriyel tasarım ait deney planı ve sonuçları

Deney No	X_1	X_2	X_3	qe ($\mu\text{g/g}$)
1	0	0	0	140,11
2	-1	-1	1	80,71
3	-1	1	1	218,84
4	0	0	0	145,32
5	0	0	0	145,65
6	0	0	0	140,59
7	1	1	-1	97,18
8	-1	1	-1	229,48
9	1	-1	1	49,55
10	1	-1	-1	61,76
11	0	0	0	137,14
12	-1	-1	-1	94,98
13	0	0	0	155,51
14	1	1	1	56,22

4.6.3.1 2^3 Tam Faktöriyel Tasarımla Model Denklemin Geliştirilmesi

Tam faktöriyel tasarım uygulanarak farklı pH, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu değerleri için elde edilen As(V) adsorpsiyon kapasiteleri Design-Expert programına aktararak model denklem geliştirilmiştir. Design-Expert programının önermiş olduğu quadratik model kullanılmıştır. Ancak bu modelin daha anlamlı ve uygulanabilir olması için hata değerlerinin minimum seviyede tutulması amaçlanmış ve p değerlerine bakılarak terimler farklı kombinasyonlarda elenerek denenmiştir. Sonuç olarak, minimum hatayı veren indirgenmiş quadratik modele ait katsayılar Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4. 11 2^3 Tam faktöriyel tasarım ile geliştirilmiş model denkleme ait katsayılar

Katsayı	Parametre
144,05	
-44,91	X_1
39,34	X_2
-9,76	X_3
-28,82	X_1X_2
-3,53	X_1X_3
-3,14	X_2X_3
-32,96	X_1^2

Çizelge 4.11’de verilen katsayılar model denklem olarak ifade edildiğinde aşağıdaki polinom elde edilir.

$$Y=144.05-44.91 x_1 +39,34 x_2-9,76 x_3-28,82 x_1x_2-3,53 x_1x_3- 3,14 x_2x_3-32,96x_1^2 \quad (4.5)$$

Denklem 4.5’e bakıldığında pH’ın en yüksek katsayı ile en etkili parametre, sıcaklığın ise en düşük katsayı ile en az etkili parametre olduğu görülmektedir. Sıcaklığa ve pH’a ait katsayının negatif olması pH ve sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını göstermektedir. Başlangıç As(V) konsantrasyonu ise As(V) adsorplama kapasitesi üzerinde pozitif yönde bir etkiye sahiptir.

4.6.3.2 2^3 Tam faktöriyel Tasarımla Elde Edilen Model Denklemin Uygunluğunun İncelenmesi

2^3 tam faktöriyel tasarım uygulanarak geliştirilen yeni model denklemin istatistiksel açıdan anlamlılığı varyans (ANOVA) analiziyle incelenmiştir. Design-Expert programından alınan ANOVA analizi sonuçları Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4. 12 2^3 Tam faktöriyel Tasarım için ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestik Derecesi	Karelerin Ortalaması	F-Değeri	P değeri
Model	39827,92	7	5689,70	99,88	< 0.0001
Kalan	341,81	6	56,97		
Toplam	61728,44	19			

Çizelge 4.12 incelendiğinde, model denkleme ait F değerinin 99,88 olması model denklemin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Model denklemin p değerinin 0,05’den küçük olması geliştirilen modelin % 95 güvenirlilik seviyesinin üstünde olduğunu gösterir. Geliştirilen model denklemin korelasyon katsayısı (R^2) değeri ise 0,992 olarak bulunmuştur.

Elde edilen model denklemin uygunluğunu incelemek amacıyla, deneysel adsorpsiyon kapasiteleri ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri % hata değerleri kullanılarak

kıyaslanmıştır. Deneysel olarak ve model denklemden elde edilen kapasite değerleri Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4. 13 2^3 Tam faktöriyel tasarım sonuçları ve hata değerleri

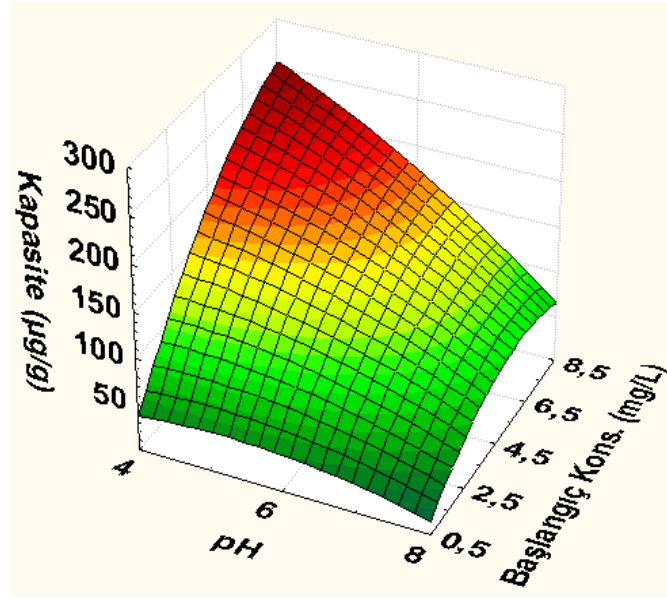
X_1	X_2	X_3	qe, deneysel ($\mu\text{g/g}$)	qe, model ($\mu\text{g/g}$)	Hata (%)
0	0	0	140,11	144,05	2,82
-1	-1	1	80,71	84,76	5,02
-1	1	1	218,84	214,79	1,85
0	0	0	145,32	144,05	0,87
0	0	0	145,65	144,05	1,10
0	0	0	140,59	144,05	2,46
1	1	-1	97,18	93,13	4,17
-1	1	-1	229,48	233,53	1,77
1	-1	1	49,55	45,50	8,18
1	-1	-1	61,76	65,81	6,55
0	0	0	137,14	144,05	5,04
-1	-1	-1	94,98	90,93	4,26
0	0	0	155,51	144,05	7,37
1	1	1	56,22	60,27	7,20

Çizelge 4.13’de görüldüğü gibi en düşük hata değeri (%0,87) başlangıç As(V) konsantrasyonunun en yüksek olduğu 4,5ppm, pH 6 ve 45 °C sıcaklıkta yapılan tekrar deneylerinden birinde elde edilmiştir. En yüksek hata değeri ise %8,18’le pH’nın uç noktada olduğu pH:8 değerinde, 2,5ppm As(V) başlangıç konsantrasyonunda ve 55°C sıcaklık noktasındadır. Ortalama hata değeri %4,19 bulunmuştur. Hata değerlerinin küçük olması As(V) adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için geliştirilen model denklemin seçilen çalışma aralıklarında uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

4.6.4 Cevap Yüzey Grafikleri

Aktif karbon üzerine As(V) adsorpsiyonunu etkileyen parametrelerin (pH, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık) etkisinin daha net olarak gözlemlenebilmesi için cevap yüzey grafikleri Statistica 6.0 programı kullanılarak çizilmiştir.

