



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PEKTİN-NANOKOMPOZİT İLE İÇME
SULARINDAN ARSENİK GİDERİMİ**

BERKİN ÜSTÜNYILDIZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2017

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PEKTİN-NANOKOMPOZİT İLE İÇME
SULARINDAN ARSENİK GİDERİMİ

BERKİN ÜSTÜNYILDIZ

Bu tez,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2017

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Berkin ÜSTÜNYILDIZ tarafından hazırlanan “PEKTİN-NANOKOMPOZİT İLE İÇME SULARINDAN ARSENİK GİDERİMİ” adlı bu tez, jürimiz tarafından 22/05/2017 tarihinde oy birliği ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yağmur UYSAL (DANIŞMAN)

Çevre Mühendisliği

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Doç. Dr. Kevser CIRIK (ÜYE)

Çevre Mühendisliği

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Fuat BUDAK (ÜYE)

Çevre Mühendisliği

Çukurova Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mustafa ŞEKKELİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Berkin ÜSTÜNYILDIZ



Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.
Proje No:2016/5-10 YLS

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

PEKTİN-NANOKOMPOZİT İLE İÇME SULARINDAN ARSENİK GİDERİMİ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

BERKİN ÜSTÜNYILDIZ

ÖZET

Arsenik (As), arsenik içerikli minerallerin çözünmeleri ve antropojenik faaliyetler sonucu doğal sulara karışan bir su kirleticisidir. Arseniğin canlı yaşamında eser miktarda gerekli bir element olduğu düşünülmektedir; ancak arsenik bileşiklerinin çoğunun toksik olduğu bilinmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1993 yılında tavsiye edilen arsenik konsantrasyonunu 10 µg/L 'ye düşürmüştür. Ülkemizde içme ve kullanma sularında arsenik için izin verilen sınır değeri 2005 yılının Şubat ayından itibaren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik gereği 10 µg/L'ye indirilmiştir. Bu yönetmelik ile birlikte başta Ege, Akdeniz, İç Anadolu ve Doğu Anadolu olmak üzere birçok bölgemizde içme sularında arsenik sorunu ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmada pektin kaplanmış demir oksit nanokompozit (Pektin-Fe₃O₄) adsorbent madde olarak sentezlenmiş ve As(V) adsorpsiyonundaki etkinliği araştırılmıştır. Pektin-Fe₃O₄ karakterizasyonu için FTIR, SEM ve BET analizleri yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde pH, temas süresi, adsorbent dozu ve As(V) başlangıç konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyonun hangi mekanizmaya uyumlu olduğunu belirlemek için Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiş ve izoterm katsayıları hesaplanmıştır. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik mekanizmaları incelenmiş ve As(V)'in Pektin-Fe₃O₄ ile adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci mertebe kinetiğine uyduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda Pektin-Fe₃O₄ ile etkili bir As(V) giderimi yapıldığı ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler : Arsenik, adsorpsiyon, nanokompozit, pektin

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Mayıs / 2017

Danışman: Doç. Dr. Yağmur UYSAL

Sayfa sayısı: 79

**ARSENIC REMOVAL BY PECTIN NANOCOMPOSITE FROM DRINKING
WATER
(M.Sc. THESIS)**

BERKİN ÜSTÜNYILDIZ

ABSTRACT

Arsenic is a contaminant that can pollute natural waters either by dissolution of arsenic-containing minerals or as a result of anthropogenic activities. It is a trace element necessary for life, however most of arsenic species are also very toxic. World Health Organization decreased the maximum allowable arsenic concentrations in drinking water to 10 µg/L in 1993. In our country, this allowable limit for arsenic is decreased to 10 µg/L in 2005 by the Water Supplies for Human Consumption Regulation. After this regulation came in effect, there has been issues regarding arsenic concentration in waters in Aegean, Mediterranean, Mid-Anatolia and East Anatolia Regions.

In this study, pectin coated iron oxide nano-composite was synthesized as an adsorbent and its effectiveness for As(V) adsorption was investigated. FTIR, SEM and BET analyses was made to characterize pectin- Fe₃O₄ nano-composite. During the adsorption experiments; pH, contact time, adsorbent dose and initial As(V) concentrations were studied. In order to determine the adsorption mechanism, experimental data was fitted both to Langmuir and Freundlich isotherms and their coefficients were calculated. Pseudo first order and pseudo second order kinetic mechanisms were used, and it was determined that As(V) Pectin-Fe₃O₄ process fits well to second order kinetics mechanism. As a summary, it is determined that Pectin-Fe₃O₄ is an efficient adsorbent for As(V).

Key words: Arsenic, adsorption, nanocomposites, pectin

University of Kahramanmaraş Sütçü İmam
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering , May / 2017

Supervisor: Doç. Dr. Yağmur UYSAL

Page Numbers: 79

TEŞEKKÜR

Bu tez alıőması sűresince engin bilgi ve tecrűbelerinden faydalandıđım ve alıőmamın her aőamasında sađladıđı bilimsel katkılardan dolayı Doç. Dr. Yađmur UYSAL'a, her fırsatta bilgi ve birikimlerinden yararlandıđım tűm bűlűm hocalarıma, tűm çalıőmalarım sűresince deđerli gűrűő ve fikirlerini benimle paylaőan Prof. Dr. A. Azra BİLGİN PEHLİVANOĐLU'na ve bana her konuda destek olan araőtırma gűrevlisi arkadaőlarıma teőekkűr ederim.

Son olarak, bu gűnlere gelmemde her tűrlű maddi ve manevi desteklerini gűrdűđűm aileme ve arkadaőlarıma sonsuz teőekkűrlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ	9
1.1. Arsenik	11
1.1.1. Arsenik Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	12
1.1.2. Organik ve İnorganik Arsenik Türleri.....	13
1.1.3. Arsenik Kaynakları	14
1.1.4. Arseniğin Sudaki Kimyası	15
1.1.5. Arseniğin Toksikitesi ve İnsan Sağlığına Etkisi	18
1.1.6. İçme Suyunda Arsenik İçin İzin Verilen Değerler.....	19
1.1.7. Dünyada ve Türkiye’de Sulardaki Arsenik Kirliliği	20
1.1.8. Arsenik Giderim Yöntemleri.....	23
1.1.8.1. Oksidasyon	23
1.1.8.2. Kireçle Yumuşatma.....	24
1.1.8.3. Koagülasyon / Flokülasyon	25
1.1.8.4. Membran Prosesleri.....	26
1.1.8.5. İyon Değiştirme ve Adsorpsiyon.....	27
1.2. Adsorpsiyon	29
1.2.1. Adsorpsiyon Mekanizması	29
1.2.2. Adsorpsiyon Türleri	30
1.2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	30
1.2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon	31
1.2.2.3. İyonik Adsorpsiyon	31
1.2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	31
1.2.3.1. Sıcaklık.....	31
1.2.3.2. pH.....	32
1.2.3.3. Adsorbentin Özellikleri	32
1.2.3.4. Başlangıç Adsorbat Dozu.....	32
1.2.3.5. Adsorbatın Yapısı.....	32
1.2.3.6. Çözünmüş Maddelerin Varlığı	33
1.2.3.7. Temas Süresi	33
1.2.4. Adsorpsiyon İzotermleri.....	33

1.2.4.1.	Langmuir İzoterminin	33
1.2.4.2.	Freundlich İzoterminin	35
1.2.4.3.	Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izoterminin	35
1.2.5.	Adsorpsiyon Kinetiği	36
1.2.5.1.	Pseudo - Birinci Derece Kinetik Denklemi	36
1.2.5.2.	Pseudo - İkinci Derece Kinetik Denklemi	37
1.2.5.3.	Partikül İçi Difüzyon Modeli	37
1.2.6.	Adsorpsiyon Termodinamiği	38
1.2.7.	Adsorbent Çeşitleri	38
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	40
3.	MATERYAL ve METOD	53
3.1.	Materyal	53
3.1.1.	Kullanılan Kimyasallar	53
3.1.2.	Araç ve Gereçler	53
3.2.	Metod	53
3.2.1.	Adsorbentin Hazırlanması	53
3.2.2.	Adsorbentin Karakterizasyonu	54
3.2.3.	Kesikli (Batch) Adsorpsiyon Deneyleri	54
3.2.4.	Adsorpsiyon Kinetiği	55
3.2.5.	Adsorpsiyon İzoterminin	55
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	56
4.1.	Adsorbentin Karakterizasyonu	56
4.1.1.	FTIR Yapı Analizi	56
4.1.2.	SEM Yüzey Analizi	57
4.1.3.	BET Analizi	59
4.2.	As (V) Adsorpsiyon Deneyleri	59
4.2.1.	pH'in Etkisi	59
4.2.2.	Adsorbent Dozunun Etkisi	60
4.3.	Adsorpsiyon İzotermi	61
4.4.	Adsorpsiyon Kinetiği	64
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
	KAYNAKLAR	69
	ÖZGEÇMİŞ	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Arseniğin hidrolitik çevrimi.....	15
Şekil 1.2.	Arsenit türlerinin pH'ya bağlı değişimi.....	16
Şekil 1.3.	Arsenat türlerinin pH'ya bağlı değişimi	17
Şekil 1.4.	Arsenik türlerinin Eh-pH diyagramı.....	18
Şekil 1.5.	Dünya arsenik kirliliğinin yaşandığı bölgeler ve maruz kalan insan nüfusu....	21
Şekil 1.6.	Koagülasyon/filtrasyon arsenik uzaklaştırma blok akış diyagramı	26
Şekil 1.7.	Membran prosesi akım şeması.....	27
Şekil 1.8.	İyon değiştirme prosesi akış diyagramı	27
Şekil 1.9.	Aktif alümina ile arsenik adsorpsiyonu akış diyagramı	28
Şekil 1.10.	Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik açıklaması.....	29
Şekil 1.11.	Katı-sıvı adsorpsiyon olayı.....	30
Şekil 1.12.	Adsorbentler sınıflandırılması.....	39
Şekil 1.13.	Mineral kökenli adsorbentler	39
Şekil 4.1.	Pektin – Fe ₃ O ₄ partiküllerinin FTIR spektrumu	56
Şekil 4.2.	Saf Fe ₃ O ₄ partiküllerinin FTIR spektrumu	57
Şekil 4.3.	Pektin- Fe ₃ O ₄ partiküllerinin SEM görüntüleri.....	58
Şekil 4.4.	As(V) giderimine pH'ın etkisi	60
Şekil 4.5.	Adsorbent dozunun As(V) giderimine etkisi	61
Şekil 4.6.	DeneySEL adsorpsiyon kapasitesi	62
Şekil 4.7.	Freundlich izoterm grafiği	63
Şekil 4.8.	Langmuir izoterm grafiği.....	63
Şekil 4.9.	Pseudo birinci derece kinetik grafiği	65
Şekil 4.10.	Pseudo ikinci derece kinetik grafiği	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Arseniğin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	12
Çizelge 1.2. Bazı önemli organik ve inorganik arsenik bileşikleri	13
Çizelge 1.3. Arsenik için çeşitli kuruluşlar tarafından belirlenen standartlar	20
Çizelge 1.4. Türkiye’deki 81 ilin arsenik konsantrasyonu.....	22
Çizelge 1.5. Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun farkları	31
Çizelge 2.1. Nano adsorbentlerle yapılan arsenik giderim çalışmaları	43
Çizelge 4.1. İzoterm katsayıları	64
Çizelge 4.2. Birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri.....	66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BET	: Brunauer, Emmet ve Teller
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TS	: Türk Standartları
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
USEPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü



1. GİRİŞ

Arsenik yeryüzünde geniş dağılımı olan, doğal olarak bulunan bir elementtir. Doğada serbest halde az miktarda olsa da arseniği, arsenit ve arsenat filizleri şeklinde içeren mineraller daha yaygındır (Bissen ve ark. 2003). Arsenik bilindiği gibi, arsenik içerikli minerallerin çözünmeleri ve antropojenik faaliyetler sonucu doğal sulara karışan bir su kirleticisidir (Edwards ve ark. 1998). Antropojenik olarak metal sanayi, cam ve seramik endüstrisi, lastik üretimi, boya sanayi (matbaa mürekkebi, tekstil boyaları), petrol rafinasyonu, organik ve inorganik kimya sektörleri gibi arsenik içeren atıkların çıktığı ve yeterince kontrol edilmediği endüstriler arsenik kirliliğine neden olabilirler (Bissen ve ark. 2003; Fujimoto, 2001; Viraraghavan, 1999). Bakır, nikel, kurşun ve çinko maden cevherlerinin ergitme işlemleri arseniğin en önemli insan merkezli kaynaklarıdır. Ayrıca, bazı deterjanların yapısından da arseniğin özellikle sulara karışması söz konusudur (Banerjee ve ark. 1999). Arsenik tarım sektöründe böcek ve tarım ilacı olarak, ek besin ve gübre üretiminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle pamuk üretiminde zararlı ot ve böcek üremesini kontrol altına almak için kalsiyum arsenat formunda kullanılmaktadır. Yarı iletken malzemeler için elektronik sanayide metalik arsenik formunda sarf edilmektedir. Cam endüstrisinde arsenik trioksit, renk giderme ve rafine ajanı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca orman endüstrisinde kereste koruyucusu olarak kromatlı bakır arsenat, amonyaklı bakır asetat gibi formlarda kullanılmaktadır (Mortazavi, 1995). Özellikle tarımsal aktivitelerden arseniğin yüzeysel ve yeraltı sularına karışması çok muhtemeldir.

Mobilitesi yüksek olan arseniğin, yeraltı ve yüzey sularında yüksek oranda bulunması su, hava ve toprak arasındaki transfer kolaylığı düşünüldüğünde tehlikelidir (Viraraghavan, 1999). Doğada bulunması, dağılımı, taşınımı, formu, pH durumu, oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları, diğer iyonik türlerinin dağılımı; sudaki kimyası ve mikrobiyal faaliyetleri gibi çeşitli jeokimyasal faktörler arasındaki etkileşimlere bağlıdır (Petrusevski ve ark. 2007; Shih, 2005). Arseniğin canlı yaşamında eser miktarda gerekli bir element olduğu düşünülmektedir; ancak arsenik bileşiklerinin çoğunun toksik olduğu bilinmektedir (Bissen ve ark. 2003). Arseniğin zehirliliği kimyasal formuna bağlıdır (Fujimoto, 2001). Arsenik, organik ve inorganik bileşikler halinde bulunabilmektedir. İnorganik arsenik bileşikleri ve değerlikleri, redoks koşullarına ve suyun pH'na bağlı

değişmekte ve genel olarak, arsenat (As^{5+}) formunda yüzeysel sularında, arsenit (As^{3+}) olarak yeraltı sularında görülmektedir (Petruşevski ve ark. 2007).

Toksisite etkisi bir kerede yüksek dozda arsenik alımını takiben kısa sürede “akut” toksisite şeklinde ortaya çıkabileceği gibi, küçük dozlarda çok uzun süreli alınarak, etkilerinin uzun süreler sonunda ortaya çıktığı “kronik” toksisite şeklinde görülür. Su kullanımı suretiyle akut toksik etkiye maruz kalma çok sık rastlanan durum değildir. Buna karşın, uzun süreler düşük dozlarda alım daha fazla görülmektedir. Kronik etki gösteren bu durum arsenikli suların uzun süre içilmesi ile ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte, arsenikli suların içilmesi ile hastalık belirtilerinin ne sürede ortaya çıktığına ilişkin tam bir belirleme yoktur, ancak bazı tahminler vardır (Petruşevski ve ark. 2007). Tayvan, Şili, Arjantin, Meksika, Çin, Hindistan ve Bangladeş’te içme sularında bulunan arsenikten kaynaklı zehirlenme vakaları rapor edilmiştir. Ayrıca Tayvan’da yüksek konsantrasyonda arsenik tüketimine maruz kalınması sonucunda siyah ayak hastalığı vakaları gözlenmiştir (Jekel ve ark. 2006)

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1984 yılında içme sularında maksimum izin verilen arsenik konsantrasyonunu 50 $\mu\text{g/L}$ olarak kabul etmesine rağmen, arseniğin kanserojen ve uzun süreli sağlık etkileri üzerine çalışmalar devam etmiş ve 50 $\mu\text{g/L}$ olan maksimum kirlenme seviyesinin (MCL) yeniden değerlendirilmesini teşvik etmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1993 yılında tavsiye edilen arsenik konsantrasyonunu 10 $\mu\text{g/L}$ ’ye düşürmüş, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü (USEPA) ise 2002 yılında yeni maksimum kirlenme seviyesini (MCL) 10 $\mu\text{g/L}$ olarak bildirmiştir.

Ülkemizde içme ve kullanma sularında arsenik için izin verilen sınır değer 2005 yılının Şubat ayına kadar 50 $\mu\text{g/L}$ idi. Bu tarihten itibaren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik gereği izin verilen sınır değer 10 $\mu\text{g/L}$ ’ye indirilmiş ve 3 yıllık bir geçiş süresi öngörülmüştür. Buna göre Şubat 2008’den itibaren ülkemizde izin verilen sınır değer 10 $\mu\text{g/L}$ olarak uygulanmakta ve bu değer içme ve kullanma sularının standardı olarak kabul edilmektedir. Türkiye’de sularında bulunan arseniğin maksimum kirletici seviyesinin 50 $\mu\text{g/L}$ ’den 10 $\mu\text{g/L}$ ’ye düşürüldüğü 2005 yılında oluşturulan TS 266 İnsani Tüketim Amaçlı Sular standardının 2008 yılı başında uygulanması zorunlu hale gelmesi ile birlikte başta Ege, Doğu Anadolu olmak üzere birçok bölgemizde arsenik sorunu ortaya çıkmıştır. Bu nedenle sularında arsenik bulunan bölgelerimizde kuyuların kapatılması, arıtma sistemlerinin geliştirilmesi gibi çalışmalar başlatılmıştır.

İnsan sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle içme suyu standartlarının üzerinde arsenik içeren su kaynaklarının kullanılabilmesi için içerdiği arsenik derişiminin standart değerlerin altına düşürülmesi şarttır. Bu amaçla, arseniğin sulardan uzaklaştırılmasında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ancak, mevcut yöntemler ya arsenik konsantrasyonunu istenilen limit değerinin altına indirebilmek için yetersiz ya da yüksek maliyetlidir. Arsenik giderim yöntemleri arasında adsorpsiyon son yıllarda önem kazanan bir konudur. Adsorpsiyon işlemlerinde hem maliyeti düşürmek hem de sürdürülebilir çevresel faaliyetlere katkıda bulunmak amaçıyla doğal adsorbentlerin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Pektin turunçgillerin ve çeşitli meyvelerin kabuklarından ekstrakte edilebilen doğal bir madde olup, evre açısından oldukça zararsızdır. Ancak sudan zor ayrılması en büyük dezavantajdır. Nano boyutlu demir oksitler, büyük yüzey alanı ve küçük boyutlarıyla sulardan arsenik uzaklaştırmak için ideal bir adsorbenttir. (Cong, 2004). Manyetit siyah, ferromanyetik demir oksittir. 2 veya 3 değerlikli demir içerdiği için diğer demir oksitlerin çoğundan farklıdır. Manyetit doğal çevrede mineral olarak bulunur. Ayrıca kimyasal proseslerle de oluşabilir. Birim hücre O^{-2} anyonu, Fe^{+3} ve Fe^{+2} kationundan oluşur. Manyetitin kimyasal formülü Fe_3O_4 'dr. Nanoboyutlu demir oksitler yüksek yüzey alanı ve manyetik özelliğinden dolayı sulardan arsenik uzaklaştırmak için etkili bir adsorbenttir. Manyetik zellik su muamelelerinde katı/sıvı ayırımına yardımcı olur. Pektinin demir oksit manyetit nanopatiklleri ile hibrit adsorbent olarak üretilmesi, adsorpsiyon prosesinin daha verimli olmasını sağlar ve adsorbentin sudan mıknaıtis yardımıyla kolaylıkla ayrılmasına olanak sağlar. Bu çalışmada, pektin ile kaplanmış demir oksit manyetit nanokompozit adsorbent madde olarak sentezlenmiş ve As(V) giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

1.1. Arsenik

Gri ve sarı kristaller halinde iki ayrı biçimde bulunan ve bileşikleri 4.y.y. dan beri bilinen arsenik, element olarak ancak 17.y.y.'da tanımlanabilmistir. Serbest element halde arseniği ilk kez tanımlayan Johann Schroeder, 1649'da oksidini tas kömürü ile ısıtarak arsenik elde etmiştir. Beyaz arseniği ise ilk olarak 1733'de arseniğin kimyasını araştıran Brand tanımlamıştır. Arseniğin hidrojenle yaptığı bileşikler ise ilk kez 1755 yılında Scheele tarafından tanımlanmıştır. Davy hidrojen sülfür bileşiklerinden katı arseniti elde etmiştir.. İşveli kimyacı Scheele tarafından keşfedilen arsin gazı (AsH_3), bu gazın öldürücü etkisi henüz bilinmediği için Alman kimyacı Gehlen tarafından solunup ölümüne sebep olmuştur. (Nriagu, 1994).

1.1.1. Arsenik Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kimyasal olarak arsenik, periyodik cetvelde 5A grubunda fosfor ve antimon arasında yer almakta olup, atom numarası 33 ve atom ağırlığı 74.92, kokusuz ve tatsız özellikte bir yarı metaldir. Her ne kadar yarı metal olarak tanımlansa da metalik ve metalik olmayan özelliklerin her ikisine de sahiptir. Metalik arsenik kristaller halindedir ve özgül ağırlığı 5,72 g/cm³'tür (Kashi ve ark, 2001). Erime noktası 817°C ve kaynama noktası 613°C'dir. Bu sebeple arsenik erimeden süblimleşir. Arsenik buharı az ısıtıldığı zaman veya ışık etkisiyle gri renkli arseniğe dönüşür. Elementel arsenik kuru havada kararlıdır. Arsenik redokduyarlı bir elementtir. Bunun anlamı oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarıyla formunu değiştirme anlamına gelir. Doğada bulunumu, dağılımı, taşınımı, formu, pH durumu, oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları, diğer iyonik türlerinin dağılımı; sudaki kimyası ve mikrobial faaliyetleri gibi çeşitli jeokimyasal faktörler arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Doğada -3, 0, +3 ve +5 değerlikli formları mevcutsa da, sulu ortamda arsenit (+3) ve arsenat (+5) formları yaygındır (Bissen ve ark, 2003). Çizelge 1.1.'de arseniğin fiziksel ve kimyasal özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Arseniğin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Zhu, 1996)

Özellik	Değer
Atom Numarası	33
Atom Ağırlığı	74,92
Kaynama Noktası (°C)	613
Erime Noktası (°C)	817
Kritik Sıcaklık (°C)	1400
Yoğunluk (g/cm ³)	5,727
Atomik Çap (Å)	1,39
İyonik Çap (Å)	2.22
İyonlaşma Enerjisi (kJ/mol)	1. 947
	2. 1798
	3. 2736
Atomlaşma Enerjisi (kJ / mol)	302
Elektron İlgisi (kJ / mol)	- 77
Elektronegativite, Pauling skalası	2.0
Oksidasyon Adımları	+V, +III, 0, -III
Kararlı İzotoplarının Sayısı	1
Sudaki Çözünürlüğü	Çözünmez
Diğer Çözücülerdeki Çözünürlüğü	HNO ₃ 'te çözünür

1.1.2. Organik ve İnorganik Arsenik Türleri

Arsenik doğal sularda hem organik hem de inorganik formlarda bulunabilir (Pokhrel ve Viraraghavan, 2006). Arsenik oksijen, klor ya da sülfür ile birlikte bulunduğu **inorganik** arsenik, karbon ya da hidrojenle birlikte bulunduğu ise **organik** arsenik olarak adlandırılır. (Höl, 2005) İnorganik arsenik türleri arsenat ve arsenit, organik türlerinden bazıları ise metillenmiş türleri olan monometil arsonik asit ve dimetil arsonik asittir. Bazı önemli arsenik bileşikleri Çizelge 1.2’de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Bazı önemli organik ve inorganik arsenik bileşikleri (Sun ve ark. 2004)

Tür	Kısaltma	Molekül Yapısı	pKa
Arsenit	As(III)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	9,23
Arsenat	As(V)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2.25 6.77 11.60
Monometil Arsonik Asit	MMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	3.6 8.2
Dimetil Arsonik asit	DMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1.3 6.2
Arseno Betain	AsB	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,18
Arsenokolin	AsC	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-
Trimetil Arsin Oksit	TMAO	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3,6

Tetrametil Arsonyum İyonu	TMA _s ⁺	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	-
---------------------------	-------------------------------	---	---

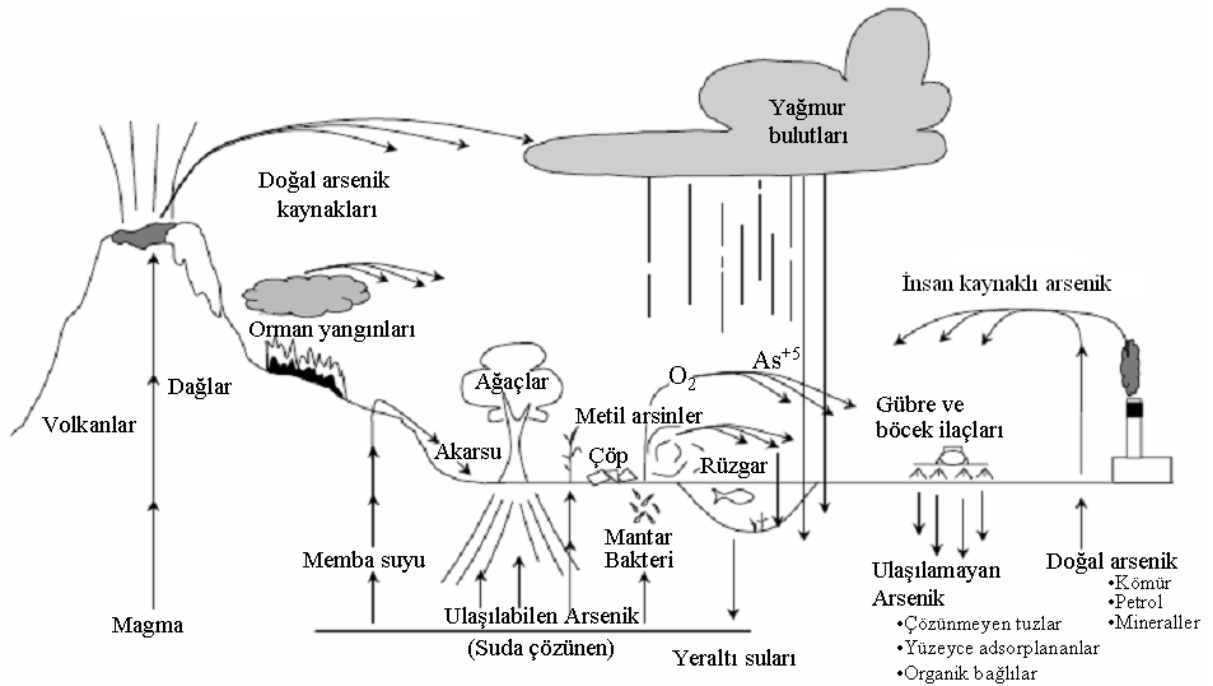
1.1.3. Arsenik Kaynakları

Arsenik doğada 200 üzerinde mineralin ana bileşeni olarak en çok bulunan 20. elementtir. Yerkabuğunun milyonda 0,5'ini oluşturur. Deniz suyunda en çok bulunan 14. element olup, insan vücudunda ise 12. bol bulunan elementtir (Peggy, 2006). Arsenik bileşikleri ziraatta, tıpta, elektronikte, endüstriyel uygulamalarda, gıda katkı maddelerinde ve metalürjide kullanılmaktadır (Gholami ve ark. 2006). Toksik madde olarak yer kabuğunda doğal olarak oluşan arsenik, doğal proseslerle beraber akiferlere ve su kuyularına giriş yapmakta ve insani faaliyetlerin sonucu olarak su çevrimine dahil olmaktadır (Thirunavukkarasu ve ark. 2003). Arseniğin yerkabuğunun üst katmanlarında 6 mg / kg'lık bir ortalama ile toplam miktarının 4.01×10^{16} kg olduğu tahmin edilmektedir. Yer altı suyundaki arsenik derişimi 20 mg/L, tatlı sularda 0.3 µg/L, deniz suyundaki arsenik derişimi 1.5 µg/L, toprakta ise arsenik derişimi 1-40 µg/g civarındadır. (Burguera, 1997; Bissen ve Frimmel, 2003).

Arseniğin en çok biriktiği yerlerden birisi kayalardır. Kayaların aşınması, jeotermal ve volkanik faaliyetler arseniğin birincil doğal kaynaklarıdır. Kaya türlerindeki arsenik konsantrasyonları yaklaşık olarak 0.5-2.5 mg/kg arasında bir değer almaktadır. (Thirunavukkarasu ve ark. 2003; Mohan ve ark. 2007). Toprak ve okyanuslar da arseniğin diğer doğal kaynakları arasındadır (Thirunavukkarasu, 2002).

Arseniğin antropojenik kaynakları başlıca pestisitler, kümes hayvanlarının yem ve ilaçları, kömür, petrol, maden atıkları ve deterjanlardır. Arsenik trioksit, sodyum arsenit ile birlikte mono-sodyum metanarsonat, di-sodyum metanarsonat gibi organik bileşikler, potasyum ve kurşun arsenit gibi alkali tuzları bitki öldürücü (herbisit) olarak sık kullanılır. Yabani bitki tohum ve filiz öldürücü özelliklerinin yanında, pamuk ve meyve ağaçlarında yaprakları döken ilaç (defoliant) olarak da kullanılırlar. (Türk, 2009) Bakır asetoarsenit (paris yeşili) ve kurşun arsenat kuvvetli böcek öldürücülerdir (insektisid). Arsenik bileşikleri ayrıca bazı deterjanların yapısında, boya pigmentlerinde (emerald yeşili), deri ve kağıt endüstrisinde (potasyum asit arsenat), seramik, cam ve lastik imalatında da kullanılmaktadır (Bilgin ve Balkaya, 2003).

Ayrıca tesislerde yanma sonucu oluşan küller, madenler, hidrokarbonlar ve metalürjik işlemler de arsenik kaynakları olarak gösterilebilir. Maden atıkları ve atıksular yüksek konsantrasyonda arsenik içeren potansiyel kirlilik kaynaklarıdır. Ülkemizdeki madencilik faaliyetlerine bakıldığında bazı altın, gümüş, bakır yatakları ve bor yatakları arsenik kirliliği bakımından önem taşımaktadır. Ergitme ve baz metal rafineri tesislerinin yanında termal güç üretim istasyonları başlıca antropojenik arsenik kaynaklarıdır. Arsenik kömür işletme ve yanması esnasında da açığa çıkar. Madencilik aktivitelerinde oksitli sülfür minerallerinden yüksek konsantrasyonlarda arsenik oluşmasının sonucu olarak yüzey ve yeraltı sularına yüksek konsantrasyonlarda arsenik karışır. (Duker ve ark. 2005). Arseniğin doğadaki döngüsü Şekil 1.1’de özetlenmiştir. (Türk, 2009)



Şekil 1. 1 Arseniğin hidrolik çevrimi (EPA 815, 2000).

1.1.4. Arseniğin Sudaki Kimyası

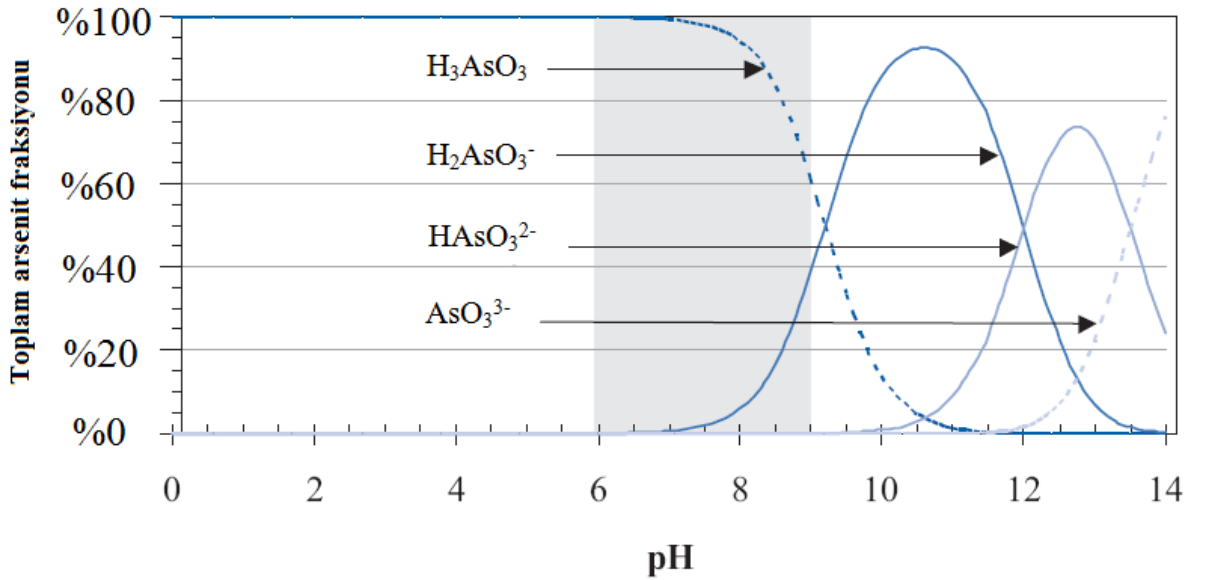
Arsenik belirli şartlar altında birbirine dönüşebilen farklı oksidasyon basamaklarına sahiptir ve sulu ortamda inorganik ve organik formda bulunabilir (Gülbaş, 2009) Ancak genellikle suda inorganik formda bulunur ve katı fazın çözünmesi sonucu oluşur. (Smith, 2004) Çözünmüş arsenik türlerinin hareketliliği ve dağılımı pH ve redoks potansiyeli (Eh) koşullarına bağlıdır. pH ve Eh ilişkisi suda arsenik dağılımına ilaveten; sulardan arsenik gideriminin anlaşılmasında çok önemlidir (Wee, 2003). Arseniğin sudaki kimyası oldukça kompleks ve ilgi çekicidir. Çünkü farklı redoks koşulları altında dört önemli oksidasyon

düzeyinde (+5, +3, 0, -3) kararlı olabilir. Buna rağmen sulu ortamda As^0 metali (metalloid) oldukça nadir bulunur.

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 (pKa değerleri) aşağıda verilmiştir (Mohan ve ark. 2007).



Şekil 1.2’ de görüldüğü ve yukarıdaki denklemlerde (1.1, 1.2, ve 1.3) belirtildiği üzere çözeltilde arsenit esas olarak pH 1.0-6.8 aralığında H_3AsO_3 olarak bulunmaktadır. pH 9.21’de $H_2AsO_3^{-}$ ve H_3AsO_3 ortamda aynı anda bulunmaktadır. pH 12.11’de ortamda $HAsO_3^{-2}$ ve $H_2AsO_3^{-}$ aynı anda bulunmaktadır. pH 13.4’de $HAsO_3^{-2}$ ve AsO_3^{-3} ortamda aynı anda bulunmaktadır.

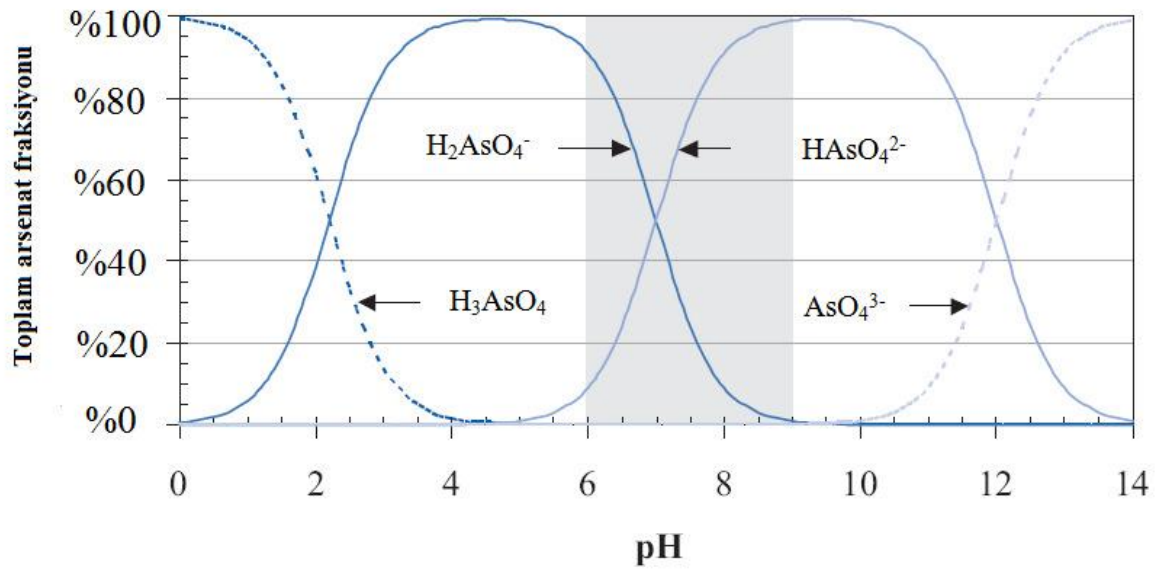


Şekil 1. 2 Arsenit türlerinin pH'ya bağlı değişimi (Aragon, 2004))

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 ise aşağıda verildiği gibidir (Mohan ve ark. 2007)

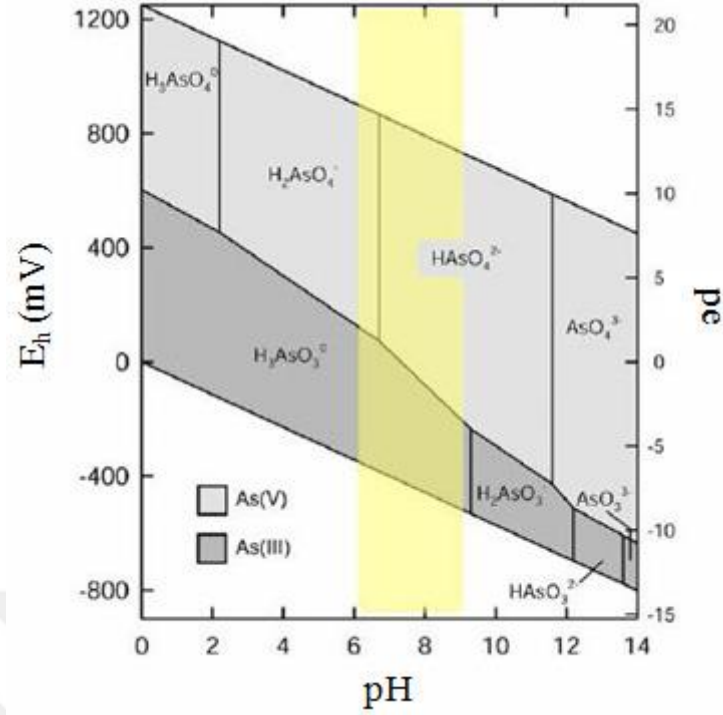


Sekil 1.3' de görüldüğü ve yukarıdaki denklemlerde (1.4, 1,5 ve 1.6) belirtildiği gibi çözeltilde arsenat pH 2.1'de $H_2AsO_4^-$ ve H_3AsO_4 ortamda aynı anda bulunmaktadır. pH 6.7'de, $HAsO_4^{2-}$ ve $H_2AsO_4^-$ ortamda aynı anda bulunmaktadır. pH 11.2'de $HAsO_4^{2-}$ ve AsO_4^{3-} ortamda aynı anda bulunmaktadır.