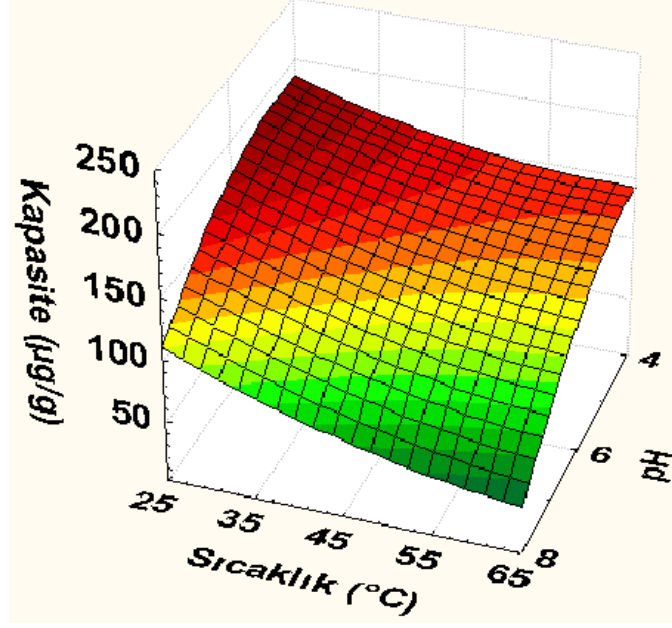
As(V) adsorpsiyon kapasitesini pH (x_1) ve başlangıç konsantrasyonu (x_2) ilişkilendirilen cevap yüzey grafiği Şekil 4.8’de gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi pH’nın minimum olduğu pH:4 ve başlangıç As(V) konsantrasyonunun maksimum olduğu 8,5 mg/L değerlerinde adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 260 $\mu\text{g/g}$ ’la maksimum değerini almaktadır. pH’nın artışı ve başlangıç As(V) konsantrasyonunun azalması ile As(V) adsorpsiyon kapasitesi azalmakta ve pH 8 ve 0,5 mg/L başlangıç konsantrasyonunda minimum değerine ($\approx 10 \mu\text{g/g}$) ulaşmaktadır.



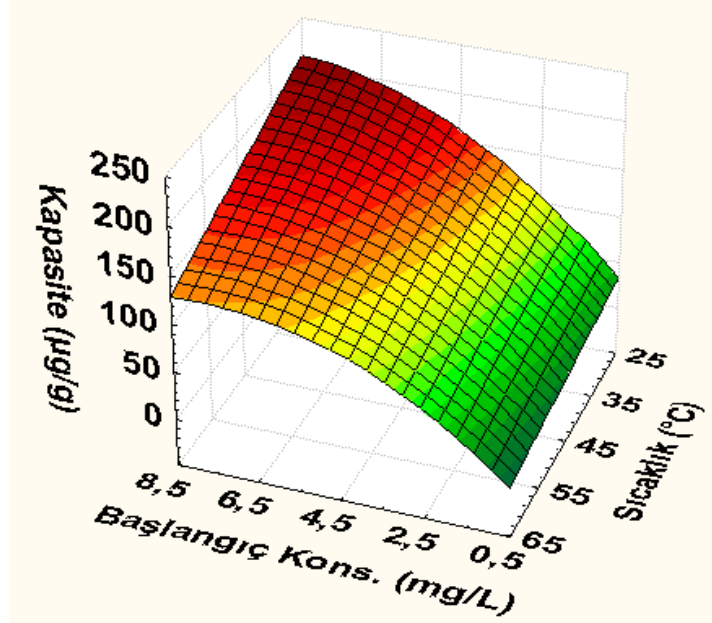
Şekil 4. 8 pH ve başlangıç konsantrasyonuna bağlı cevap yüzey grafiği

As(V) adsorpsiyon kapasitesini pH (x_1) ve sıcaklıkla (x_3) ilişkilendirilen cevap yüzey grafiği Şekil 4.9’da gösterilmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık olarak 190 $\mu\text{g/g}$ ile maksimum değerini aldığı noktada, pH ve sıcaklık minimum noktalar olan pH:4 ve 25°C’dedir. Her iki parametrenin maksimum olduğu pH:8 ve 65°C’de adsorpsiyon kapasitesi minimum değerindedir.

As(V) adsorpsiyon kapasitesini başlangıç konsantrasyonu (x_2) ve sıcaklıkla (x_3) ilişkilendirilen cevap yüzey grafiği Şekil 4.10’da gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde, sıcaklığın en düşük (25°C) ve başlangıç As(V) konsantrasyonunun en yüksek olduğu (8,5mg/L) değerlerde adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 220 $\mu\text{g/g}$ ’la en yüksek değerine ulaşır.



Şekil 4.9 pH ve sıcaklığa bağlı cevap yüzey grafiği



Şekil 4. 10 Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlı cevap yüzey grafiği

Denklem (4.4) ve Şekil 4.4-4.5 birlikte incelendiğinde; en yüksek negatif etkileşim katsayısına (-28,82) sahip olan pH ve As(V) konsantrasyonunun birbirine etkisinin ters orantılı olduğu söylenebilir. pH ve sıcaklık etkisi ise hem yüzey grafiklerinden hem de denklem katsayısından (-3,53) görüldüğü gibi birbiri üzerinde negatif etkilidir ancak sıcaklığın pH'a kıyasla daha az etkili olduğu ifade edilebilir. pH ve sıcaklık etkisine

benzer bir durum As(V) konsantrasyonu ve sıcaklık etkileşimi arasında da görülmektedir.

4.6.5 Proses Parametrelerinin Optimizasyonu

Optimum proses parametrelerin belirlenmesi için Design-Expert programı menüsünde bulunan çekicilik fonksiyonları kullanılmıştır. Çekicilik fonksiyonları elde edilirken As(V) adsorpsiyon kapasitesinin maksimum olması hedeflenmiştir.