Şekil 1. 3 Arsenat türlerinin pH'ya bağlı değişimi (Aragon, 2004)

Arseniğin sudaki türünü belirlerken ortamın yükseltgenme gerilimi koşulları da dikkate alınmalıdır (Gizli ve Demircioğlu, 2009). Yükseltgenme durumunda yani Eh pozitif iken arsenat baskın arsenik türüdür. İndirgenme durumunda ise arsenit baskın olan arsenik türüdür. Şekil 1.4'de denge koşullarında önemli arsenik türleri için pH ve Eh ilişkisi verilmiştir (Sharma ve Shon, 2009).



Şekil 1. 4 Arsenik türlerinin Eh-pH diyagramı (Baskan ve Pala, 2009)

1.1.5. Arseniğin Toksikitesi ve İnsan Sağlığına Etkisi

Arseniğin çoğu bileşiğinin toksik olduğu bilinmesine rağmen yine de arseniğin canlı yaşamı için eser miktarda gerekli bir element olduğu düşünülmektedir. (Bissen ve Frimmel, 2003; Caniyılmaz, 2005). Doğada doğal olarak da bulunabildiğinden dolayı arseniğe maruz kalmak insanlar açısından kaçınılmaz olmaktadır. İnsanların arsenik maruziyeti: soluma, yiyecek ve su tüketimi ve deriden absorpsiyon yoluyla gerçekleşebilir. Arsenik vücuda alındıktan sonra cilt, solunum, kalp ve damar, bağışıklık, genital ve üriner sistemler, üreme, sindirim sistemi ve sinir sistemi gibi çok farklı organları etkisi altına alabilmektedir. Arsenik absorblandığında ilk olarak depolandığı organlar karaciğer, akciğer, böbrek ve kalptir. Daha küçük miktarlarda da kas ve sinir dokusunda birikmektedir. Arsenik alımından iki veya dört hafta sonra, keratin sülfidril gruplar tarafından bağlanarak tırnak, saç ve ciltte birikmeye başlamaktadır.

Arseniğin zehirliliği kimyasal formuyla yakından ilişkilidir (Fujimoto, 2001). Arseniğin organik bileşiklerinden çok daha zehirlidir. Arseniğin zehirlilik derecesi “Arsin > arsenit As(III) > Organik As(III) > arsenat As (V) > inorganik As(V) > arsonyum” sırasına göre değişiklik gösterir (Pontius ve ark. 1994; Caniyılmaz, 2005). Arsenit

arsenattan 60 kat, inorganik arsenik ise organik arsenikten 100 kat daha zehirlidir (Jain ve ark. 2000).

Yetişkin bireyler için Arsenik trioksitin öldürücü dozu 34.5 mg As / kg, sodyumarsenitin 4.5 mg As / kg, sodyumarsenatın ise 14-18 mg As / kg vücut ağırlığıdır (Bissen ve Frimmel, 2003). Arsenikle kirlenmiş suların kullanımı pek çok deri ve iç organların hastalığına sebep olabilmektedir (Chutia ve ark. 2008). Arsenik akut ve kronik zehirlenmeye sebep olabilmektedir.

Ağız yoluyla alınan 60.000 µg/L'den yüksek dozlar ölüme neden olmaktadır. Zehirlenmede ilk önce ateş, anoreksi, karaciğer büyümesi gibi semptomlar görülür. Ölüme neden olmayacak kadar düşük dozlarda; ağız kuruluğu, ishal, yutkunma güçlüğü, kusma, abdominal ağrı, kan basıncında düşme, göz kapağı ödemi şiddetli karın ağrısı, bacaklarda kasılma ve felç görülebilir. Merkezi sinir sisteminin etkilenmesi sonucunda ise; baş ağrısı, bilinç kaybı, görme bozukluğu gibi belirtiler de gözlenebilir.

Kronik arsenik zehirlenmesinde hipertansiyon, koroner kalp hastalıkları, diş etlerinde siyah çizgi, gastrit, anoreksiya, dermatit, saç dökülmesi ve kilo kaybı, hiperkermatosis, şiddetli deri döküntüsü, pigmentasyon değişimleri, dolaşım sistemi bozukluğu ve sinir sistemi bozukluğu gibi etkiler gözlenmiştir (Mondal, 2006). Kronik olaylarda, karaciğer tahribatı en belirgin etkidir. Karaciğer tahribatı ilk olarak sarılık ardından da sirozla sonuçlanabilmektedir. Kronik zehirlenmeler ve mesleki maruziyetler sonucunda arseniğin deri kanserine yol açtığı saptanmıştır. İnsanlarda gıdalarla alınan arseniğin deri kanseri, solunum yolu ile alınan arseniğin ise akciğer kanserine sebep olduğu belirlenmiştir.

1.1.6. İçme Suyunda Arsenik İçin İzin Verilen Değerler

İçme suyundaki arsenik sınır değerlerinin yıllar önce belirlenmesi rağmen arseniğin insan sağlığı üzerindeki etkilerinin daha kapsamlı olarak incelenmesi üzerine, içme suyundaki arsenik sınır değerleri tüm dünyada yeniden düzenlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda düşük konsantrasyonlarda arseniğe uzun süre maruz kalınması durumunda çeşitli kanser vakalarının gözlemlendiği belirlenmiştir. 1999-2000 tarihlerinden önce dünyada içme ve kullanma sularında arsenik limiti 50 µg/L iken bu tarihten sonra 10 µg/L ye indirilmiştir. 10 µg/L'den daha düşük konsantrasyonlarda arsenik içeren suların herhangi bir hastalığa neden olduğunu ispatlayan bilimsel bir yayın mevcut değildir. Ayrıca arseniği

tamamen gidermek için gerekli olan teknolojinin pahalı olduğu düşünülmektedir. Bu sebeplerden dolayı 10 µg/L içme ve kullanma sularındaki arsenik sınır değeri olarak belirlenmiştir. Çizelge 1.3’de çeşitli kuruluşların belirlediği arsenik sınır değerleri gösterilmiştir.

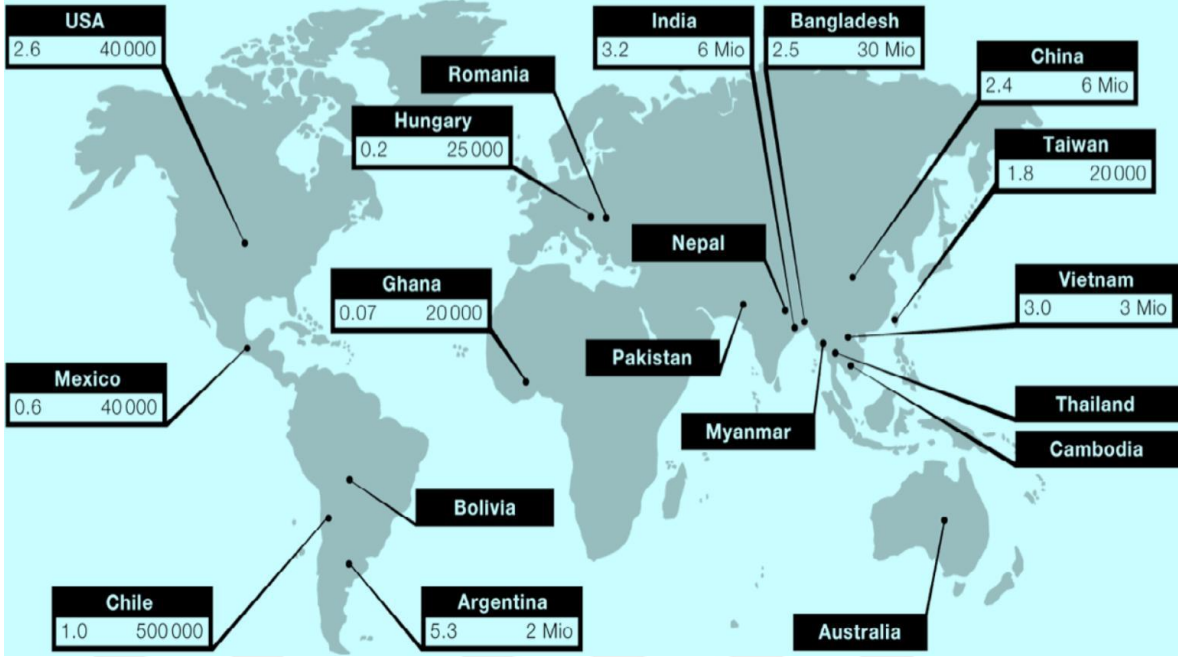
Çizelge 1.3. Arsenik için çeşitli kuruluşlar tarafından belirlenen standartlar (Tekbaş ve Oğur, 2008)

Kuruluş	Arsenik limiti (µg/L)
Dünya Sağlık Örgütü (WHO-1958)	200
Dünya Sağlık Örgütü (WHO-1963)	50
Dünya Sağlık Örgütü (WHO-1999)	10
Amerika Birleşik Devletleri (EPA-1975)	50
Amerika Birleşik Devletleri (EPA-2001)	10
Avrupa Topluluğu (EC-1998)	10
Türkiye (TSE 266-1997)	50
Türkiye (İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hk.Yönetmelik 17 Subat 2005)	10

Ülkemizde içme ve kullanma suları için arseniğin sınır değeri 2005 yılında İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile birlikte 50 µg/L’den 10 µg/L’ye indirilmiştir. Ancak üç yıllık bir geçiş süresi tanınmış ve 2008 yılından itibaren içme ve kullanma sularındaki arsenik sınır değeri 10 µg/L olarak belirlenmiştir (Tekbaş ve Oğur, 2008).

1.1.7. Dünyada ve Türkiye’de Sulardaki Arsenik Kirliliği

Doğal sulardaki arseniğin dünya çapında bir problem olduğu bilinmektedir. Arsenik probleminin büyük ölçüde etkili olduğu ülkelerin ABD, Çin, Şili, Bangladeş, Tayvan, Meksika, Arjantin, Polonya, Kanada, Macaristan, Yeni Zelanda, Japonya ve Hindistan olduğu belirtilmiştir. Bu ülkeler içerisinde hem nüfus yoğunluğunun yüksek olması hem de yeraltı sularındaki arsenik konsantrasyonlarının çok yüksek olmasından dolayı en riskli ülke Bangladeştir. Hindistan’daki Batı Bengal ise ikinci sırada yer almaktadır. (Mohan ve Pittman, 2007). Şekil 1.5’de arseniğe maruz kalan ülkeler gösterilmiştir.



Şekil 1. 5. Dünya arsenik kirliliğinin yaşandığı bölgeler ve maruz kalan insan nüfusu (Çakıroğlu, 2009)

Nepal, Myanmar ve Kamboçya'daki bazı bölgelerde olduğu gibi yer altı ve yüzey su kalitelerinin araştırmaları sonucunda Arsenik derişiminin 50 µg/L'yi geçtiği bazı kaynaklar tespit edilmiştir. Arjantin, Japonya, Yeni Zelanda, Şili, Kamçatka, İzlanda, Fransa, Dominik ve ABD'de bazı bölgelerde arsenik bulunan jeotermal sular yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkarılmıştır (Smedley and Kinniburgh, 2002; Henke, 2009).

Türkiye'de de özellikle batı bölgelerde Arseniğin doğal kaynakları arasında bulunan kaya türleri, mineral ve cevher yapısı, volkanik yapı ve bor yatakları nedeniyle bölgede yüksek arsenik derişimlerine sahip sulara rastlanmaktadır. Ülkemizde özellikle Ege Bölgesi'nde bu türdeki kayalara topraklara rastlanmaktadır. Bu nedenlerden dolayı içme sularında arsenik için belirlenen maksimum kirlenici seviyesi olan 10 µg/L'den daha yüksek miktarda arsenik derişimlerine rastlanmıştır. Kütahya'da Emet ve Hisarcık'ta içme suyu kaynağı olarak kullanılan kaynak ve yeraltı sularında maksimum kirlenici seviyesinden daha yüksek seviyede arsenikli sulara rastlanılmıştır.

Hisarcık alanındaki sulara tespit edilen arsenik derişimleri; içme (çeşme) suyunda 1-760 µg/L (ort. 380), kuyu suyunda 1-300 µg/L (ort. 50), yüzey suyunda 10-3000 µg/L (ort. 510) olarak bulunmuştur (Çöl ve Çöl, 2004). İğdeköy-Emet, Kütahya'da bulunan kolemanit birikimlerinin toprak ve yeraltı sularındaki arsenik derişimlerine etkileri incelenmiştir. Çalışma alanında kolemanit madeni çevresinde yeraltı suyunda çok yüksek

arsenik kontaminasyonu tespit edilmiştir (70-7754 µg/L). Yüzey sularında tesbit edilen arsenik derişimi 10-20 µg/L arasında bulunmuştur (Çolak ve ark. 2003).

En önemli kirleticilerden arsenik, Bigadiç borat madenlerinin çevresindeki yer altı sularında yüksek miktarda tespit edilmiştir. Arsenik derişimi 33 ila 911 µg/L'dir. adencilik alanından geçen Simav Nehri'nden alınan su numunelerindeki arsenik derişimi 14.9-30.5 µg/L arasındadır. Borat madeni alanındaki gölet suyunda arsenik derişimi 167 µg/L bulunmuştur (Gemici ve ark. 2008).

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. Çizelge 1.4'de Türkiye'deki 81 ilin arsenik konsantrasyonu gösterilmiştir.

Çizelge 1.4. Türkiye'deki 81 ilin arsenik konsantrasyonu

İl	Arsenik Konsantrasyonu (µg/L)	İl	Arsenik Konsantrasyonu (µg/L)
Adana	<1	Kocaeli	0
Adıyaman	0,0007	Konya	0,5-5,6
Afyonkarahisar	8- 68,2	Kütahya	50-9300
Ağrı	0,679-1,022	Malatya	<0,5
Amasya	<0,001-<1	Manisa	15,5-15,5-28,5
Ankara	1<-<1,3	Kahramanmaraş	<0,5
Antalya	0	Mardin	0
Artvin	0,1	Muğla	0
Aydın	0	Muş	<0,1-0,468
Balıkesir	30-900	Nevşehir	15,4-41,2
Bilecik	<0,5-0,7	Niğde	20,42-26,94
Bingöl	<0,5-1,4	Ordu	<1
Bitlis	<0,1-0,941	Rize	<0/5
Bolu	<0,5-9,8	Sakarya	0,001
Budur	0,225-0,279	Samsun	<0,01
Bursa	22	Siirt	<0,5
Çanakkale	0	Sinop	<1
Çankırı	0	Sivas	1.08-4,85
Çorum	<1	Tekirdağ	0,94-2,52
Denizli	1,4-1,8	Tokat	<1
Diyarbakır	<0,5	Trabzon	<0,5
Edirne	<0,2	Tunceli	<1-1,2
Elazığ	0	Şanlıurfa	0
Erzincan	2,469	Uşak	24-50
Erzurum	0,001-0,097	Van	18-100

Eskişehir	0,121-0,168	Yozgat	1,5-1,8
Gaziantep	0	Zonguldak	<1
Giresun	50-120	Aksaray	12,07
Gümüşhane	0,625-4,064	Bayburt	2,85-2,86
Hakkari	0,64-1,32	Karaman	0,4-0,98
Hatay	<0,1-0,574	Kırıkkale	11,25
Isparta	6,012-6,572	Batman	0,5
İçel	0	Şırnak	0,001
İstanbul	0	Bartın	<0,5
İzmir	18-170	Ardahan	<0,1
Kars	0,341-21,12	Iğdır	19
Kastamonu	<1	Yalova	0
Kayseri	2,1-5,1	Karabük	<0,5-0,8
Kırklareli	<1	Kilis	<0,1
Kırşehir	1	Osmaniye	
		Düzce	<0,5

1.1.8. Arsenik Giderim Yöntemleri

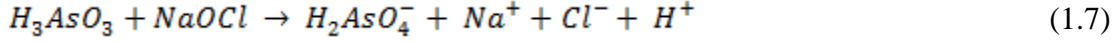
Yüzeysel ve yeraltı sularından arsenik giderim yöntemi, su kalitesine, arıtma tesisinin amacına, tesisin maliyetine ve tesisin arıtma ünitelerine uygun olarak belirlenir. Biyolojik yöntemlerle giderilmesi mümkün olmayan metallerin sudan gideriminde iyon değiştirme, membran filtrasyon, adsorpsiyon ve kimyasal çöktürme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Kimyasal çöktürme ve membran filtrasyon gibi yöntemleri arseniğin istenilen sınır değerler altına çekilmesinde yetersiz kalmakta veya maliyetleri çok yüksek olmaktadır. Bununla beraber adsorpsiyon son yıllarda arsenik ve diğer metallerin sudan gideriminde etkili ve ucuz bir yöntem olarak uygulanmaktadır.

1.1.8.1. Oksidasyon

Oksidasyon tek başına bir giderim yöntemi olmamakla birlikte diğer arsenik giderim yöntemlerini optimize etmek için kullanılmaktadır. As(III) As(V)'e göre daha toksik ve daha kararsızdır. As(III)'ün As(V)'e yükseltgenmesi bazı proseslerde giderimi kolaylaştırmaktadır.

Oksidasyon; klor, klor dioksit, ozon, hidrojen peroksit (H₂O₂) veya potasyum permanganat gibi yükseltgenlerin kullanımı ile gerçekleştirilir. Kullanılan kimyasalların veya yan ürünlerinin toksik etkileri nedeni ile hava kullanılarak katalitik oksidasyon yöntemlerinin uygulanması ise üzerinde çok çalışılan konudur (Choong ve ark. 2007; İkiçoğlu, 2008). Klor arsenik için hızlı bir oksidanttır. Ancak klor organik maddelerle tepkimeye girip oldukça zararlı yan ürünler meydana getirebilir. Toprağın filtreleme

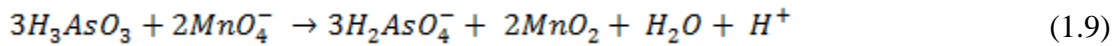
özelliğinden dolayı yeraltı suları yüzey sularına nazaran daha az organik madde ihtiva etmektedir. Bu sebeple yeraltı sularındaki arseniğin klor ile oksidasyonu yüzey sularının oksidasyonuna göre nispeten daha zararsızdır. Arsenitin oksidasyonu için tipik klorin dozajı 0,8-2 mg/L'dir. As(III)'ün klor ile oksidasyon reaksiyonu Eşitlik 1.7'de verilmiştir (EPA 600, 2001).



Dezenfeksiyon, koku ve tat giderimi, Fe⁺², Mn⁺², HS⁻ ve organik maddeleri oksitlemede kullanılan ozan arsenik oksidasyonu için de kullanılmaktadır. Ozon filtrasyon işleminden önce 2 mg/L dozda bir dakika temas süresi içinde As(III)'ün As(V)'e oksidasyonu yanında de Fe²⁺ ve Mn²⁺'de oksidasyonunda etkili olmaktadır. Kuvvetli bir oksidant olan ozan diğer oksidantlar gibi suya nihai bakiye bırakmaz. Ozonla arsenitin arsenata dönüşümü Eşitlik 1.8'de verilmistir (EPA 600, 2001).



Potasyum permanganat arsenik oksidasyonunda kullanılan bir diğer oksidanttır. Bunun yanı sıra koku ve tat gideriminde ve Fe⁺², Mn⁺², HS⁻ ve organik maddeleri okside etmede etkili olduğu için dozajının iyi optimize edilmesi gerekmektedir. As(III)'ün Potasyum permanganat ile oksidasyon tepkimesi Eşitlik 1.9'de verilmiştir (EPA600, 2001).



Ayrıca oksidant olmaksızın arsenitin oksidasyon hızının arttığı başka birkaç seçenek de vardır. Arsenitin oksidasyon hızında önemli bir artış güneş ışığına maruz kaldığında gözlemlenmiştir. Çünkü ultraviyole ışımaya, oksijen varlığında arseniğin oksidasyonunu kolaylaştırır. Ayrıca çözeltinin sıcaklığının artırılması veya soğutulması arsenitin oksidasyon hızının artırılmasına yardım eder (Johnston ve Heijnen, 2001).

1.1.8.2. Kireçle Yumuşatma

Kireçle yumuşatma arsenik giderimi için etkili olan proseslerden birisidir. Suya eklenen kireç pH'yı arttırmakta ve pH arttıkça bikarbonat karbonata dönüşmekte ve kalsiyum karbonat ile birleşerek kalsiyum karbonat olarak çökmektedir. Bu arıtma metodu arsenik giderimi için de verimli bir prosestir (Reddy, 2004). Asıl uzaklaştırma mekanizması yumuşatma esnasında oluşan Mg(OH)₂ katıları üzerine arseniğin adsorbe olmasıdır (Newcombe, 2003).

As(V) ve As (III) için optimum pH yaklaşık olarak sırasıyla 10.5 ve 11.0'dir. Bu pH aralıklarında sönmüş kireç ile %95 arsenik giderimi sağlanmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı ise fazla miktarda toksik çamur açığa çıkması ve pH'ın tekrar ayarlamasının gerekliliğidir (İkizoğlu, 2008)

1.1.8.3. Koagülasyon / Flokülasyon

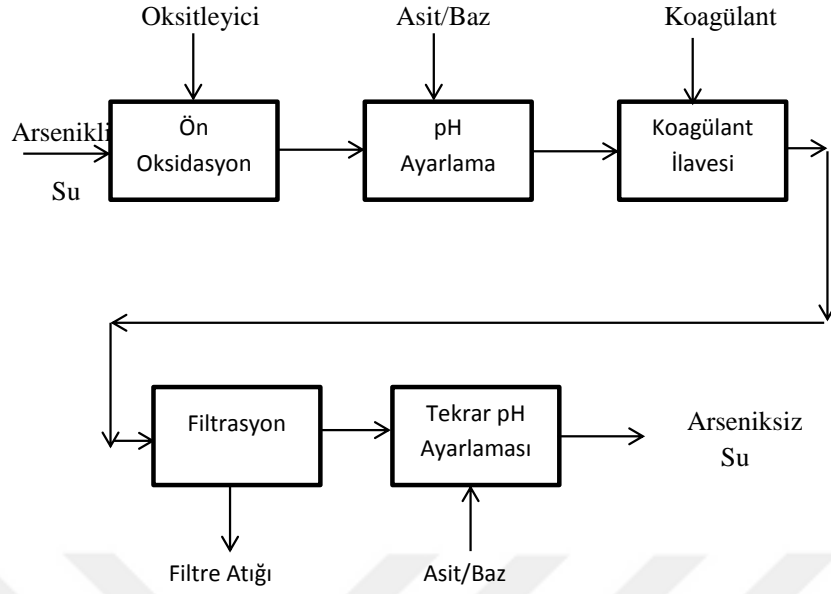
İçme sularından arsenik gideriminde en çok kullanılan yöntem, metal tuzları ile koagülasyon ve çöktürme prosesidir. Alüm ve demir tuzları arsenik gideriminde en çok kullanılan koagülantlardır. Demir klorür %81-100, alum ise % 85-92 arasında giderim sağlar (Kohnhorst, 2000).

Koagülasyon mekanizması şu şekildedir: Alüm ve demir tuzları suya ilave edildiğinde metal hidroksitleri meydana getirirler. Oluşan bu metal hidroksitler floklarını oluşturup diğer floklarla birleşmeye başlarlar. Floklar çökelme için yeterli ağırlığa ulaştıkça kadar büyümeye devam ederler. Çözünabilir arsenik türleri de bu prosese dahil olurlar ve birlikte çökerler. Ayrıca çözünabilir arsenik türleri çözünmez metal hidroksitlerin dış yüzeylerine adsorbe olurlar (Fujimoto, 2001).

Arsenitin, arsenata göre alüm ve demir tuzları ile koagülasyonla giderimi daha az verimlidir. Bu sebeple koagülasyon öncesi bir oksidasyon işlemi gerekmektedir (Lakshamanan; 2007).

Demir tuzları ile alüm arasında arsenik giderimi bakımından bir karşılaştırma yapıldığında demir tuzlarının daha etkin bir giderim sağladığı görülmüştür. Yapılan çalışmalara göre arsenik gideriminde demir tuzları 2.5 kat daha verimlidir.

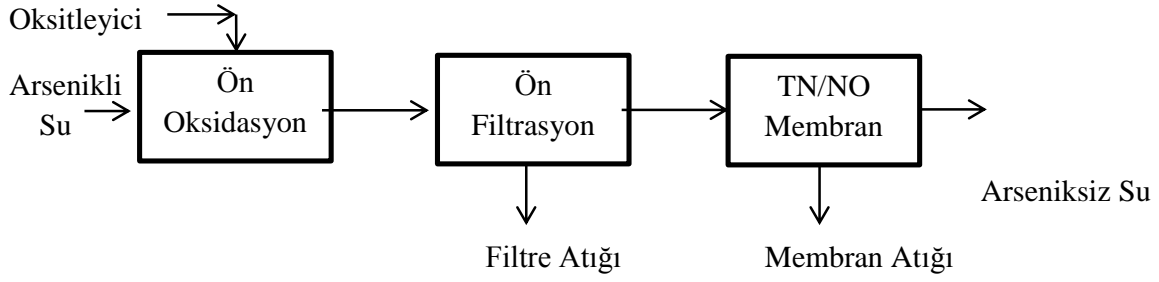
Koagülant cinsi ve dozajı, suyun pH değeri, sudaki iyonların miktar ve özellikleri, giderim verimini etkileyen en önemli faktörlerdir (Lakshamanan; 2007). Şekil 1.6'da görüldüğü gibi koagülasyon ilavesinden sonra çöken kısımlar filtrasyondan geçirilerek sudan ayrılır.



Şekil 1.6. Koagülasyon/filtrasyon arsenik uzaklaştırma blok akış diyagramı

1.1.8.4. Membran Prosesleri

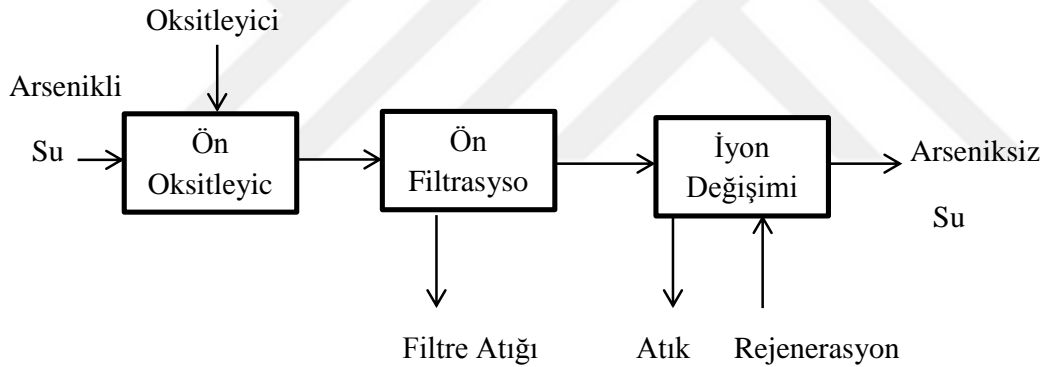
Membran filtrasyon yöntemi, çok çeşitli kirletici maddelerin gideriminde kullanılan güvenilir, işletimi ve kurulumu kolay, su arıtımı yönetmeliklerini ve standartlarını karşılayabilen nispeten yeni bir teknolojidir (Shih, 2005). Membran prosesinde su ve küçük boyutlu partiküllerin geçişi sağlanırken, büyük boyutlu partiküllerin geçişine izin verilmez. Membran prosesi pH'a değil partikül boyutuna bağlı bir prosestir. Membran prosesleri bir yürütücü kuvvete ihtiyaç duyar ve uygulanan güce göre sınıflandırılır. Genel olarak bileşiklerin membrana taşınımında basınç, derişim, elektriksel potansiyel ve sıcaklık kullanılmaktadır. Basınç uygulanan membran prosesleri arsenik gideriminde sıklıkla kullanılırlar. Basınçlı membran filtrasyonları basınç büyüklüğüne göre iki kategoride incelenmektedir; ters osmoz (RO) ve nanofiltrasyon (NF) gibi yüksek basınçlı membranlar, mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) gibi düşük basınçlı membranlar. Ters osmoz ve nanofiltrasyon gibi yüksek basınçlı membranlar çözünmüş arseniğin giderimi için uygun gözenek büyüklüğüne sahiptirler (Fujimoto, 2001). Şekil 1.7'de membran prosesi ile arsenik gideriminin akım şeması gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Membran prosesi akım şeması

1.1.8.5. İyon Değişirme ve Adsorpsiyon

İyon değiştiriciler genellikle suyun sertliğinin giderilmesinde kullanılmakla birlikte arsenik gideriminde de kullanılmaktadırlar. Özellikle kuvvetli baz anyon değiştirici reçineler arsenik gideriminde sık sık kullanılmaktadırlar. Bu reçineler arsenat gideriminde etkili olmasına karşın arsenit gideriminde etkili değildirler. Bu sebeple iyon değiştirme işleminden önce iyi bir giderim verimi için ön oksidasyon yapılması gerekmektedir. Şekil 1.8’de arseniğin iyon değiştirme prosesi ile giderimi gösterilmiştir.



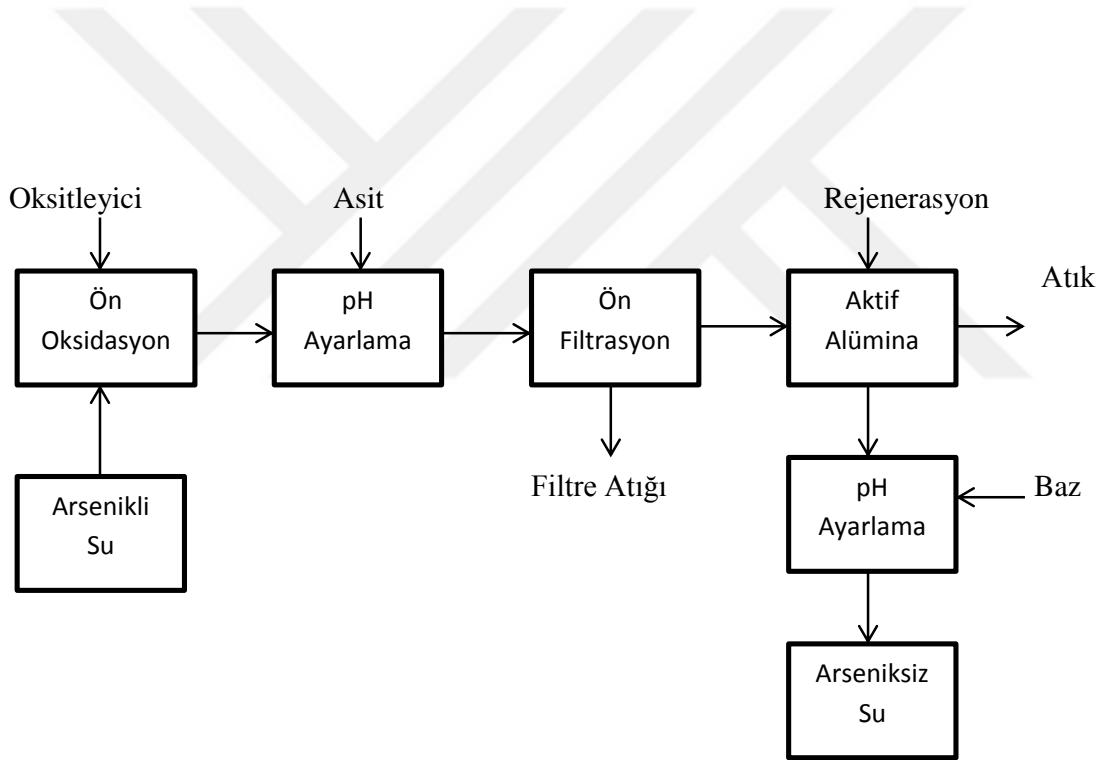
Şekil 1.8. İyon değiştirme prosesi akış diyagramı

Aktif karbon, aktif alüminyum oksit, granüler demir hidroksit ve zeolit arsenik gideriminde en çok kullanılan adsorbent maddelerdir. Arseniğin adsorpsiyon prosesi ile gideriminde etkili olan faktörler pH, adsorbentin yüzey alanı ve suda bulunan diğer iyonların varlığıdır (Ng ve ark. 2004).

Gözenekli ve granüle olan aktif alümina veya alüminyum oksit, 200-300 m²/g gibi çok geniş yüzey alanına sahiptir. 1970 yıllardan beri sudaki arsenat bertarafında da kullanılmaktadır. Düşük pH’larda (<pH 5,5) aktif alümina ile arsenik uzaklaştırma işleminde yüksek uzaklaştırma verimleri elde edilmiştir (Thirunavukkarasu, 2002). eden parametrelerdir (Thirunavukkarasu, 2002).

İçme suyunda bulunan ve bulunması muhtemel iyonların aktif alümina üzerine tutunma etkinlikleri $\text{OH}^- > \text{H}_2\text{AsO}_4^- > \text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^- > \text{F}^- > \text{HSeO}_3^- > \text{TOC} > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_3\text{AsO}_3$ olarak verilmektedir. Bu sıralamaya göre aktif alümina üzerine en fazla OH iyonları tutulduğundan pH arttıkça adsorpsiyon verimi düşmektedir. Yine sıralamada görüldüğü üzere arsenitin arsenata göre aktif alümina ile adsorpsiyonu oldukça güçtür. Bu sebeple adsorpsiyon işleminden önce yine bir ön oksidasyon uygulaması gerekmektedir.

Aktif alümina ile arsenik uzaklaştırma işleminde temas süresi, pH, su içerisinde bulunan diğer iyonlar ve arseniğin bulunuş formu (As(III) veya As(V)), arsenik uzaklaştırma verimine etki etmektedir. Şekil 1.9’da aktif alümina ile arsenik adsorpsiyonun akış diyagramı gösterilmiştir.



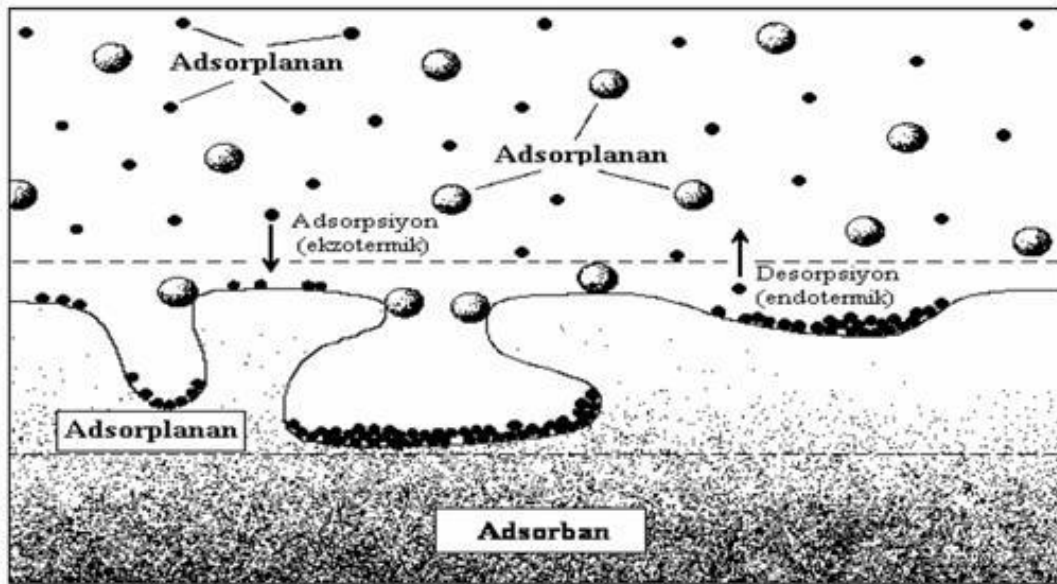
Şekil 1.9. Aktif alümina ile arsenik adsorpsiyonu akış diyagramı

Granüler demir hidroksit (GDH) in etkili bir arsenik adsorbanti olarak kullanımı Berlin Teknik Üniversitesi’nde geliştirilmiştir (Saha ve ark. 2005). GDH, demir klorür çözeltisi ile nötrale edildikten sonra sodyum hidroksit varlığında çöktürülerek elde edilmektedir. Çöktürülmesi esnasında kurutma işlemi uygulanmadığı için bütün gözenekleri tam olarak su ile dolmakta, böylece kullanışlı adsorpsiyon yüzeylerinin yüksek yoğunluğunu ve yüksek adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir (Pal, 2001) GDH hem

arsenat hem de arsenit gideriminde kullanılmaktadır. Kullanılmasının en büyük dezavantajı ise yüksek maliyetidir (Manoharan, 2002). Aktif alümina ile kıyaslandığında 5 ila 10 kat daha verimli olduğu gözlenmiştir (Pal, 2001; Çakmakçı ve ark. 2008).

1.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon 20.yy'ın başından beri oldukça popüler bir konu haline gelmiştir. Sıvı ya da gaz halde bulunan veya bir çözelti içerisinde bulunan çözülmüş maddelere ait molekül veya iyonların bir başka maddenin yüzeyinde tutunması olayı adsorpsiyon olarak adlandırılır (Yıldız, 1995). Katının yüzeyine tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir (Sarıkaya, 2004). Katı tutucu madde adsorbent, katı yüzeyine tutunan madde ise adsorbat olarak adlandırılır (Atkins, 2001). Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için, bir katı veya bir sıvının yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak da tanımlanır (Choy ve ark.1999).