Merkezi bileşik tasarım temelinde yapılan optimizasyonda pH'ın 4 ile 8 ($x_1 = (-1) - (+1)$), başlangıç konsantrasyonunun 0,5 ppm ile 8,5 ppm ($x_2 = (-2) - (+2)$) ve sıcaklığın 25°C ile 65°C ($x_3 = (-2) - (+2)$) arasında olduğu çalışma aralıkları seçilirken, 2^3 tam faktöriyel tasarım temelinde gerçekleştirilen optimizasyonda ise her üç parametre için de normal çalışma aralığı ($x_1, x_2, x_3 = (-1) - (+1)$) seçilmiştir. Seçilen çekicilik fonksiyonları ve belirtilen çalışma aralıkları çerçevesinde Design-Expert tarafından önerilen çözümler arasında en yüksek çekicilik fonksiyonu değerine sahip olanı seçilmiş ve optimum proses parametreleri belirlenmiştir. Elde edilen optimum proses parametreleri teorik ve deneysel adsorpsiyon kapasiteleri ile birlikte Çizelge 4.14'te verilmiştir. Çizelgede her bir parametre değerine ait kodlar parantez içinde belirtilmiştir.

Çizelge 4. 14 Optimum proses parametreleri

	pH	$C_0(\mu\text{g/L})$	T (°C)	q_e , teorik ($\mu\text{g/g}$)	Çekicilik Fonksiyonu değeri
Merkezi Bileşik Tasarım	4 (-1)	8,5 (2)	25 (-2)	285,121	0,946
2^3 Tam faktöriyel Tasarım	4 (-1)	6,5 (1)	35 (-1)	233,528	0,958

Çizelge 4.14 incelendiğinde, her iki deneysel tasarım temelinde maksimum kapasiteyi veren optimum pH değeri 4 olarak bulunmuştur. Optimum başlangıç konsantrasyonu ise her iki tasarım temelinde de maksimum olduğu değerde, optimum sıcaklık ise minimum değerde elde edilmiştir.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada, şeftali çekirdeği kullanılarak üretilen aktif karbon ile As(V) giderimi kesikli sistemde incelenmiştir. Çalışmanın genel sonuçları maddeler halinde aşağıda özetlenmiştir.

1. As(V) adsorpsiyonunda şeftali çekirdeğinden su buharı aktivasyonu ile üretilen aktif karbon numunesi kullanılmıştır. Üretilen aktif karbonun yapısındaki asidik yüzey gruplarının büyük kısmını fenolik gruplar oluşturmaktadır ve aktif karbonun sıfır yük noktası pH:8,0'dır. Aktif karbonun yüzey alanı $608 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir ve toplam gözenek hacminin % 97'si mikro gözeneklerden oluşmaktadır.
2. Deneysel As(V) adsorpsiyon izotermi Tip III izoterminde uymuştur. Bu durum adsorpsiyonun çoklu tabaka ve yığın oluşumu temelinde gerçekleştiğini göstermiştir. As(V) iyonlarının aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonundan zayıf Van der Waals bağları sorumludur ve adsorbat-adsorbat etkileşimleri adsorpsiyonda etkin rol oynamaktadır.
3. As(V) adsorpsiyonuna pH etkisi pH 2-10 aralığında incelenmiş ve pH'nın artmasıyla beraber adsorpsiyon kapasitesinin önce arttığı sonra azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, pH'nın değişimiyle beraber sudaki arsenik türleri ve aktif karbon yüzeyindeki değişimlerle açıklanmıştır. En yüksek kapasite değeri pH 4'te elde edilmiştir.

4. As(V) adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık etkisi 25-65°C arasında incelenmiş ve sıcaklığın artışıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Bu durum fiziksel adsorpsiyonla açıklanmıştır.
5. As(V) adsorpsiyonunu en iyi ifade eden modelin Freundlich ve ardından D-R adsorpsiyon izoterm modeli olduğu korelasyon katsayısı, ki-kare ve yüzde hata değerleriyle gözlenmiştir. Arseniğin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modele uygunluğu $R^2=0.994$ 'lük korelasyon katsayısı değeriyle doğrulanmıştır.
6. Gibbs serbest enerjisi değişimleri negatif bulunmuş ve bu adsorpsiyonun uygunluğunu ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. 7,778 kJ/mol olarak hesaplanan entalpi değişimi adsorpsiyonun ekzotermik ve fiziksel olduğunu göstermiştir. As(V) adsorpsiyonunun ortalama serbest sorpsiyon enerjileri 3,04 ile 6,22 kJ/mol değerleri arasında bulunmuştur. Bu, aktif karbon ile As(V) giderim prosesinin fiziksel adsorpsiyon temelinde olduğunu bir başka göstergesidir.
7. Arsenik adsorpsiyonuna proses parametrelerinin etkisi merkezi bileşik tasarım metodu uygulanarak incelenmiş ve adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için pH, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonuna bağlı bir model denklem geliştirilmiştir. Türetilen modeldeki ana etkilerin katsayıları incelendiğinde (yani katsayıların mutlak değerlerinin büyüklük sıralaması göz önüne alındığında) parametre etkinlik sıralamasının; As(V) başlangıç konsantrasyonu > pH > sıcaklık şeklinde olduğu görülmüştür.
8. Merkezi bileşik tasarım ile elde edilen model denklemde pH değerinin çok düşük (pH:2) ve çok yüksek (pH:10) olduğu eksenel noktalarda hata değeri %20'nin üzerinde çıkmıştır. Dolayısıyla, geliştirilen model denklemin pH'nın uç noktalarda olduğu pH:2 ve 10 değerlerinde uygulanamaz olduğu sonucuna varılmıştır. Optimizasyon yapılırken bu değerler çıkarılmış ve böylece en yüksek As(V) adsorpsiyon kapasitesi değeri için optimum proses parametreleri pH:4, T:25°C ve C_0 : 8,5ppm As(V) konsantrasyonunda elde edilmiştir.
9. Merkezi bileşik tasarımdaki eksenel nokta deneyleri çıkarılmış ve 6 orta nokta tekrar deneyi içeren 2^3 tam faktöriyel tasarım uygulanarak yeni bir model denklem geliştirilmiştir. Geliştirilen yeni modelde maksimum hata %8 bulunmuştur.

Modeldeki ana etkilerin katsayıları incelendiğinde parametre etkinlik sıralamasının; $\text{pH} > \text{As(V)} \text{ başlangıç konsantrasyonu} > \text{sıcaklık}$ şeklinde olduğu görülmüştür.

10. 2^3 tam faktöriyel tasarımıyla elde edilen yeni modelde yapılan optimizasyonda en yüksek As(V) adsorpsiyon kapasitesi değeri için optimum proses parametreleri $\text{pH}:4$, $T:35^\circ\text{C}$ ve $C_0: 6,5\text{ppm}$ As(V) konsantrasyonunda elde edilmiştir.
11. Üç boyutlu cevap yüzey grafikleri kullanılarak As(V) adsorpsiyon kapasitesinin değişimleri pH-başlangıç konsantrasyonu, pH-sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu-sıcaklık parametrelerinin ikili değişimlerine göre incelenmiştir.

Ülkemiz 534.903 ton ile şeftali üretiminde dünya sıralamasında altıncı sıradadır [76]. Meyve suyu üretim tesislerinin önemli bir atığı olan ve çevreye atılan şeftali çekirdeklerinin aktif karbona dönüştürülerek insan sağlığını tehdit eden As(V)'in sulardan uzaklaştırılması için kullanılması mümkündür. Böylece hem çevrenin korunması hem de ülkemiz ekonomisine önemli katkılar sağlanmış olacaktır.

Bundan sonraki yapılacak çalışmalarda, aktif karbon numunesi çeşitli yöntemler ile modifiye edilerek As(V) adsorpsiyon kapasitesinin arttırılması üzerine çalışılabilir. Arsenik adsorpsiyon deneyleri sentetik çözeltiler yerine gerçek çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Böylece diğer iyonların varlığının adsorpsiyona etkisi incelenebilir. Kolon çalışmaları yapılarak As(V) adsorpsiyonunun dönüm noktası eğrileri çıkartılabilir. Dönüm noktası kapasitesi ve etkin kapasite değerleri hesaplanabilir. Aktif karbon rejenere edilerek birkaç adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü boyunca As(V) adsorpsiyon kapasitesi değişimleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Mondal, P., Balomajumder, C. ve Mohanty, B., (2007). "A Laboratory Study for The Treatment of Arsenic, Iron, and Manganese Bearing Ground Water Using Fe^{3+} Impregnated Activated Carbon: Effects of Shaking Time, pH and Temperature", *Journal of Hazardous Materials*, 144 : 420–426
- [2] Chuang, C.L., Fan, M., Xu M., Brown, R.C., Sung S., Saha, B. ve Huang, C.P., (2005). "Adsorption of Arsenic(V) by Activated Carbon Prepared from Oat Hulls", *Chemosphere*, 61 : 478–483.
- [3] Borah, D., Satokawa, S., Kato, S. ve Kojima, T., (2009). "Sorption of As(V) from Aqueous Solution Using Acid Modified Carbon Black", *Journal Of Hazardous Materials*, 162 : 1269–1277.
- [4] Chen, C.C. ve Chung, Y.C., (2006). "Arsenic Removal Using a Biopolymer Chitosan Sorbent", *Journal of Environmental Science And Health, Part A*. 41 : 645-658.
- [5] Chowdhury, R.I. ve Mulligan C.N., (2011). "Biosorption of Arsenic from Contaminated Water by Anaerobic Biomass", *Journal Of Hazardous Materials*, 190 : 486–492.
- [6] Torres-Perez, J., Gerente, C., ve Andres, Y., (2012). "Conversion of Agricultural Residues into Activated Carbons for Water Purification: Application to Arsenate Removal", *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47 : 1173–1185.
- [7] Ntim, S.A. ve Mitra, S., (2012). "Adsorption of Arsenic on Multiwall Carbon Nanotube–Zirconia Nanohybrid for Potential Drinking Water Purification", *Journal of Colloid and Interface Science*, 375 : 154–159.
- [8] Haron, J., Rahim, F.A., Abdullah, A.H., Hussein, M.Z., ve Kassim, A., (2008). "Sorption Removal of Arsenic by Cerium-Exchanged Zeolite P", *Materials Science and Engineering B*, 149 : 204–208.
- [9] Natale, F.D., Erto, A., Lancia, A., ve Musmarra, D., (2008). "Experimental and Modelling Analysis of As(V) Ions Adsorption on Granular Activated Carbon", *Water Research*, 42 : 2007 – 2016.
- [10] Mostafa, M.G., Chen, Y.H., Jean, J.S., Liu, C.C. ve Lee Y.C., (2011). "Kinetics and Mechanism of Arsenate Removal by Nanosized Iron Oxide-Coated Perlite", *Journal of Hazardous Materials*, 187 : 89–95.

- [11] Ranjan, D., Talat M. ve Hasan, S.H., (2009). "Biosorption of Arsenic from Aqueous Solution Using Agricultural Residue 'Rice Polish' ", Journal of Hazardous Materials, 166 : 1050–1059.
- [12] Namasivayam, C. ve Senthilkumar, S., (1998). "Removal of Arsenic(V) from Aqueous Solution Using Industrial Solid Waste: Adsorption Rates and Equilibrium Studies", Ind. Eng. Chem. Res., 37 : 4816-4822.
- [13] Pereira, P.A.L., Dutra, A.J.B. ve Martins, A.H., (2007). "Adsorptive Removal of Arsenic from River Waters Using Pisolite", Minerals Engineering, 20 : 52–59.
- [14] Anirudhan, T.S. ve Unnithan, M.R., (2006). "Arsenic(V) Removal from Aqueous Solutions Using an Anion Exchanger Derived from Coconut Coir Pith and Its Recovery", Chemosphere, 66 : 60–66.
- [15] Uğurlu G., (2006). Fenton Reaktifi ve Demir (II) Sülfat / Dikromat Yükseltgenleriyle Demir Kolonunda Sulardan Arsenik ve Krom Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [16] Mohan, D. ve Pittman, C.U., (2007). "Arsenic Removal from Water/Wastewater Using Adsorbents—A Critical Review", Journal of Hazardous Materials, 142 : 1–53.
- [17] Cooper, C., (2007), Arsenic (The Elements), Marshall Cavendish Co.,Malaysia
- [18] Geboloğlu, U., (2010). Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesi ile Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [19] Höl(Özdağ), A., (2005). İnorganik Arsenik Deriştirilmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- [20] Gülbaş, G., (2009). Doğal Materyallerle (Kula Volkaniti Ve Zeolit) Sulardan Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- [21] Mudhoo, A., Sharma, S.K., Garg, V.K. ve Tseng, C.H., (2011). "Arsenic: An Overview of Applications, Health, and Environmental Concerns and Removal Processes", Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 41 : 435–519.
- [22] Öztürk, R., (2009). Manisa ve Bazı İlçelerin Yeraltı ve İçme Sularında Arsenik Miktarının Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- [23] Erekici, M., (2009). Doğal Adsorbanlarla (Mısır Koçanı, Çam Kozalağı, Pirina, Kireç) Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- [24] Gizli, N. ve Demircioğlu, M., (2009). "Suda Arsenik: Kimyası ve Uzaklaştırılması", TMMOB İzmir Kent Sempozyumu, 08-10.01.2009, İzmir.
- [25] Sharma, V.K. ve Sohn, M., (2009). "Aquatic Arsenic: Toxicity, Speciation, Transformations, and Remediation", Environment International 35 : 743–759.
- [26] İkizoğlu, E., (2008). "Sularda Arsenik", Kimya Mühendisliği Dergisi, 170 : 28-30.
- [27] Can, B.Z., (2010). Sulu Çözeltilerden Arsenik ve Bor'un Birlikte ve Seçimli Olarak Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Giderimi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