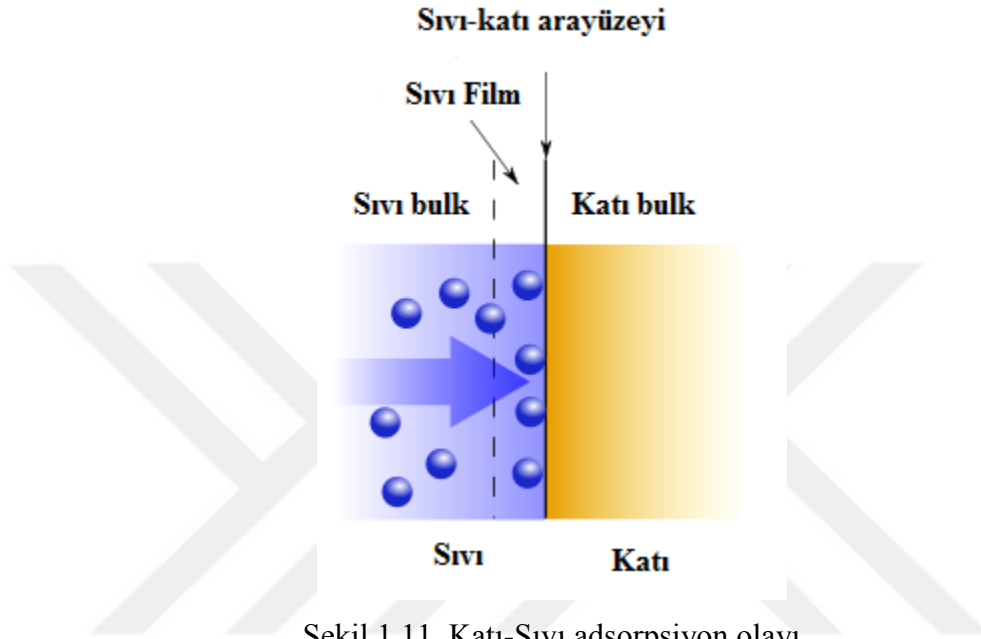


Şekil 1.10. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik açıklaması

1.2.1. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücüde çözülmüş gaz ya da çözünen maddenin teması ile gerçekleşmektedir. Katı yüzeyinde bulunan bir atom veya molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunmaktadır. Molekülü içe çeken kuvvet dışa çeken kuvvetten daha büyük olmaktadır. Bu nedenle molekülü aşağı doğru çeken kuvvet yüzeyi küçültme eğilimi göstermektedir. Çözücüde çözülmüş veya gaz halindeki moleküller katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilmektedir ve böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetleri gaz veya çözülmüş

moleküller tarafından dengelenmektedir. Yani katı maddenin yüzey gerilimi gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ile küçültülmüş olmaktadır. Bu olay sistemin yüzey enerjisini azaltmaktadır. Yüzey enerjisini azaltma kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon olayı ile sistemin serbest enerjisinde bir azalma olmaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon kendiliğinden olan bir olaydır (Özer, 2004).



Şekil 1.11. Katı-Sıvı adsorpsiyon olayı

1.2.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak adsorpsiyon; fiziksel, kimyasal ve iyonik olarak üçe ayrılmaktadır.

1.2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri sonucu oluşan ve bu iki molekül arasında elektron alışverişi ya da paylaşımı söz konusu olmayan adsorpsiyon türüdür. Katı yüzey ile adsorbat arasındaki etkileşim zayıftır. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir ve adsorbentin geri kazanımı kolaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir ve aktivasyon enerjisi oldukça düşüktür (2-5 kJ/mol). Sıcaklığın artması fiziksel adsorpsiyona olumsuz etki yapmaktadır (Taşçı, 2008; Atkins, 2001).

1.2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan maddenin, adsorbent yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması sonucu oluşur. Adsorbent ile adsorbat arasında karşılık elektron alışverişi ve elektron paylaşımın söz konusu olduğu kuvvetli kimyasal bağlar kurulur. Bu oluşan kimyasal bağ genellikle kovalent bağdır ve kimyasal adsorpsiyon tersinir değildir. Kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir (10-50 kJ/mol). Bu nedenle sıcaklığın artması kimyasal adsorpsiyonu artırır (Taşçı, 2008; Atkins, 2001).

Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Çizelge 1.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.5. Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun farkları (Taşçı, 2008, Atkins, 2001)

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Bütün Katılar	Bazı Katılar
Adsorbat	Çözünmüş maddeler Kritik sıcaklık altında bütün gazlar	Çözünmüş maddeler Bazı kimyasal reaktif gazlar
Sıcaklık	Düşük Sıcaklık	Yüksek Sıcaklık
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Aktivasyon Enerjisi	Düşük Enerjili	Aktif olmayan, düşük Enerji Aktif olan, yüksek Enerji
Desorpsiyon Hızı	Yüksek Geri Dönüşüm	Düşük Geri Dönüşüm

1.2.2.3. İyonik Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutulmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir (Noll ve ark. 1992; Weber, 1972).

1.2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

1.2.3.1. Sıcaklık

Sıcaklık adsorplanma hızını ve miktarını etkilendiğinden adsorpsiyon işlemi için önemli parametrelerden birisidir. Sıcaklık çözeltideki iyonların ve moleküllerin

iyonlaşmasına ve çözünmesine etki ettiği gibi adsorbentin yüzey alanına da etki etmektedir. Tepkimenin egzotermik ve endotermik olması durumuna göre ve adsorbent, adsorbant türüne göre sıcaklığın adsorpsiyonu artırıcı ve azaltıcı etkisi olabilmektedir. Adsorpsiyon olayı endotermik ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artarken, egzotermik ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon azalır.

1.2.3.2. pH

Adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden birisidir. Hidronyum ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ı ile doğrudan etkilenir. Adsorpsiyon prosesinde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe olabilmektedirler. Adsorbent yüzeyinin negatif ve pozitif yüklenmesi sonucu, katyonik iyonlar yüksek pH değerlerinde adsorbe olurken, anyonik iyonlar düşük pH değerlerinde adsorbe olmaktadır.

1.2.3.3. Adsorbentin Özellikleri

Adsorbentin fizikokimyasal yapısı adsorpsiyonun hızı ve kapasitesiyle doğrudan ilişkilidir. Adsorbentin yüzey alanının büyük olması ve tanecik boyutunun küçük olması adsorpsiyonu olumlu yönde etkilemektedir. Adsorbentin yüzey alanı arttıkça ve tanecik boyutu küçüldükçe adsorpsiyon artmaktadır.

1.2.3.4. Başlangıç Adsorbat Dozu

Adsorblama miktarı ve hızı çözeltinin içerisinde bulunan adsorbatın derişimine bağlı olarak değişir. Farklı derişim değerlerinde, birim hacimdeki adsorbat miktarı değişeceğinden adsorbat tarafından adsorplanan molekül miktarı da değişecektir. Farklı adsorbent ve adsorbatlar kullanıldığında başlangıç derişiminin etkisi de değişmektedir. Örneğin, yüksek metal derişimleri adsorpsiyon için uygun olmamaktadır. Genel olarak metal iyonlarının adsorblanma yüzdeleri sulu çözeltilerde metal iyonu derişimi arttıkça azalmaktadır (Erdem ve ark. 2004).

1.2.3.5. Adsorbatın Yapısı

Adsorplanan maddenin çözünürlüğü adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerden birisidir. Adsorbatın çözünürlüğü ile adsorpsiyon verimi ters orantılıdır. Çözücü ile çözünen bağı ne kadar düşük olursa adsorpsiyon verimi de o kadar yüksek olur. Adsorbatın molekül ağırlığıyla ilişkili olan molekül büyüklüğü de adsorpsiyon verimini

etkilemektedir. Molekül ağırlığı adsorbatın mobilitesini etkilediğinden gözenek difüzyonu üzerindeki etkisi büyüktür. Bir maddenin adsorplanma verimi molekülün kimyasal yapısına bağlıdır. Dallanmış zincirler düz zincirlerden daha az adsorplanır (Tok, 2009).

1.2.3.6. Çözünmüş Maddelerin Varlığı

Her türlü atık suyun çözünmüş madde içerikleri, molekül yapıları, çözelti yoğunluk dağılımları farklılık gösterir, dolayısıyla adsorpsiyon davranışları da buna bağlı olarak farklıdır. Çözünmüş maddeler arasındaki adsorbe olma farklılığı, atık sudaki bir maddenin daha iyi tutunurken diğerlerinin tutunamamasına ya da tek başına çözünmüş iken tutunduğundan daha iyi bir verime ulaşmasına neden olabilir. Karışım halindeki maddelerde, her birinin adsorpsiyon hızı ve kapasitesi açısından diğerleri ile yarışmaktadır (Tok, 2009).

1.2.3.7. Temas Süresi

Adsorpsiyon verimi adsorbent adsorbat ile temas süresi arttıkça yükselir ve belirli bir süre sonra sabitlenir. Adsorpsiyon prosesi için en önemli çalışmalardan bir tanesi optimum temas süresinin belirlenmesidir.

1.2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözültüler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/l, ppm v.s.).

Adsorpsiyon izotermi bu dengeyi matematiksel olarak açıklamaktadırlar. Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan temel bir formülün zamanla geliştirilmesiyle çok sayıda araştırmacı farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bu izoterm denklemlerinden en çok kullanılan ve en yaygın olanları Freundlich ve Langmuir izotermidir (Ng ve ark. 2003).

1.2.4.1. Langmuir İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izoterm modelinde yüzeyde, tek tabakalı adsorpsiyon vardır ve adsorbat- adsorbent etkileşimi yoktur (Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007). Adsorbent tüm yüzey gözenekleri eşit olmakla birlikte her bir gözenek tek bir adsorbat molekülünün yerleşmesi için elverişlidir. Adsorplanan molekül bitişikteki bir başka molekülle etkileşim

halinde değildir. Langmiur izoterminde adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile birlikte adsorpsiyon lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasına geldiği zaman, yüzey tek tabaka ile kaplanmaktadır ve adsorpsiyon enerjisi sabittir. Langmuir izoterm modeline ait lineer olmayan eşitlik aşağıdaki şekilde verilir (Kumar ve ark. 2010).

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

Bu eşitliğin doğrusal formülü ise;

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

Bu eşitlikte;

C_e : Adsorpsiyon sonrasında çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L veya mol/mg)

q_e : Birim adsorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı, mg/g

b : Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili sabit

Sonuç olarak, $1/q_e - 1/C_e$ grafiği çizildiğinde bir doğru elde ediliyorsa, adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyor anlamına gelir. b ve q_m sabitleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesim noktasından yararlanarak hesaplanır.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için Webber ve Chakkravorti tarafından tanımlanan boyutsuz ayırma RL sabiti aşağıdaki denklemden hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona uygunluk durumunun sağlandığına işaret eder (Namasiyawam ve Kavitha, 2002).

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (1.12)$$

Burada;

C_0 : Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

b : Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili sabit

R_L : Boyutsuz bir sabittir.

1.2.4.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modeli adsorpsiyon prosesinin tanımlanmasında bilinen en eski modeldir. Freundlich modelinde adsorpsiyon tek tabakayla sınırlı değildir. Heterojen yüzey ve homojen olmayan adsorpsiyon ısısı temeline dayanan Freundlich adsorpsiyon izotermine doğrusal olmayan eşitliği şu şekildedir;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.13)$$

Bu eşitliğin doğrusal formu ise;

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.14)$$

Bu eşitlikte;

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Adsorbat ile adsorbent arasındaki ilişkinin gücünü gösterir [(mg/g) (L/mg)^{1/n}].

n : Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. n değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, n değeri o kadar sifıra yakın olur. Ayrıca $1/n$ değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir.

Böylece, $\ln(q_e)$ 'e karşı $\ln C_e$ grafiğe çizildiğinde, bir doğru elde ediliyorsa adsorpsiyon Freundlich izotermine uyuyor demektir. Burada n ve K_F sabitleri doğrunun eğimi ve eksenin kesim noktalarından belirlenir.

1.2.4.3. Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi

Genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğunu ve her tabakanın eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu kabul eden BET modeli çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren

izotermi belirtir (Weber, 1972; Treybal, 1981; Smith,1970). BET izotermi için aşağıdaki eşitlik ile verilmiştir.

$$q_e = \frac{B C_e q_{max}}{(C_e + C_s) + (B+1) + (C_e / C_s)} \quad (1.15)$$

Burada;

C_s : Çözünen doyunluk derişimi (mg/L)

B : Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_{max} : Adsorbentın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g).

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (kolerasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

1.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon olayı, zamana bağlı bir süreçtir. Adsorpsiyon dinamiğinin aydınlatılmasında, çözültiden adsorpsiyon sisteminde adsorplayıcı - adsorplanan denge temas süresi mevcuttur ve adsorplayıcı-adsorplanan sistemi ve diğer etkin parametrelere bağlı olarak değişir. Adsorplayıcının adsorplanan ile doyduğu ana dek geçen süre, yani denge temas süresi, adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözültiden adsorpsiyonda, safsızlıkların giderilmesinde etkin adsorplayıcı seçilirken adsorplama hızı önemli bir parametredir.

Çözültiden adsorpsiyonda hız sabitinin belirlenmesinde pseudo birinci dereceden (Lagergren, 1898) ve pseudo ikinci dereceden (McKay ve Ho, 1999) kinetik denklemler deneysel verilere uygulanmaktadır.

1.2.5.1. Pseudo - Birinci Derece Kinetik Denklemi

İlk olarak Lagergren tarafından türetilmiş olan katı faz adsorpsiyonunun esas alındığı Lagergren yalancı birinci derece hız ifadesi şu şekilde verilir;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1.16)$$

- q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
 q_t : t zamanında birim adsorbent üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)
 t : Zaman (dakika)
 k_1 : Langergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

Bu eşitliğe göre t - $\log(q_e - q_t)$ grafiğinin eğiminden “ k_1 ” hız sabiti elde edilebilir. Kayma noktasından teorik q_e değeri hesaplanır.

1.2.5.2. Pseudo - İkinci Derece Kinetik Denklemi

Ho ve McKay tarafından geliştirilen ikinci derece kinetik hız ifadesi şu şekilde verilir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.17)$$

- k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
 q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
 q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)
 t : Zaman (dakika)

Bu eşitliğe göre t - t/q_t eğrisinin eğiminden “ q_e ” ve kaymasından “ k_2 ” değeri hesaplanabilir.

1.2.5.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilmiştir (Weber, 1963).

$$q_e = k_p t^{0.5} + C \quad (1.18)$$

- q_t : t zamanı süresince adsorplanan madde miktarı (mg/g)
 k_p : Partikül içi difüzyon modeli için hız sabiti (mg/g d1/2)
 $t^{1/2}$: Yarı zaman (dak^{1/2})
 C : Partikül içi difüzyon modeli için denge oran sabiti

Weber-Morris modeline göre; adsorpsiyonda gözenek difüzyonu gerçekleşiyorsa, $t^{1/2}$ değerleri q_t değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir ve hız sabiti k_p , q_t 'nin $t^{1/2}$ karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. C ise kesim noktasıdır (Waranusantigul ve ark. 2003).

1.2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler, ΔH° , ΔS° ve ΔG° 'nin belirlenmesinde eşitlik 1.19 ve 1.20'den yararlanır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.19)$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.20)$$

Bu eşitlikte;

R: Gaz sabiti

T: Mutlak sıcaklık

K_C: Denge sabiti olarak verilmiştir.

$$K_C = \frac{q_e}{c_e} \quad (1.21)$$

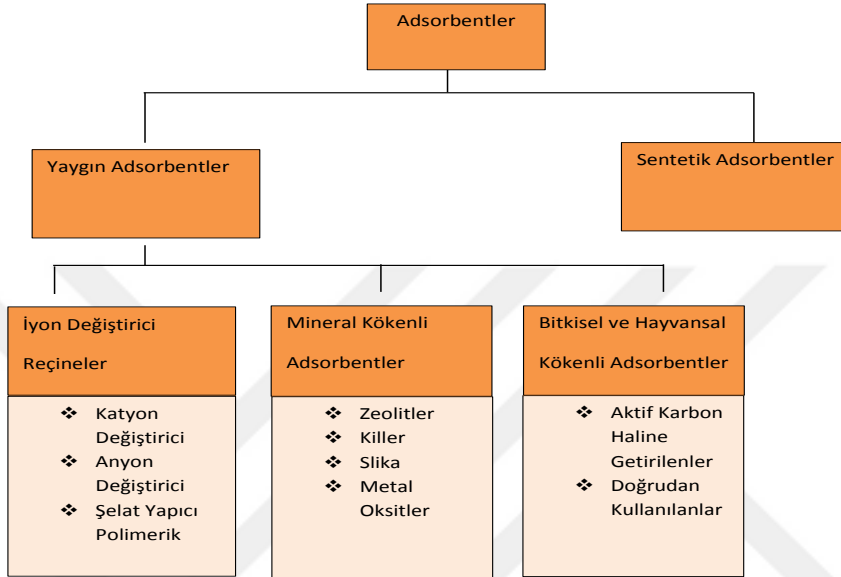
$\ln K_C$ ve $1/T$ arasında çizilen doğrunun eğim ve kesim noktasından sırasıyla ΔH° ve ΔS° hesaplanabilir. Bir başka termodinamik parametre, Gibbs serbest enerjisinin (ΔG°) bulunması için de (1.19) eşitliğinden yararlanılabilmektedir.

1.2.7. Adsorbent Çeşitleri

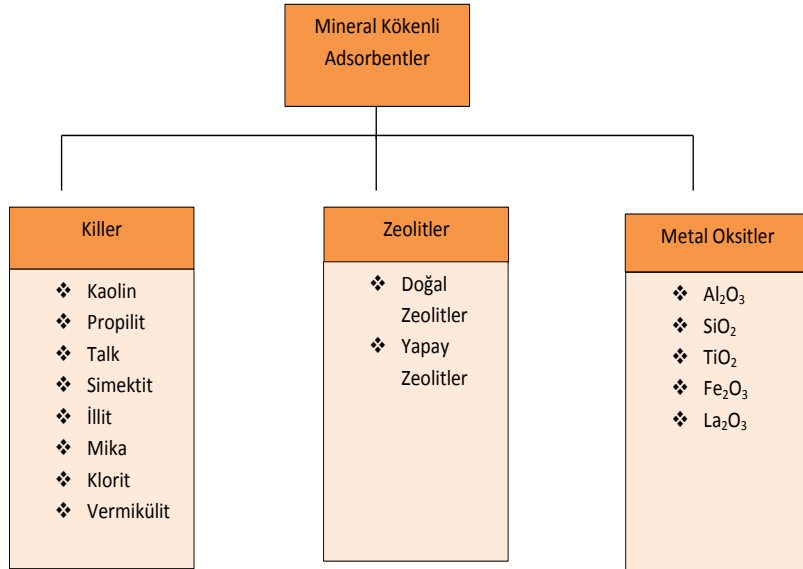
Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentler çok çeşitli malzemelerden oluşurlar. Tüm katıların kristal yapısına sahip olup olmamasına bakılmaksızın adsorplama kabiliyeti vardır.

Gözenekliliği fazla olan katıların adsorplama kabiliyetleri de fazladır. Katıların yüzeyinde ve içinde bulunan boşluklar ve çatlaklar gözenek olarak adlandırılmaktadır. Bir katının adsorpsiyon kapasitesi katının doğasıyla beraber aynı zamanda katının gözenek

boyut dağılımına, özgül yüzey alanı ve özgül gözenek hacmine bağlıdır. Literatürde çok fazla sayıda adsorbent bulunmakla birlikte genel olarak doğal ve yapay adsorbentler olarak ikiye ayrılmaktadırlar. Şekil 1.12’de adsorbentlerin sınıflandırılması şematik olarak gösterilmiş, Şekil 1.13’de ise mineral kökenli adsorbentler detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 1.12. Adsorbentler sınıflandırılması



Şekil 1.13. Mineral kökenli adsorbentler

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yüzeysel ve yeraltı sularından arsenik giderim metodu, su kalitesine, arıtma tesisinin amacına, tesisin maliyetine ve tesisin arıtma birimlerine bağlı olarak seçilir (Jekel ve ark. 2006). Arsenik gidermedeki etkinlik açısından yükseltgenme basamağı en temel faktörlerden biridir. Arsenit pH 6-9 arasında nötr yüzey yüküne sahiptir. Bu form kolay giderilemez. Arsenat ise doğal pH değerlerinde negatif yüzey yüküne sahiptir ve etkin şekilde giderilebilir. Bu nedenle daha iyi bir arıtım için arsenitin arsenata oksidasyonunu sağlayan bir ön arıtma prosesi kullanılır (Petruşevski ve ark. 2007).

Sulardan arsenik giderimi için kullanılan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlar arasında; koagülasyon, flokülasyon ve çökeltme, membran filtrasyon, adsorpsiyon, iyon değiştirme, geçirimli reaktif bariyer, elektrokinetik arıtma, bitkilerle arıtma ve biyolojik arıtma sayılabilir (U.S. EPA, 2002). Koagülasyon, flokülasyon ve çökeltme yöntemleri ile arsenik giderimi sağlanabilirken, zehirli çamur oluşumu, yüksek miktarda kimyasal kullanımı, çıkış suyunun yeniden pH ayarlaması gereksinimi, dolayısıyla maliyet yüksekliği bu yöntemin dezavantajları olarak karşımıza çıkmaktadır. Membran teknolojileri ele alındığında ise yüksek arsenik giderim verimi elde edilmesine rağmen sistem maliyetinin çok yüksek oluşu ve reject su miktarını yüksekliği bu teknolojiyi tercih edilen bir yöntem olarak karşımıza çıkarmamaktadır. Bunun yanı sıra yukarıda bahsedilen yöntemlerin pek çoğu atıksularda yüksek konsantrasyonlarda mevcut bulunan arseniği (genellikle 100 mg/L'nin üzerinde) verimli bir şekilde giderebilir, ancak çıkış suyundaki arsenik konsantrasyonları pek çok ülkede mevcut olan 0.01 mg/L içmesuyu arsenik standardını sağlayamamaktadır (Mohana ve ark. 2007).

Adsorpsiyon ile arsenik giderimi ise günümüzde yoğun ilgi görmekte ve çeşitli adsorbentler kullanılarak arsenik ve ağır metallerin sulardan uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar sıkça karşımıza çıkmaktadır. Doğal adsorbentlerin hem atık olarak bol miktarda bulunmalarından hem de çevre için zararsız olmalarından dolayı son yıllarda daha fazla tercih edildiği bilinmektedir. Yine son yıllarda adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olmasından dolayı nanokompozitlerin adsorbent madde olarak kullanılması popüler bir konu haline gelmiştir. Bazı bilim adamları ise bu doğal maddeleri yüzey alanını arttırmak amacıyla zirkonyum, yüksüz demir ve benzeri maddeleri üzerlerine sabitlemeyi denemişlerdir. Alınan sonuçlar arsenik ve/veya ağır metallerin adsorpsiyonunda doğal atıkların ve nanokompozitlerin etkin bir yöntem olabileceği yönündedir.

Adsorpsiyon ile arsenik giderimi çalışmaları incelendiğinde birçok adsorbentin çalışmalarda konu edildiğini görmekteyiz. Bunlardan bazıları; kalay oksit, modifiye kırmızı çamur, yulaf kabuğundan hazırlanmış aktif karbon, alümina-modifiye zeolit, doğal demir minerali, pizolit, sentetik gotit, muskovit ve biyotit mika, demir(III) fosfat, demir oksit yüklü slag, sıfır değerlikli demir, modifiye aktif karbon, Manyetit ve nanomanyetit ve hidrotalsit olarak verilebilir. Doğal demir cevherleri üzerine yapılan çalışmalarda arseniğin demire karşı olan afinitesinden faydalanılarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

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

Ye Tian ve ark. (2011) ise, farklı Fe₃O₄ içeriğine sahip manyetik buğday samanını yerinde çöktürme metodu ile sentezleyip XRD ve VSM ile karakterizasyonunu yapmışlardır. Bu materyalin sudan arsenik adsorpsiyonu için kullanılabileceğini ve manyetik alanda kolayca ayrılabilceğini göstermişlerdir. Buğday saman örneklerinin uygulanması Fe₃O₄’ün arsenik adsorpsiyonunu güçlendirmiştir. Fe₃O₄ içeriği ve başlangıç pH değeri adsorpsiyon davranışını etkilemiştir. Fe₃O₄ içeriği arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. pH 3-11 aralığında arsenik (V) adsorpsiyonu pH artışıyla birlikte azalmıştır; arsenik (III) adsorpsiyonu pH 7-9 aralığında en yüksek seviyededir. Ayrıca 0.1 mol/L NaOH sulu çözeltisinin kullanılmasıyla geri kazanım yapılmıştır. Bu çalışmayla zirai atıkların verimli kullanımı için yararlı bir yol sağlanmıştır.

Biswas ve ark. (2008) sulu ortamdaki As(V) ve As(III) ün adsorpsiyonunu incelemek amacıyla portakal suyu üretimi sırasında ortaya çıkan portakal atığını kullanmışlardır. Atık önce Zr (IV) ile yüklenmiştir. Zirkonyumun portakal atığı üzerine sabitlenmesi ile atık, arsenik giderimi için iyi bir adsorbent haline gelmiştir. Arsenit pH 9-10 civarında adsorplanırken, arsenat pH 2-6 arasında adsorplanmıştır. Zr(IV) yüklü portakal atığının max adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüş ve arsenik V ve III için sırasıyla 88 ve 130 mg/g olarak bulunmuştur.

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

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

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

Sigdel ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada sulu demir oksit emdirilmiş aljinat boncularının As(III) ve As(V) gideriminde oldukça etkili olduğunu ortaya koymuşlardır. As(III) gideriminde nötral pH değerlerinde en yüksek verim elde edilirken, As(V) gideriminde düşük pH değerlerinde en yüksek giderim gözlenmiştir. Demir yüklemesi hem As(III) hem de As(V) giderim verimini artırırken, yüksek demir yüklemelerinde As(V) gideriminin azaldığı tespit edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda fosfat varlığı adsorpsiyon verimini düşürmüştür. NaOH ile boncukların geri kazanımı ve yeniden kullanımının mümkün olduğu gözlemlenmiştir.

Feng ve ark. (2012) süper magnetik F_3O_4 ile kaplı askorbik asit sentezlemişler ve arsenik adsorpsiyonunda kullanımını araştırmışlardır. Sentezledikleri adsorbentın çapının 10nm'den küçük olduğunu ve yüzey alanının $179m^2/g$ olduğunu belirlemiştir. Adsorpsiyon dataları Lagmuir izotermine uygunluk göstermiş olup, As(III) ve As(V) için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 16,56 g/mg ve 46,06 g/mg olarak bulunmuştur.

Lata ve Samdder (2016) yaptıkları çalışmada nano adsorbentlerin arsenik giderimindeki etkinliğini derlemişlerdir. Nano adsorbentlerle yapılan arsenik giderim çalışmaları Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Nano adsorbentlerle yapılan arsenik giderim çalışmaları (Lata ve Samdder, 2016)

No	Adsorbent	Çap nm	Başlangıç konsantrasyonu.	Adsorpsiyon kapasitesi	Yazarlar	Açıklama
1	2	3	4	5	6	7
Demir Oksit / Hidroksit Nanoparçacıkları						
1	Akaganeit (b-FeO (OH)) nanopartikül	2,6	5-20 mg / L As (V)	100-120 mg (V) / g	Deliyanni ve ark. (2003)	Akaganeit, adsorpsiyon kapasitesinin % 25-30'unu kaybettikten sonra 3 veya 4 devir kadar rejenere edilebilir.
2	Nano sıfır değerli demir (NZVI)	1-120	1 mg / L (III)	3.5 mg / g	Kanel ve ark. (2005)	NO_3 , SO_4 ve HCO_3 gibi iyonların yüksek konsantrasyonları (> 100 mM) adsorpsiyon üzerinde önemli bir etkiye sahip değildir. Ancak $H_4SiO_4^0$ ve $H_2PO_4^2-$, adsorpsiyon kapasitesini sıfıra indirmiştir.

3	Nano sıfır değerli demir	30	1 mg / L (V)	% 100 (V)	Kanel ve ark. (2006)	HCO ₃ , SO ₄ ve NO ₃ gibi yarışan iyonlar önemli derecede müdahale etmemiştir, ancak H ₄ SiO ₄ ⁰ ve H ₂ PO ₄ ²⁻ adsorpsiyon kapasitesini düşürmüştür (V).
4	Aktif karbonda desteklenen Nano sıfır değerli demir	<100	2 mg / L	18.2 mg / g (III) ve 12.0 mg / g (V)	Zhu ve ark. (2009)	Arsenat, fosfat ve silikat arsenik emilimini azaltmıştır. Adsorbent, sert sular için daha iyi etkinlik göstermiştir. NZVI / AC, 0.1 M NaOH ile elüsyon yoluyla etkin bir şekilde rejenere edilmiştir.
5	Maghemit Fe ₂ O ₃	3.8	1-11 mg / L	50.0 mg / g	Tuutjarvi ve ark. (2010)	Adsorpsiyon sonrasında kolay ayrılması nedeniyle arsenat giderimi ekonomiktir ve verimlidir.
6	Magnetit maghemit nanoparçacıkları	20-40	Her iki tür arsenik için 1.5 mg / L	(III) için 3.69 mg / g ve (V) için 3.71 mg /	Chowdhury ve Yanful (2010)	Arsenik ve adsorbent arasındaki elektrostatik çekim arsenik giderimini sağlamıştır. Adsorbent, pH 6.5-8.5 aralığında yeraltı sularında etkili bulunmuştur.
7	Demir katkılı aktive mikro / nano karbon parçacıkları	100-500	<20 mg / L	(III) ve (V) için ~ 15 ve 5 mg /	Sharma ve ark. (2010)	Aktif karbon hazırlanırken demir dopingi, önceden hazırlanmış bir aktif

				g		karbona ilave edilmiştir. 6.5 - 8 pH aralığında giderilebildiği için göreceli olarak daha iyi bir adsorbenttir.
8	NZVI	10-100	1-30 mg / L (III)	% 99.9	Rahmani ve ark. (2011)	Sıfır değerli demirin nanopartikülleri mikro sıfır değerli demirden daha iyi bir uzaklaştırma verimliliğine sahiptir.
9	a-Fe ₂ O ₃ ve Fe ₃ O ₄ nanopartikülleri içeren nanokompozit jeller	30-20	2 mg / L (III)	Fe parçacıkları başına ~ 9 mg	Savina ve ark. (2011)	SO ₄ ve PO ₄ gibi yarışan iyonların etkisi gözlenmemiştir. PH> 10'da adsorpsiyonunda küçük bir düşüş gözlenmiştir (III).
10	Manyetik nanopartiküller ile kaplı zeolit	10-20	20 mg / L,	15 dakika içinde % 95.6.	Attia ve ark. (2012)	Bu adsorbent ile yapılan adsorpsiyon deneyleri ortamın pH'ına bağlıdır. Adsorbent, NaOH ile yenilenmeden sonra ilk adsorpsiyon kapasitesini kaybetmeden 5 döngüye kadar tekrar kullanılabilir.
11	Askorbik asit kaplı Fe ₃ O ₄ nanopartiküller	<10	0.10 mg / L	16.56 mg / g (V) ve 46.06 mg / g (III).	Feng ve ark. (2012)	Mükemmel arsenik uzaklaştırma potansiyeline sahiptir. Askorbik asit ile kaplanmış Fe ₃ O ₄ nanopartiküller, demirin sulu çözeltiye süzülmesini engellemiştir.
12	Demir hidro	3-	0.025-1.5	0.37-	Vitela-	F400-M, diğer

	(oksit) nanopartiküller ile değiştirilmiş aktif karbonlar.	36	mg / L	1.25 mg / g (F400-M-0.85 mg / g için) (V)	Rodriguez (2013)	adsorbentlerle karşılaştırıldığında en etkili olarak bulunmuştur. Fakat SO ₄ ve Cl gibi anyonlar (yer altı sularında mevcut) adsorpsiyon kapasitesini düşürmüştür. Nano adsorbentin rejenerasyonu dikkate alınmamıştır.
13	Fe-hidrotalsit destekli manyetit nanopartikül	50	0.1-2.0 mg / L.	(V) ve (III) de sırasıyla M-FeHT 1.28 ve 0.12 mg / g.	Türk ve Alp (2014)	Fe-hidrotalsit destekli manyetit, daha yüksek adsorpsiyon verimliliği ve kolay ayrılma göstermiştir.
Alüminyum Oksit Nanopartikülleri						
14	Mesoporoz silis ortamı (SBA-15)	5,9	9.96-99.64 mg / L.	12 dakika içine Arsenat adsorpsiyonunun % 94'ü.	Jang ve ark. (2003)	Al ₁₀ SBA-15, aktif alüminaya göre yaklaşık 10.5 kat daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Gözenek yapılarının heterojenliğini önlemek için ve yüzey hidroksil yoğunluğunu arttırmak için emprenye teknikleri denenmelidir.
15	Al ₂ O ₃ / Fe(OH) ₃	4.7 - 11.	(III) ve (V) için 7.5 ve	3.89 mg / g (III),	Hlavay ve Polyak (2005)	Adsorbent mekanik ve kimyasal olarak kararlı, verimlidir. Ayrıca arsenat

		1	29.9 mg/L	36.63 mg / g (V)		ve arsenit iyonlarının seçici adsorpsiyonunda yardımcı olmuştur. Adsorbent direk olarak kolonlara doldurulabilir.
16	Alüminyum nanopartiküller (AluNPs), moleküler baskılı polimerler (MIPkryo)	<50 (AluNP s), <38 (MIPkryo)	5-100 mg / L (Kolon- çalışması için 5 ve 10 mg / L)	Sırasıyla (V) için 20.3 ± 0.8 mg / g (Alu- kryo) ve 7.9 ± 0.7 mg / g (MIP- kryo).	Önnby ve ark. (2012)	Alu-NIPs'e kıyasla, MIP-kriyosu iyi mekanik mukavemet sağlamıřtır, ancak adsorpsiyon kapasitesi dūřüktür. Dūřük konsantrasyon aralıęında (Ce <10 mg / L) belirgin etkilere sahip deęildi. Alu kryo, nispeten daha iyi sonuçlar vermiřtir, ancak yine de iyileřtirmelere ihtiyaç duyulmaktadır.
17	Kitosan-graft poliakrilamid içindeki alümin nanopartikül	200-600	25-80 mg / L	6.56 mg / g (V)	Saha ve Sarkar (2012)	0.05 M NaOH, adsorbenti deforme etmeden yaklaşık %100'ü geri kazanabildiğinden en uygun desorpsiyon ajanı olarak bulunmuştur.
18	Nano-alüminyum toz	22-36	10 ve 20 mg / L	40 mg / g (III)	Darban ve ark. (2013)	Ucuz aktif alümin kullanmak yerine, arsenik için daha iyi adsorpsiyon kapasitesi gösteren ucuz kaolin kilinden nano meso alumina parçacıkları hazırlanmıştır.

Bakır Oksit Nanopartiküller						
19	CuO nanoparçacıkları	12-18	0.1-100 mg / L.	26.9 mg/g (III), 22.6 mg/g (V)	Martison ve Reddy (2009)	Su içindeki sülfat ve silikatın varlığı, (V) 'in adsorpsiyonunu inhibe etmemiştir. Yüksek konsantrasyonda (> 0.2 mM) fosfat arseniklerin CuO nanopartiküllerine adsorpsiyonunu azaltmıştır.
20	Bakır oksit nanoparçacıkları	40,5 0-150	0.1-1 mg / L	1.08 mg / g	Goswami ve ark. (2012)	Bu adsorbentin adsorpsiyon verimi yüksek oranda pH'ya bağımlı bulunmuştur. Rejenerasyondan sonra iyi adsorpsiyon verimliliği elde edilmiştir.
Titanyum Oksit Nanopartikülleri						
21	Nanokristalin titanyum dioksit	6	1.0 mg / L (V) veya (III)	>% 98 (V) % 95 (III)	Pena ve ark. (2006)	Yüksek yüzey alanı ve yüksek afiniteli yüzey hidroksil gruplarının varlığı nedeniyle uzaklaştırma için etkili bir adsorbent olduğu anlaşılmıştır.
22	Titanyum dioksit (TiO ₂) nanopartikülleri	108-65	5-90 mg / L	%95	Deedar ve ark. (2009)	Titanyum oksit ile demir dopingi, metal oksidin adsorpsiyon potansiyelini arttırmıştır. Aynı zamanda diğer ucuz ve kolayca bulunabilen metal oksitler için de denenebilirliği ortaya

						konmuştur.
Çinko Oksit Nanopartikülleri						
23	Asetat fonksiyonlu çinko oksit nano malzemeleri	6-60	2 mg/L	99.9%	Singh ve ark. (2012)	Adsorbent, içme suyu pH aralığında etkili bulunmuştur, bu nedenle saha koşullarında pH'ı korumaya gerek yoktur.
24	MnFe ₂ O ₄ nanoadsorb anlar	12	0.1 mg / L (V)	2.13 mg / g	Parsons ve ark. (2009)	As(V) 'in MnFe ₂ O ₃ nano adsorbentin yüzeyi ile bağlanması Mn veya Fe iyonlarından olası farklı elektron transferlerinden dolayı daha yüksek bağlanma kapasiteleri ile sonuçlanmıştır ve bu da mineral fazın daha az çözünmesine neden olmuştur.
25	Nanoyapı Demir (III) - Zirkonyum (IV) Bimetal Karışık Oksit	16-21	5-10 mg / L	9.36 ± 0.31 mg / g	Gupta ve ark. (2009)	Toksisite süzdürme karakteristik prosedür testi NHIZO'yu tehlikeli olmayan atık olarak göstermiştir.
26	Magnetit indirgenmiş grafen oksit (MRGO) kompozitler	10	0.001-5 mg / L	1 ppb içinde % 99,9	Chandra ve ark. (2010)	As(V) için yüksek adsorpsiyon kapasitesi gözlenmiştir. Azaltılmış grafen oksidin varlığında adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Adsorbentin süper paramanyetik yapısı

						kolay ayrılmaya yardımcı olmuştur.
27	Bimetal oksit manyetik nanomalzemeler: MnFe ₂ O ₄ ve CoFe ₂ O ₄	30-50 (Mn Fe ₂ O ₄), 10-30 (Co Fe ₂ O ₄) ve 10-20 (Fe ₃ O ₄)	10 mg / L	100 ve 74 mg/g (III) ve (V)	Zhang ve ark. (2010)	Geniş başlangıç arsenik konsantrasyonlarının (0,5-50 mg / L) uzaklaştırılmasına yardımcı olmuştur. Desorpsiyon çalışması, (III) 'ün % 80' inin ve (V) 'nin % 90'ının, 0.1 M NaOH solüsyonu ile MnFe ₂ O ₄ ' ten ayrılabilildiğini göstermiştir. Fosfat ve silikat adsorbent in adsorptif alanları için arseniğe güçlü rakipler olarak belirlenmiştir.
28	Sentetik nanoyapılı hidro (Fe) (III) eCr (III) (NHICO) karışık oksit	20-30	7.5 ve 9.7 mg / L	5,20 mg / g (HCO ₃ varlığında)	Basu ve Ghosh (2011)	Fe ve Cr metal oksitlerinin çözünürlük ürünleri (Ksp) düşüktür ve bu nedenle güvenli filtrasyon ortamı olarak uygun bulunmuştur. Bikarbonat iyonu, bu adsorbent ile (III) adsorpsiyonu üzerinde pozitif bir etki göstermiştir.
29	Nano alüminyum katkılı manganez	13	0.02-0.2 mg / L	0.05 mg / g	Malana ve ark. (2011)	Adsorbent maddenin hazırlanması ekonomiktir.

	bakır ferrit polimer (MA, VA, AA) Kompozit					
30	Sentezlenmiş nano yapılı Fe-Cu ikili oksitler	50	~ 10 mg / L	82.7 mg / g (V) , 122.3 mg / g (III)	Zhang ve ark. (2012)	Hem (III) hem de (V) adsorpsiyonu için etkilidir. Adsorbent, içme suyu pH aralığında daha iyi adsorpsiyon kapasitesine sahiptir ve rekabet eden iyonlar adsorpsiyonu engellememiştir. Rejenasyon, NaOH kullanılarak kolay olmuştur.
31	Zeolit Üzerine Yüklü Nanosal Fe-Mn Çifti oksitler	10-20	2 mg / L	(III) ve (V) için 296.23 ve 201.10 mg/g	Kong ve ark. (2014)	Hem (III) hem de (V) adsorpsiyonu, artan pH ile azaldı. SiO ₃ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ve HCO ₃ 'ün anyonları, adsorpsiyon alanları için arsenik ile önemli ölçüde rekabet etmişlerdir.
Karbon Nanotüpler						
32	Manyetik demir oksit / CNT kompozitler	~ 11	-	~ 9.74 mg/g (V) ve ~ 8.13 mg/g (III)	Ma ve ark. (2013)	Kolon çalışması yapılmamış olsa da, yazarlar büyük ölçekli uygulamalarda olası kullanımını tavsiye etmektedir.
33	Ce-Fe karışık	20-30	5 mg / L	30.96 mg/g	Chen ve ark.	Adsorbent arsenik giderimi için önemli bir

	oksitli çok katlı karbon nanotüpler			(V), 28.74 mg/g (III)	(2013)	potansiyele sahip olmakla birlikte pratik uygulanabilirlik henüz araştırılmamıştır.
34	Çok duvarlı karbon nanotüpler, zirkonya nano hibrid	20-40	0.1 mg / L	2 mg/g (III), 5 mg/g (V)	Natim ve Mitra (2012)	Arsenat üzerinde yarışan iyonların herhangi bir etkisi gözlenmemiştir, ancak sülfat ve nitrat iyonlarının varlığına bağlı olarak arsenit giderme etkinliği azalmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi, pH'dan bağımsız olarak hesaplanmıştır..