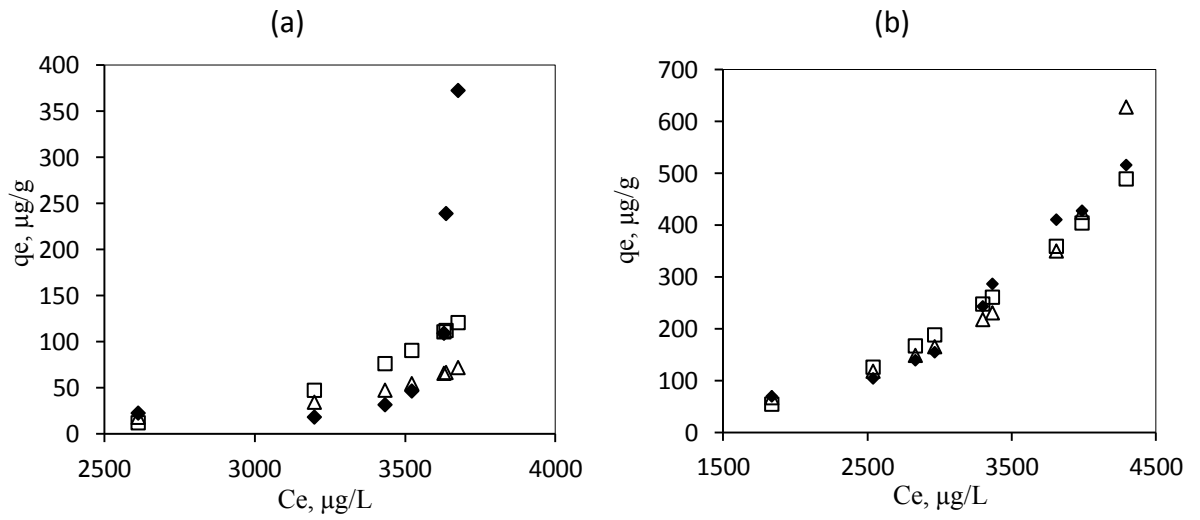
- [28] Bilici Başkan, M. ve Pala, A., (2009). "İçme Sularında Arsenik Kirliliği: Ülkemiz Açısından Bir Değerlendirme", Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 15(1) : 69-79.
- [29] Öztürk, M., (2008)." İçme Suyunda Arsenik Miktarı ve Sağlık Üzerine Etkisi, <http://www.mozturk.Net/Upload//arsenik.Pdf>, 24 Mayıs 2012.
- [30] Gövercin, İ., (2010). İzmir İlinde Sütlerde Bazı Ağır Metal (Kurşun, Kadmiyum, Arsenik, Cıva, Bakır, Çinko) Düzeylerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [31] Atakuru, İ., (2009). "Emet ve Hisarcık Bölgesi Sularında Arsenik ve Bor Tayini", Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [32] Çakıroğlu, M.E., (2009). "Demir Oksitler ile İçme Sularından Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [33] Deschamps, E.,(2011). "Technology options for arsenic removal and immobilization",Arsenic: Natural and Anthropogenic, Editörler Matschullat, J. Deschamps, E.,CRC-Press, Newyork
- [34] Alpaslan, M. N., Dölgen, D., Boyacıoğlu, H. ve Sarptaş, H. (2010). "İçme Suyundan Kimyasal Yöntemlerle Arsenik Giderimi", İTÜ Dergisi Su Kirlenmesi Kontrolü, 20(1) : 15-25.
- [35] Genç Fuhrman, H., (2004). Arsenic Removal from Water Using Seawater-Neutralised Red Mud (Bauxsol), Doktora Tezi, Environment & Resources Technical University Of Denmark, Denmark.
- [36] Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Koay F.L. G. ve Azni I., (2007). "Arsenic Toxicity, Health Hazards and Removal Techniques from Water: An Overview", Desalination, 217 : 139–166.
- [37] Topal, F., (2009). İçme Sularından Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [38] Eroğlu, V., (2008). Su Tasviyesi, Çevre ve Orman Bakanlığı Yayınları, 5.Baskı, Ankara.
- [39] Höll, W.H. ve Deschamps, E.,(2011). "Arsenic removal from water",Arsenic: Natural and Anthropogenic, Editörler: Matschullat, J. ve Deschamps, E.,CRC-Press, Newyork
- [40] Sarıkaya, Y.,(2006). Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Genişletilmiş 7.Baskı, Ankara.
- [41] McCabe, S.H., Smith, J.C. ve Harriott, P., (1988), Unit Operations of Chemical , Mc Graw-Hill, Singapore.
- [42] Orbak, İ., (2009). Aktif Karbon ile Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [43] Duranoğlu Gülbayır, D., (2008). Şeftali Çekirdeği ve Polimer Esaslı Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [44] Karacanlı, S., (2011). Haşhaş Sapı ile Bazı Ağır Metallerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [45] Arslan, H., (2009). Yerfıstığı Kabuğunun Lindan ve Metabolitlerinin Sulu Çözeltilerden Giderilmesinde Kullanımının Araştırılması, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.