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Arsenik giderim deneylerinde, Merck firmasından temin edilmiş olan 1000 mg/L standart Sodyum Arsenat (Na_3AsO_4) çözeltisi kullanılmıştır. Gerek duyulan As(V) konsantrasyonları standart sodyum arsenat çözeltisinin seyreltilmesiyle elde edilmiştir. Adsorbentin hazırlanması için gerekli olan turunçgillerin kabuklarından ekstrakte edilmiş olan pektin Sigma Aldrich firmasından; NH_4OH , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ise Merck firmasından temin edilmiştir. pH ayarlamaları için 0.1M HCl ve NaOH kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup, tüm deneyler ultra saf su kullanılarak yürütülmüştür.

3.1.2. Araç ve Gereçler

Azot Tüpü: %99,9 saflıkta azot gazı Pektin- F_3O_4 sentezi sırasında kullanıldı.

Manyetik Karıştırıcı: Pektin- F_3O_4 sentezi sırasında homojen karışım elde edilmesi için kullanıldı.

pH Metre: Hazırlanan As(V) çözeltilerinin pH değerlerini ölçmek için kullanıldı.

Desikatör: Hazırlanan Pektin- F_3O_4 'ün saklanması için kullanıldı.

Etüv: Pektin- F_3O_4 sentezinde kurutma işleminde kullanıldı.

Şırınga Filtre: Adsorpsiyon işleminden sonra çözeltinin filtrasyonu için kullanıldı.

Neodyum Mıknatısı: Adsorbentin sentezi ve adsorpsiyon işleminden sonra sudan ayrılması için kullanıldı.

Orbital Karıştırıcı: Adsorpsiyon işlemleri için kullanıldı.

Termometre: Adsorbentin sentezinde sıcaklık ölçümleri için kullanıldı.

ICP-MS: As(V) konsantrasyonlarının ölçümü için kullanıldı.

SEM: Adsorbentin karakterizasyonunda kullanıldı.

BET: Adsorbentin yüzey alanının ölçülmesi için kullanıldı.

FTIR: Adsorbentin karakterizasyonunda kullanıldı.

3.2. Metod

3.2.1. Adsorbentin Hazırlanması

İlk olarak %1 lik pektin çözeltisi 1g pektinin 100mL ultra saf su içerisinde çözünmesiyle (homojen karışım eldesi) hazırlanmış ve çözelti manyetik karıştırıcıda 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra 6,1278 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 3,0121 g

FeCl₂·4H₂O 100mL ultra saf su içerisinde çözülmüş ve azot ortamında 90°C kadar ısıtılmıştır. Hızlıca 10mL %25lik amonyum hidroksit çözeltisi ve hemen ardından hazırlanan pektin çözeltisi ilave edilmiştir. Karışım 90°C'de 30 dakika karıştırılmış ve oda sıcaklığında soğutulmuştur. Oluşan siyah çökelti neodyum mıknatıslarıyla toplanıp, ultra saf su ile nötral pH'a ulaşıncaya kadar yıkanmıştır. Ardından etüvde 40°C kurutulup desikatörde muhafaza edilmiştir. Hazırlanan adsorbent içerisinde azot geçirilmiş cam şişede saklanmıştır.

3.2.2. Adsorbentin Karakterizasyonu

Yapılan çalışmada; FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrometresi) spektrum cihazı ile 300–4500 cm⁻¹ dalga boyları arasında saf Fe₃O₄ ve Pektin-Fe₃O₄ örneklerinin spektrumları alınmıştır. Pektinin Fe₃O₄ üzerine bağlanmış olduğu ve As(V) adsorpsiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği bu spektumlar yardımıyla gözlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınıp adsorbentin yüzey morfolojisi ve boyutu belirlenmiştir. Adsorbentin yüzey alanı BET (Brunauer Emmett ve Teller) cihazı ile ölçülmüştür.

3.2.3. Kesikli (Batch) Adsorpsiyon Deneyleri

Tüm deneyler orbital karıştırıcı da 200 rpm hızında ve oda sıcaklığında (25 ± 1 °C) yürütülmüştür. Hazırlanan çözeltilerin pH'ı 0.1M NaOH ve 0.1M HCl ile ayarlanmıştır. Reaksiyondan sonra Pektin-F₃O₄ neodyum mıknatısı yardımıyla çözeltilerden ayrılmış ve çözelti 0.45µm gözenek çaplı şırınga filtre yardımıyla filtre edilmiştir. Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve As(V) giderim verimi (η), V; çözelti hacmi(L), M adsorbent dozu (g) C₀ ve C_e sırasıyla başlangıç konsantrasyonu ve son konsantrasyon (mg/L⁻¹) olmak üzere verilen denklemlere hesaplanmıştır;

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

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (3.2)$$

Deneyler 40 mL erlenler içerisinde 50-150 µg/L As(V) konsantrasyonu 100 mg Pektin-F₃O₄ dozu ve 120 dakika karıştırma süresi sabit tutularak yürütülmüş olup, her deney setinde optimum değerler belirlenmiştir. İlk olarak pH 3, 4, 5, 6, 7, ve 8'e ayarlanarak As(V) giderimi için optimum pH tespit edilmiştir. İkinci deney setinde

adsorbent dozunun etkisini belirlemek için 10, 30, 50, 70, 90 ve 100 mg Pektin-F₃O₄ miktarlarıyla denemeler yapılmış ve optimum adsorbent dozu belirlenmiştir.

3.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetik deneyleri; 200 µg/L As(V) çözeltisinin 40mL'si 100 mg Pektin-F₃O₄ dozu ile pH=4.00'te orbital karıştırıcıda yürütülmüştür. 5–120 dakika arasında yürütülen deneylerin son As(V) konsantrasyonları Pektin-F₃O₄ neodyum mıknatısıyla ayrılmasının ardından ICP-MS ile ölçülmüş ve veriler kaydedilmiştir.

3.2.5. Adsorpsiyon İzotermi

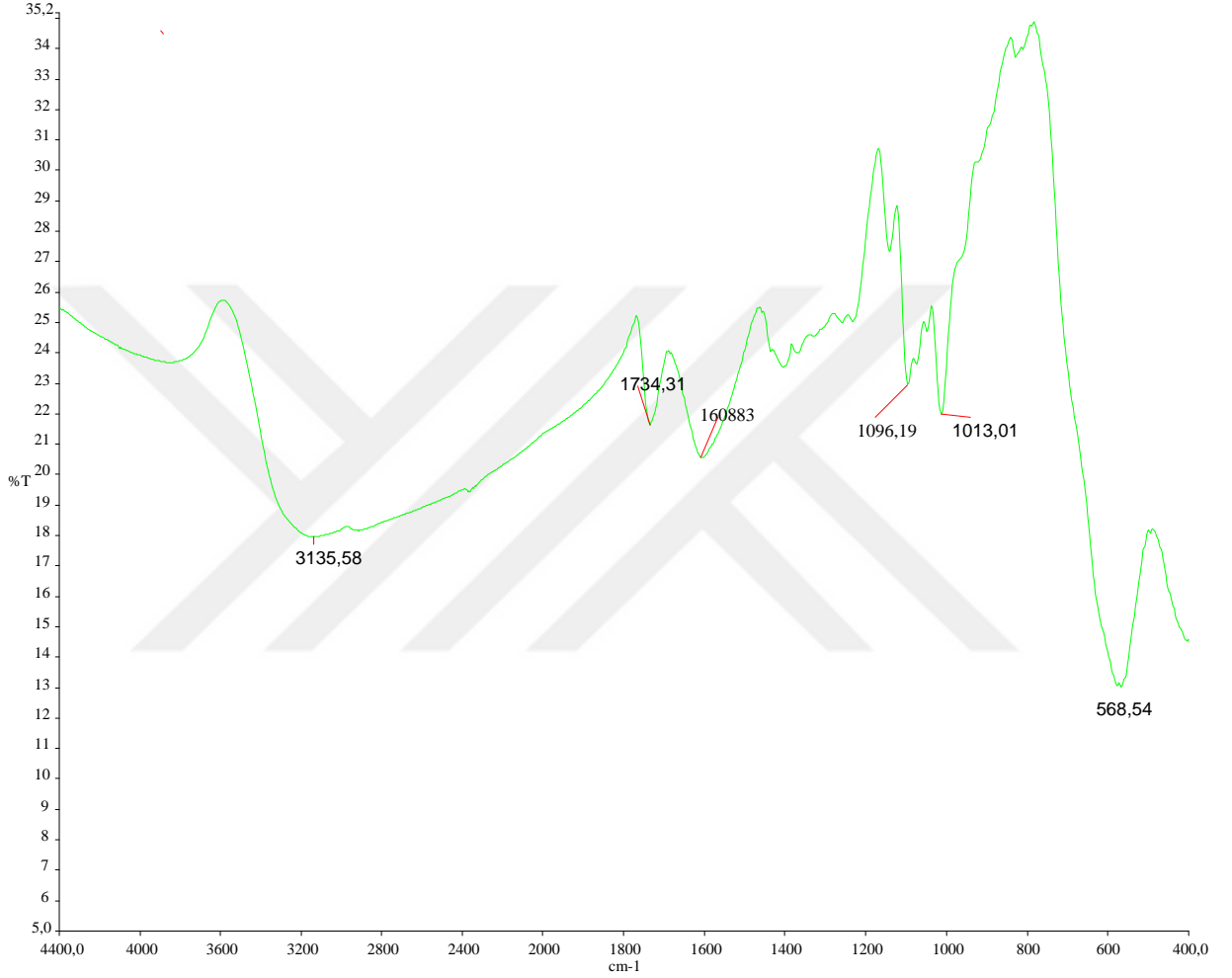
Adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi için sabit sıcaklıkta pH=4'te 100 mg Pektin-F₃O₄ adsorbent dozu ile 5–60 mg/L arasındaki farklı As(V) başlangıç konsantrasyonlarıyla adsorpsiyon deneyleri orbital karıştırıcıda yürütülmüştür. Deneyler 120 dakika sonra sonlandırılmış ve Pektin-F₃O₄ ayrıldıktan sonra As(V) konsantrasyonları ölçülmüştür.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Adsorbentin Karakterizasyonu

4.1.1. FTIR Yapı Analizi

Şekil 4.1’de pektin ile bağlanmış F_3O_4 partiküllerinin FTIR spektrumu verilmiştir.

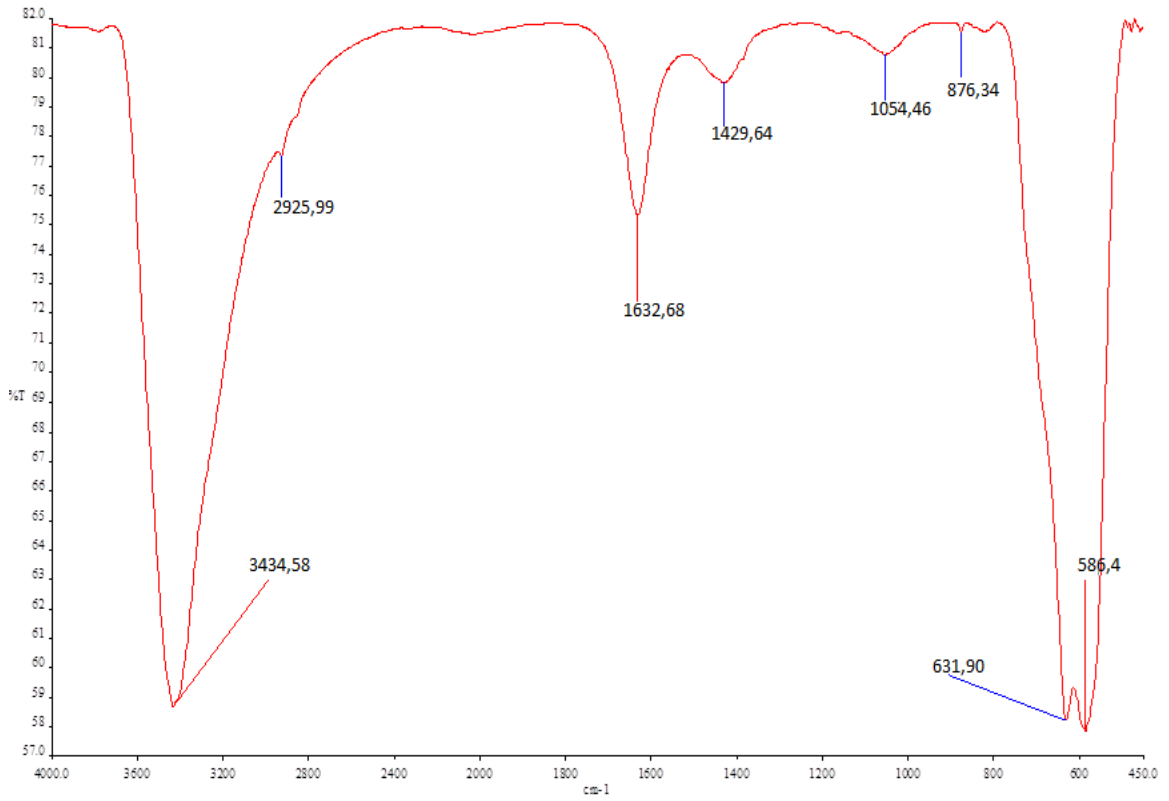


Şekil 4.1. Pektin – F_3O_4 partiküllerinin FTIR spektrumu

Pektin bağlanmış olan F_3O_4 partiküllerinin spektrumlarındaki ekstra pikler pektinin F_3O_4 üzerine başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir. Pektin- F_3O_4 spektrumundaki 3135 cm^{-1} pikin OH titreşimlerinden kaynaklandığı görülmektedir. H_2O moleküllerinin tipik göstergesi olan 1608 piki, sentezlenen pektin- F_3O_4 yüzeyine tutunmuş olarak kalan su bulunduğunu göstermektedir. Saf F_3O_4 partiküllerinin spektrumlarında görülmemesine karşın Pektin- F_3O_4 partiküllerinin spektrumunda görülen 1734 piki serbest karboksilik asit içindeki C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1096 piki karboksilik asit ve alkol grubu C-OH geriliminin titreşiminden, 1013 piki ise pektin içerisindeki şeker monomerleriyle

ilişkilidir. En yüksek yoğunluklu pik 568'de görülmektedir. Bu pik Fe_3O_4 kristal yapısındaki Fe-O bağına karşılık gelmektedir. Bu metal oksitler için karakteristik olarak oktahedral ve tetrahedral kristal yapısında bulunan metalin verdiği titreşimden kaynaklanmaktadır.

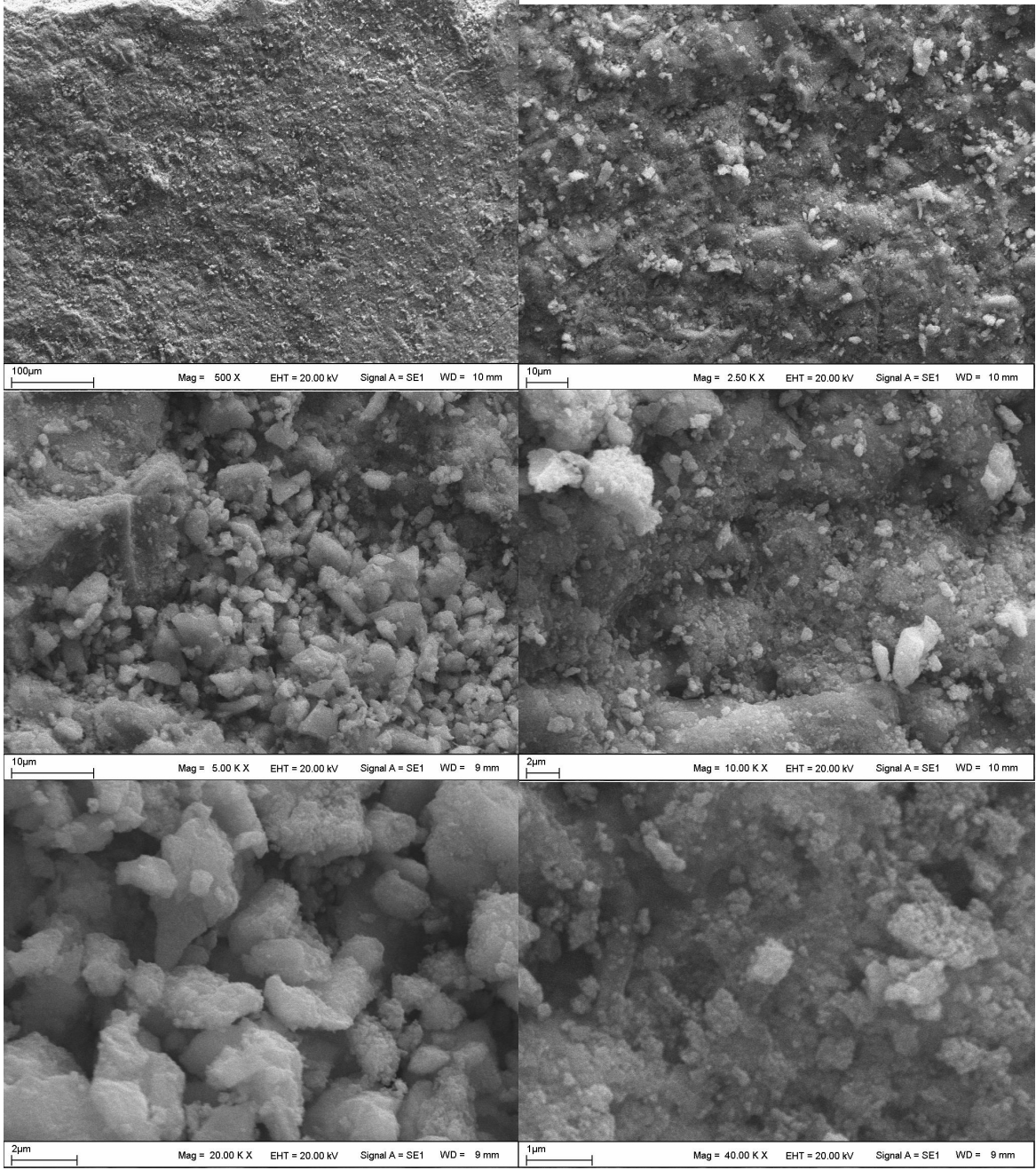
Şekil 4.2'de ise saf Fe_3O_4 partiküllerinin FTIR spektrumu verilmiştir. Pektin- F_3O_4 partiküllerinin spektrumundan farklı olarak 2925 piki ortamda karbondioksit olduğunu göstermektedir. 1429 pikinin ise OH eğilme titreşiminden kaynaklandığı görülmektedir.