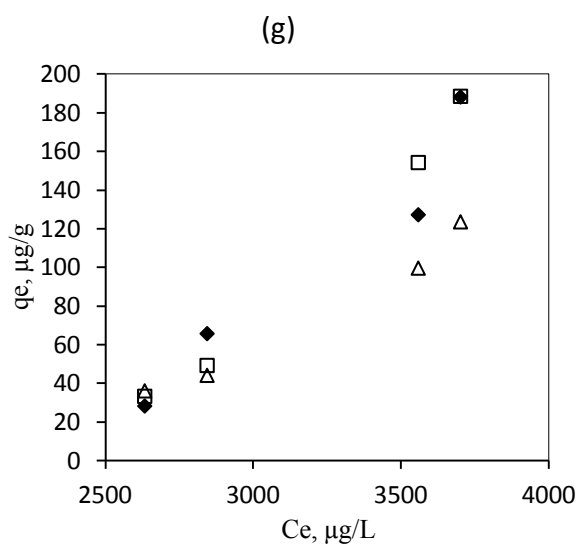
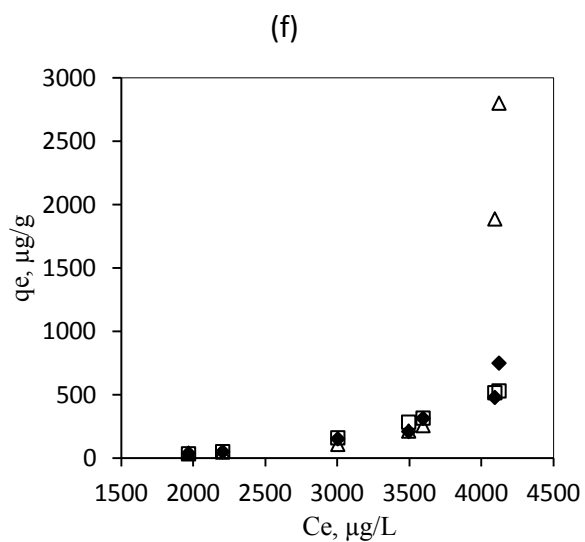
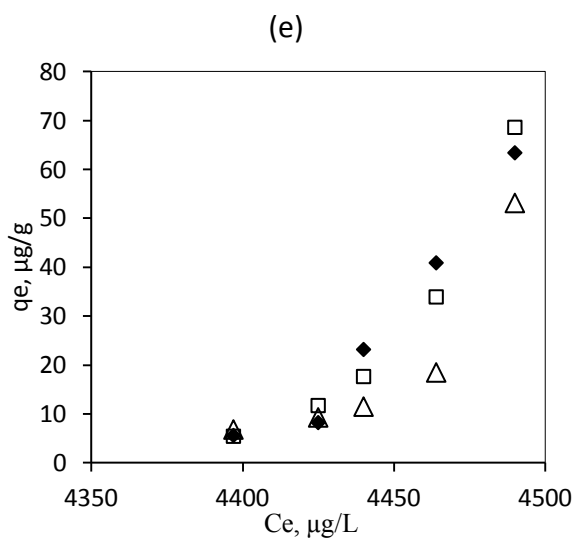
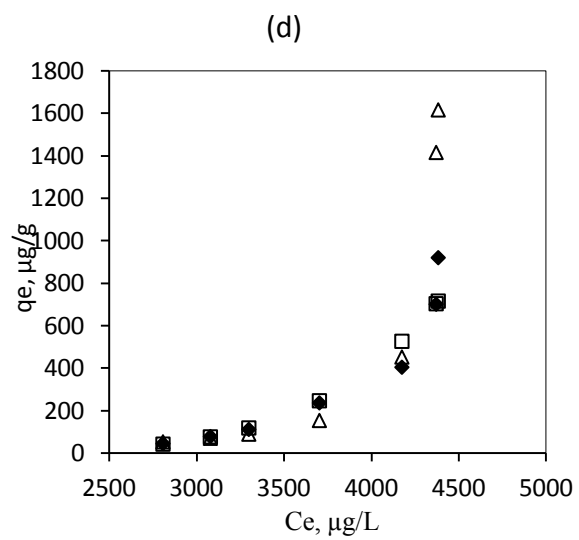
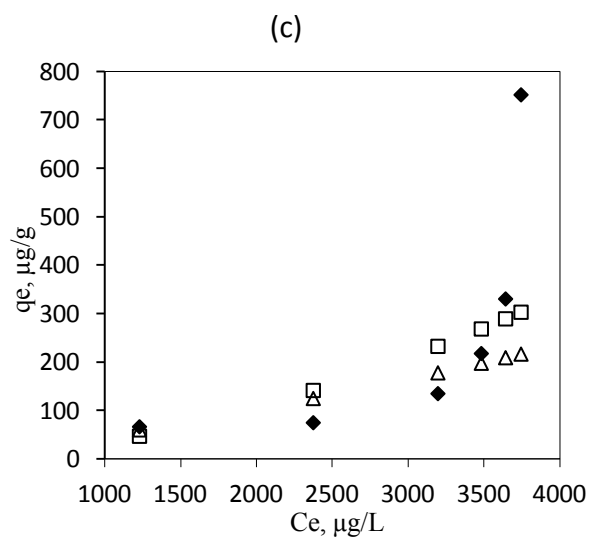
- [46] Karakuş, S., (2011). Farklı Boyar Maddelerin Özel Hazırlanmış Adsorbanlar Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiğinin ve Termodinamiğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [47] İbiş, R.Y., (2010). Termik Santral Uçucu Külünün Atıksulardan Arsenik Uzaklaştırmada Etkinliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [48] Inglezakis, V.J ve Pouloupoulas, S.G.,(2006). Adsorption, Ion Exchange and Catalysis,: Design of Operations and Environmental Applications,Elsevier, Amsterdam.
- [49] IUPAC, (1985). "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to The Determination of Surface Area and Porosity", Pure & Applied Chemistry, 57(4) : 603-619.
- [50] Gurumayum Sharma, S.D., Moreton, D. ve Vincent, B., (2003). "Adsorption Isotherm and Atomic Force Microscopy Studies of the Interactions Between Polymers and Surfactants on Steel Surfaces in Hydrocarbon Media", Journal of Colloid and Interface Science, 263 : 343–349.
- [51] Do, D.D., (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Imperial College, Singapore.
- [52] Tarım, E., (2011). Kitosan ile Sulu Çözeltilerden Krom Uzaklaştırması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [53] Aksu, Z. ve Balibek, E., (2007). "Chromium(VI) Biosorption by Dried Rhizopus Arrhizus: Effect of Salt (NaCl) Concentration on Equilibrium and Kinetic Parameters", Journal of Hazardous Materials, 145 : 210-220.
- [54] Küçükgül, E.Y., (2004). "Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi", Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(3) : 41-56.
- [55] Kalpaklı, Y. ve Beker, Ü., (2002). "Aktif Karbon ve Kullanım Alanları", Kimya Teknolojileri, 14 : 70-74.
- [56] Tongur(Yıldız), S., (2010). Konya ve Çevresi Linyitlerinin Aktifleştirilmesi ve Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [57] Dermanlı, Y.,(2006). Gıda Fabrikasyon Atıklarından Aktif Karbon Üretimi Ve Soya Yağını Ağartma Performansının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [58] Açıkgöz, V., (2012). LPG Depolama Tanklarında Yangın ve Patlama Durumlarının Modellenmesi,Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul.
- [59] Gokçe, B. ve Taşgetiren, S., (2009). "Kalite İçin Deney Tasarımı", Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 6,(1) : 71-83
- [60] Açıkalın, K., (2010). Çeşitli Biyokütle Atık Maddelerinin Pirolyzi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İstanbul.
- [61] Yongxi, M. A. ve Hong, Z., (2006). "Analysis of Heat Transfer Performance of Oscillating Heat Pipes Based on a Central Composite Design", Chinese J. Chem. Eng., 14(2):223-228.
- [62] Zhang, X., Wang, R., Yang, X. ve Yu, J., (2007). "Central Composite Experimental Design Applied to the Catalytic Aromatization of Isophorone to 3,5-Xylenol", Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 89:45-50.

- [63] Angelopoulos, P., Evangelaras, H. ve Koukouvinos, C., (2009). "Small, Balanced, Efficient and Near Rotatable Central Composite Designs", Journal of Statistical Planning and Inference, 139:2010-2013.
- [64] Cojocaru C., Zakrzewska-Trznadel G. ve Jaworska A., (2009). "Removal of Cobalt Ions from Aqueous Solutions by Polymer Assisted Ultrafiltration Using Experimental Design Approach. Part 1: Optimization of Complexation Conditions", Journal of Hazardous Materials, 169:599–609.
- [65] Can, M., (2007). İstatistiksel Süreç Kontrolünde Deney Tasarımlı Süreç Optimizasyonu, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [66] Karakoç, Ö., (2006). Deneylerin Faktöriyel Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [67] Özdemir E., Duranoğlu D., Beker Ü. ve Avcı A.Ö., (2011). "Process Optimization for Cr(VI) Adsorption onto Activated Carbons by Experimental Design", Chemical Engineering Journal, 172 : 207-218.
- [68] Duranoğlu, D., Trochimczukb, A.W. ve Beker, Ü.,(2010). "A Comparison Study of Peach Stone and Acrylonitrile-Divinylbenzene Copolymer Based Activated Carbons as Chromium(VI) Sorbents", Chemical Engineering Journal, 165 : 56–63.
- [69] Zhao, N., Wei, N., Li, J., Qiao, Z., Cui, J. ve He, F., (2005). "Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons For Adsorption Rate of Cr (VI)", Chemical Engineering Journal, 115:133-138.
- [70] Budinova, T., Savova, D., Tsyntsarski, B., Ania, C.O., Cabal, B., Parra, J.B. ve Petrov, N. (2009). "Biomass waste-derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions from aqueous solutions" Applied Surface Science, 255 : 4650–4657.
- [71] Pattanayak, J., Mondal, K., Mathew, S., ve. Lalvani S.B.,(2000). "A parametric evaluation of the removal of As(V) and As(III) by carbon-based adsorbents", Carbon 38 : 589–596.
- [72] Chen, W., Parette, R., Zou,J., Cannon, F.S. ve Dempsey, B.A. (2007). "Arsenic Removal by Iron-Modified Activated Carbon", Water Research, 41: 1851 – 1858.
- [73] Baig, J.A., Kazi, T.G., Shah, A.Q., Kandhro, G.A., Afridi, H.I., Khan, S. ve Kolachi N.F.(2010). "Biosorption Studies on Powder of Stem of Acacia Nilotica: Removal of Arsenic from Surface Water", Journal of Hazardous Materials 178 : 941–948.
- [74] Pokhrel, D. ve Viraraghavan T.(2008). "Arsenic Removal from an Aqueous Solution by Modified A.niger Biomass: Batch Kinetic and Isotherm Studies", Journal of Hazardous Materials 150 : 818–825.
- [75] Liu, Z., Zhang, F.S.ve Sasai, R.(2010). "Arsenate Removal from Water Using Fe₃O₄-Loaded Activated Carbon Prepared from Waste Biomass", Chemical Engineering Journal 160 : 57–62
- [76] Food and Agriculture Organization of The United Nations, www.fao.org, 20 Mart 2012

Deneysel, Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon İzotermi (C₀:4,5ppm As(V))

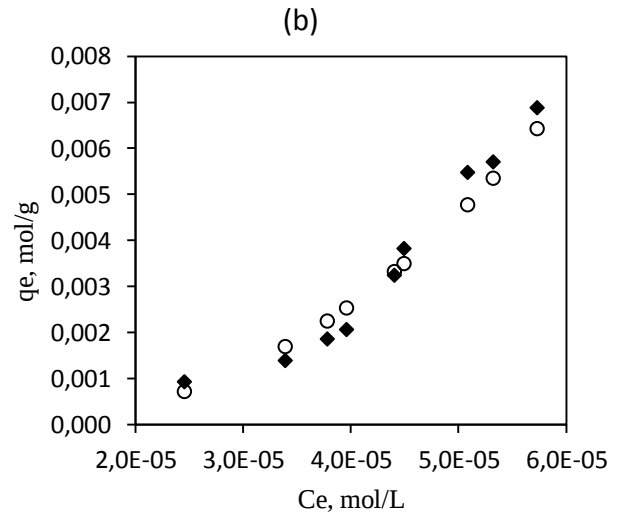
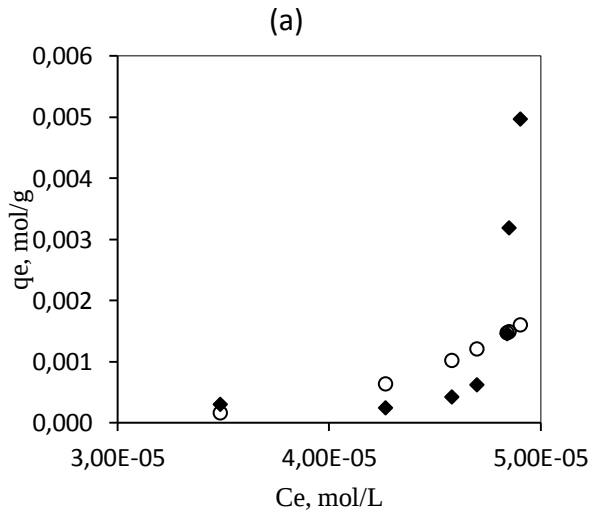
(a) pH 2, 25 °C (b) pH 4, 25 °C (c) pH 6, 25 °C (d) pH 8, 25 °C (e) pH 10, 25 °C (f) pH 4, 45 °C (g) pH 4, 65 °C (◆:Deneysel, Δ:Langmuir modeli, □:Freundlich modeli)

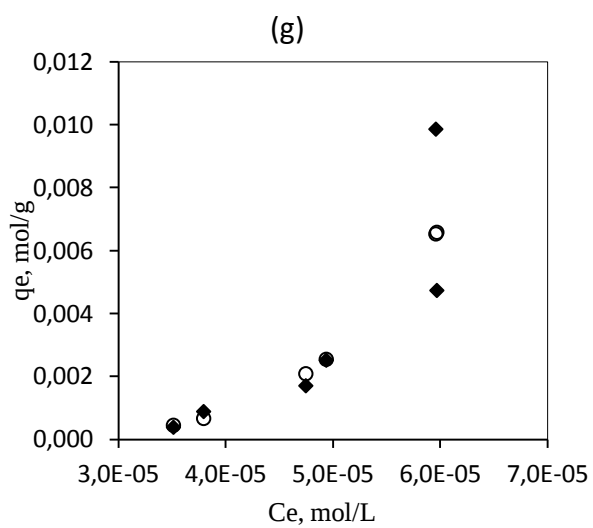
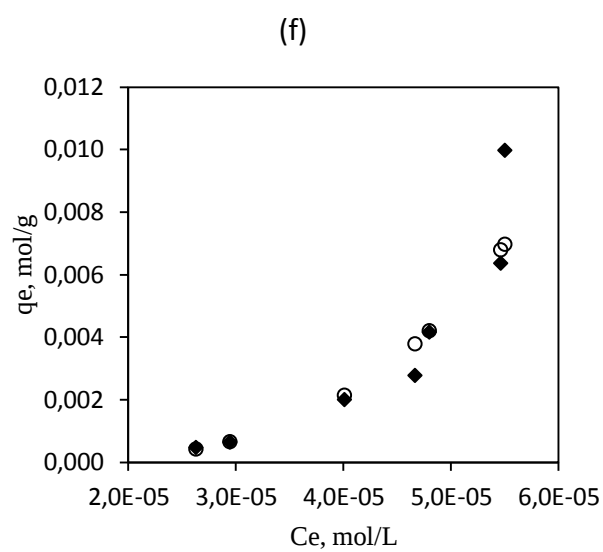
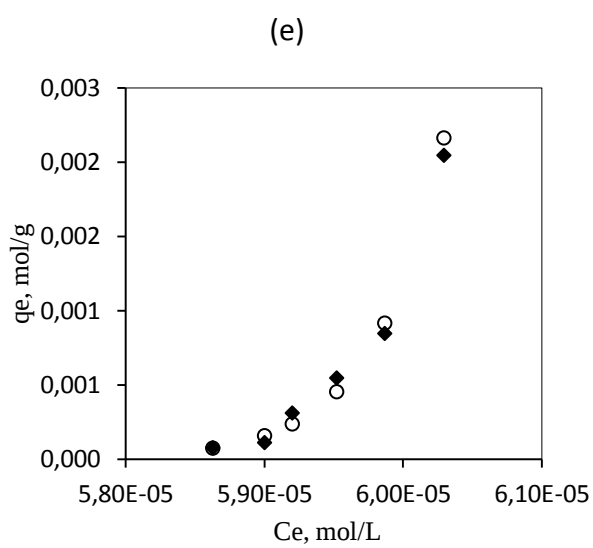
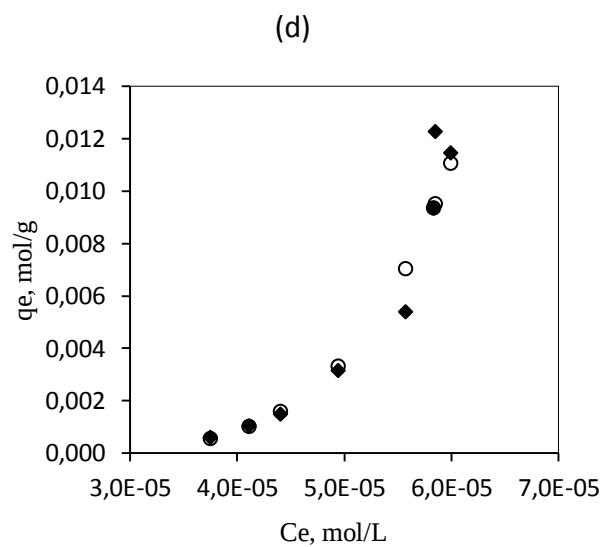
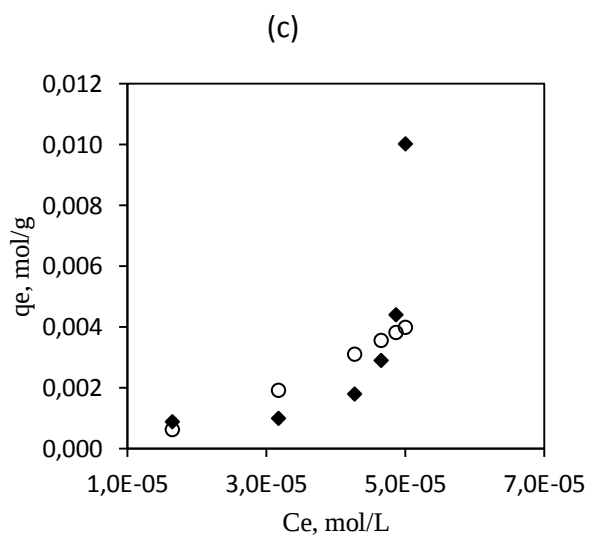




Deneysel ve D-R Adsorpsiyon İzotermi (C₀:4,5ppm As(V))

(a) pH 2, 25 °C (b) pH 4, 25 °C (c) pH 6, 25 °C (d) pH 8, 25 °C (e) pH 10, 25 °C (f) pH 4, 45 °C (g) pH 4, 65 °C (◆:Deneysel, ○: D-R Modeli)





ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Canan BAKKAL
Doğum Tarihi ve Yeri :10.02.1988 Keşan
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :cananbakkal@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Hitit Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Adile Mermerci Anadolu Lisesi	2006

YAYINLARI

Bildiri

1. "Tekstil ve Metal Sanayi Arıtma Çamurlarının Susuzlaştırma İşlemlerinin İncelenmesi" 2010-Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi
2. "Metal ve Tekstil Arıtma Çamurlarının Çeşitli Kimyasallar Kullanılarak Susuzlaştırma İşlemlerinin İncelenmesi ve Optimum Kimyasal Miktarının Belirlenmesi " 2010-Fatih Üniversitesi Çevre Sorunları Kongresi

Proje

1. YTÜ BAP Koordinatörlüğü 2010.07.01 GEP01 No'lu Proje