Şekil 4.2. Saf F_3O_4 partiküllerinin FTIR spektrumu

4.1.2. SEM Yüzey Analizi

Taramalı elektron fotoğraflarıyla pektin- F_3O_4 yüzey analizi incelenmiştir. Pektin- F_3O_4 partiküllerinin 500, 2500, 5000, 10000, 20000 ve 40000 kat oranlarında büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Pektin-F₃O₄ partiküllerinin SEM görüntüleri

SEM görüntülerinden nanopartiküllerin küresel oldukları ve ortalama yarıçaplarının 100 nm civarlarında olduğu anlaşılmaktadır. SEM görüntülerinden pektin-F₃O₄ partiküllerinin pürüzlü bir yüzeye ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca partiküllerin daha geniş agregatlar halinde kümleşme eğiliminde olduğu görülmektedir.

4.1.3. BET Analizi

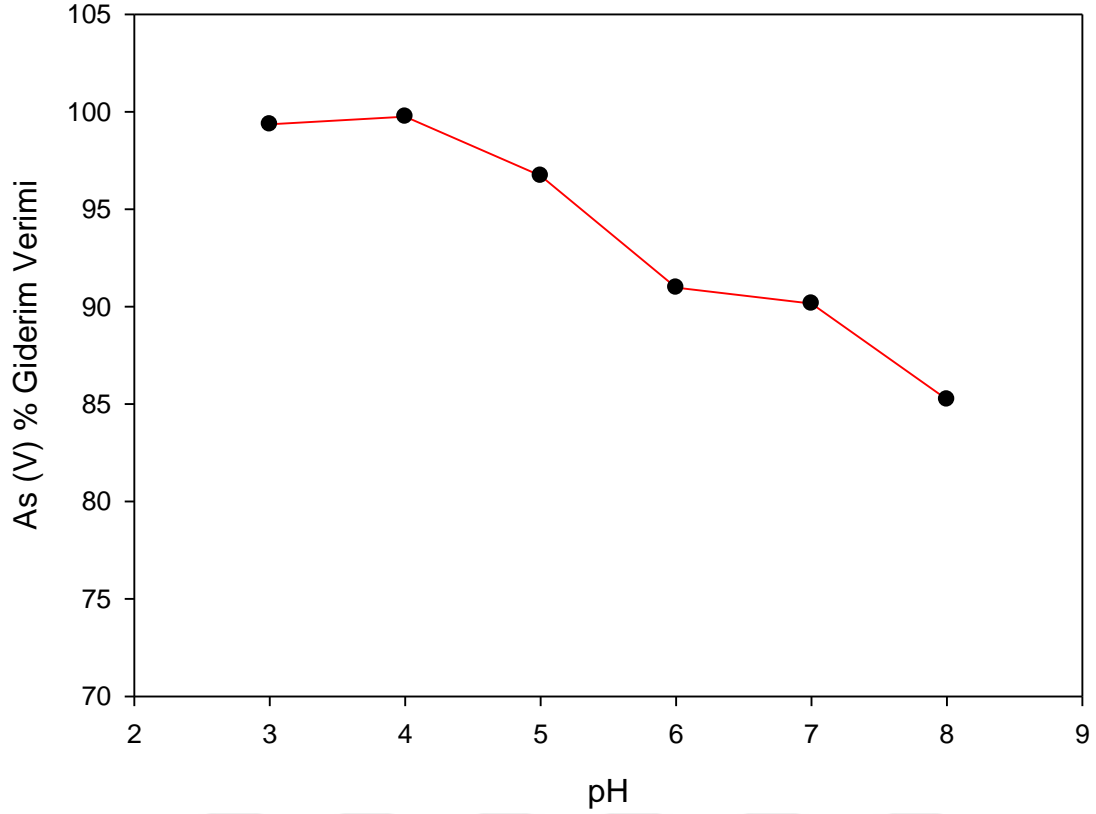
Pektin-F₃O₄ partiküllerinin BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu analizleri yapılmıştır. BET analizinden elde edilen verilere göre pektin-F₃O₄ partiküllerinin yüzey alanının 58,5024 m²/g olduğu görülmüştür. Ayrıca partiküllerin toplam gözenek hacmi 0,110848 cm³/g olarak bulunmuştur. Gözenek boyutlarının ise 8,1355 nm çapında olduğu görülmüştür.

4.2. As (V) Adsorpsiyon Deneyleri

4.2.1. pH'ın Etkisi

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

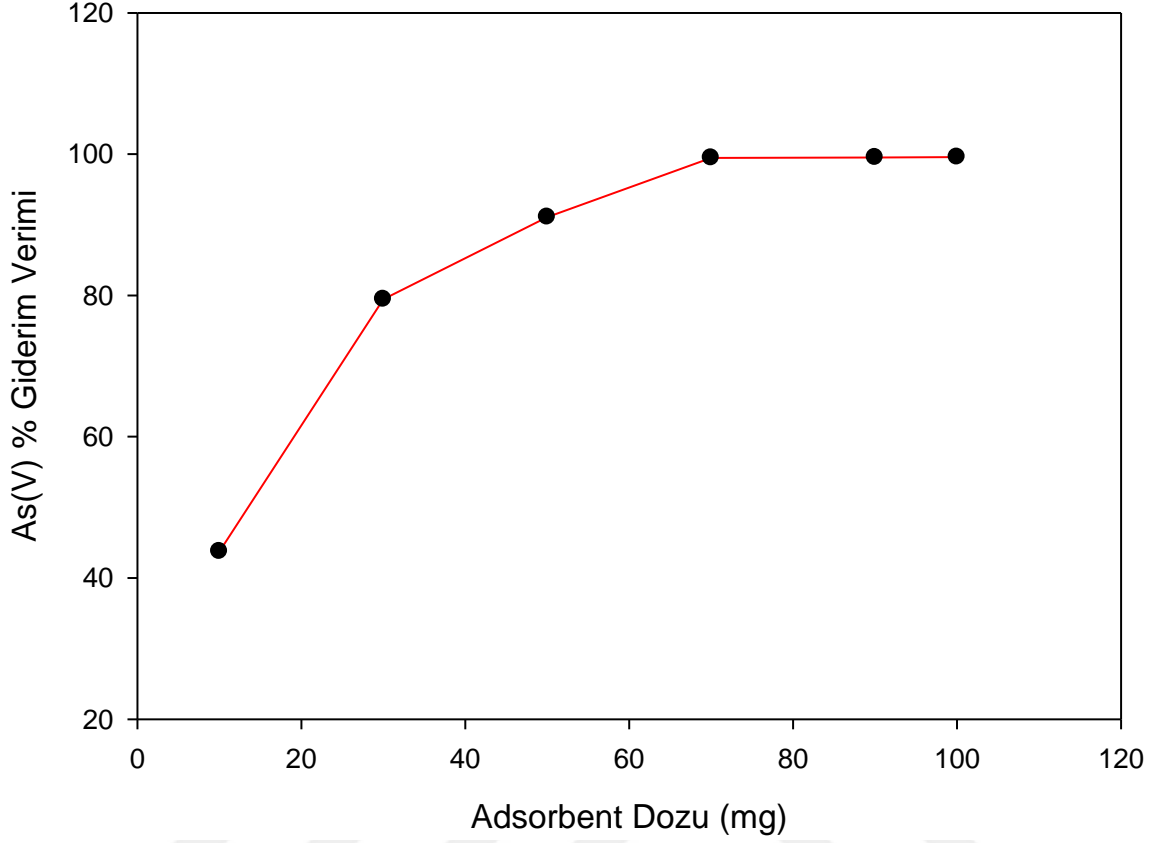
Farklı pH değerlerinin pektin-F₃O₄ nano magnetit partikülleri ile As(V) giderimine etkisini belirlemek için pH 2 ila 8 değerleri arasında deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.3'te farklı pH değerlerindeki As(V) % giderim verimleri gösterilmiştir. Düşük pH değerlerinde As(V) giderim veriminin arttığı, pH değerlerinin artmasıyla ise giderim verimi düştüğü belirlenmiştir. pH 4'te en yüksek As(V) giderimi gözlenmiştir. Bunun nedeni pH 3-6 arasında As(V)'in H₂AsO₄⁻ formunda bulunmasıdır. Ayrıca pH artmasıyla adsorbent yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğu azalmıştır ve As(V) giderim verimi elektrostatik çekim kuvvetinin azalmasından dolayı düşmüştür.



Şekil 4.4. As(V) giderimine pH'ın etkisi

4.2.2. Adsorbent Dozunun Etkisi

As(V) giderimine başlangıç pektin-F₃O₄ dozunun etkisini belirlemek için 10-100 mg aralığında dozlarla deneyler yürütülmüştür. 60 µg/L As(V) çözeltisinin 40mL'si ile 120 dakika boyunca farklı adsorbent dozajlarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.4'te adsorbent dozunun As(V) giderim verimine etkisi gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere adsorbent dozunun artmasıyla As(V) konsantrasyonu gittikçe azalmış, belli bir noktadan sonra ise sabitlenmiştir. 50mg ve üzeri dozajlarda As(V) konsantrasyonunun standart değer olan 10 µg/L'nin altına indiği görülmüştür. 80mg (2 g/L) adsorbent dozunun neredeyse %100 As(V) giderimi gerçekleştirdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Adsorbent dozunun As(V) giderimine etkisi

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi çözeltideki iyonlar ile yüzeye adsorbe olan iyonlar arasındaki denge durumunu ifade eder ve adsorbent ile hedef molekül arasındaki etkileşimi ifade eder. Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Langmuir ve Freundlich denklemleri en yaygın olarak kullanılan izotermilerdir. Pektin-F₃O₄ ile As(V) adsorpsiyonunu karakterize etmek için Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır.

Adsorpsiyon izotermi belirlenmesi için sabit sıcaklıkta pH=4'te 100 mg Pektin-F₃O₄ adsorbent dozu ile 5–60 mg/L arasındaki farklı As(V) başlangıç konsantrasyonlarıyla adsorpsiyon deneyleri orbital karıştırıcıda yürütülmüştür. Elde edilen datalardan Langmuir ve Freundlich izotermi sabitleri hesaplanmış ve adsorpsiyonun hangi izoterme uygun olduğu belirlenmiştir.

Langmuir izotermi lineer formülü;

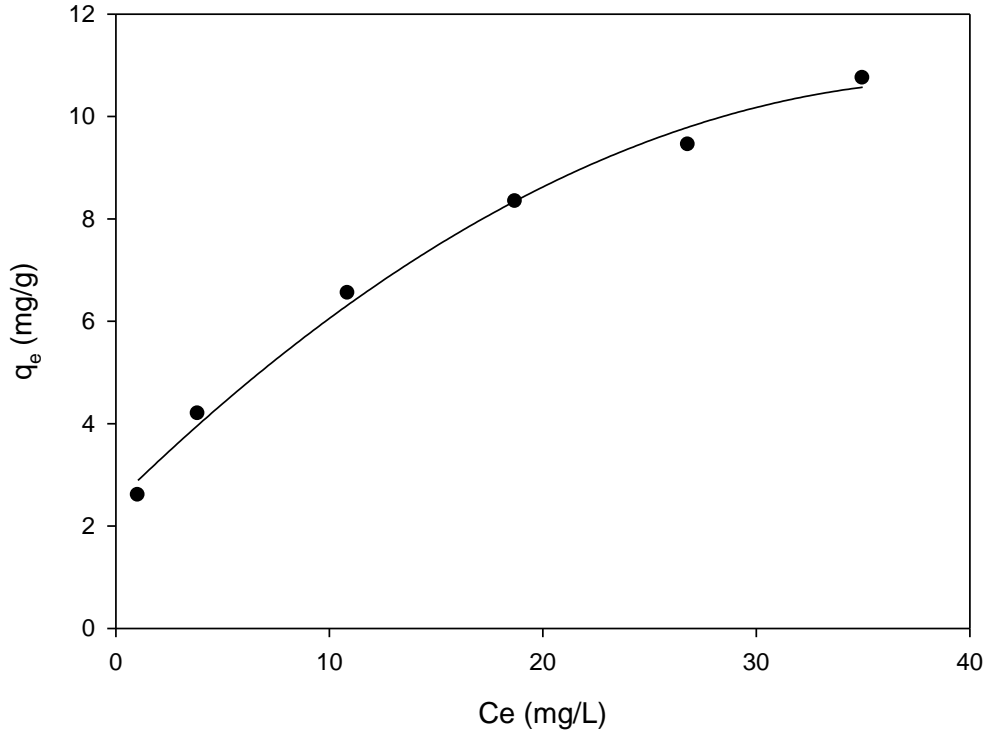
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4.1)$$

Freundlich izoterminin lineer formülü;

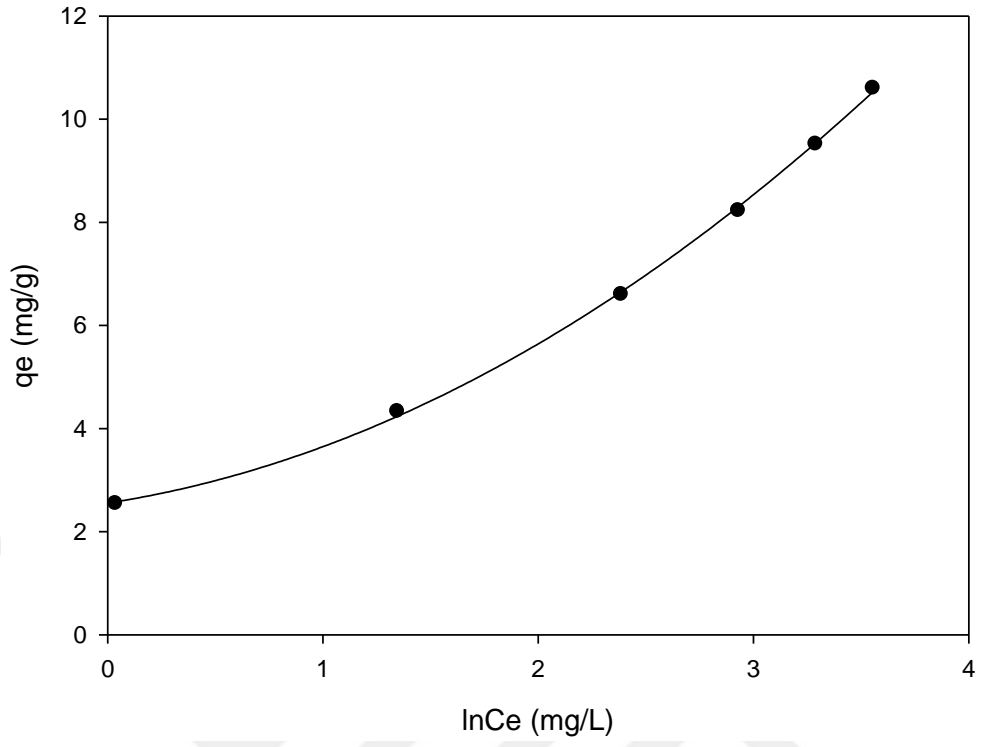
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.2)$$

Bu eşitliklerde, C_e ; adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L) q_e ; birim adsorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_m ; yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı, mg/g, b ; Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili sabit, K_F ; Adsorbat ile adsorbent arasındaki ilişkinin gücünü gösterir [(mg/g) (L/mg)^{1/n}], n ; Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir.

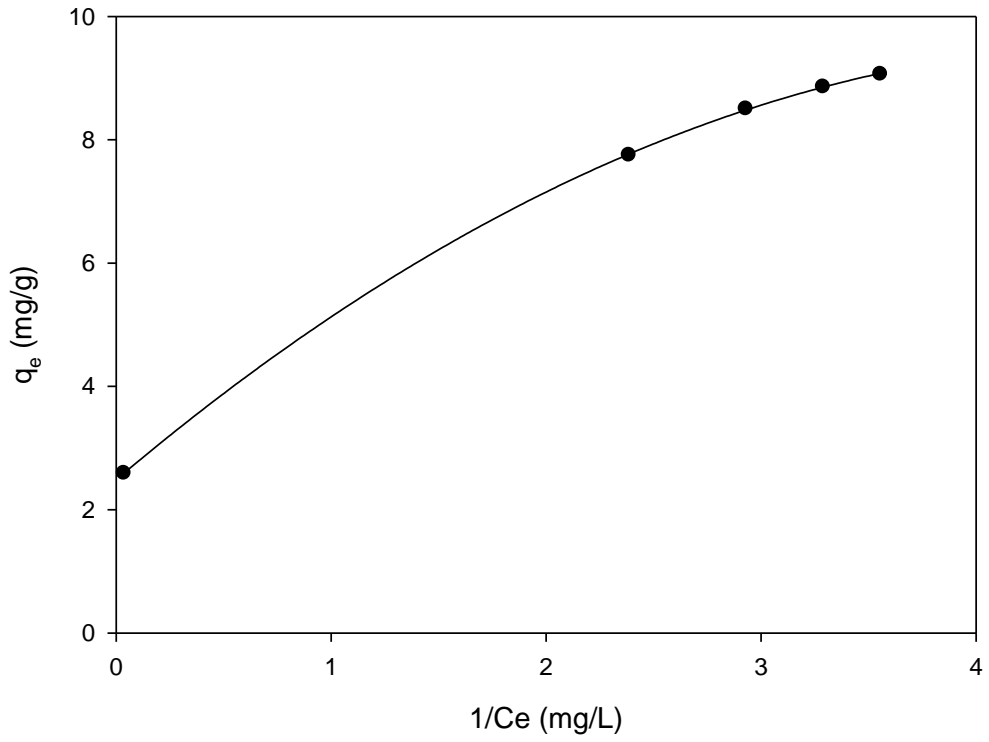
Şekil 4.5'te Pektin-Fe₃O₄ nano magnetitin deneysel adsorpsiyon kapasitesi grafik üzerinde gösterilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermleri ile modellenen adsorpsiyon grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.6. Deneysel adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 4.7. Freundlich izoterm grafiği



Şekil 4.8. Langmuir izoterm grafiği

Langmuir ve Freundlich izotermlerinin katsayıları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere Langmuir ve Freundlich izotermi için kolerasyon katsayıları sırasıyla 0,9843 ve 0,9987 olarak hesaplanmıştır. Pektin-F₃O₄ ile As(V) adsorpsiyonunun iki izoterme de uyduğu ancak Freundlich izotermi ile daha çok uyduğu gözlenmiştir. Deneysel verilerden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 10,75 mg/g olarak bulunmuştur. Langmuir ve Freundlich izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 9,06 ve 10,60 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1. İzoterm katsayıları

Deneysel	Langmuir Sabitleri			Freundlich Sabitleri		
	q _m	b	R ²	K _F	n	R ²
10,75	9,81	0,3463	0,9843	2,51	2,46	0,9987

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

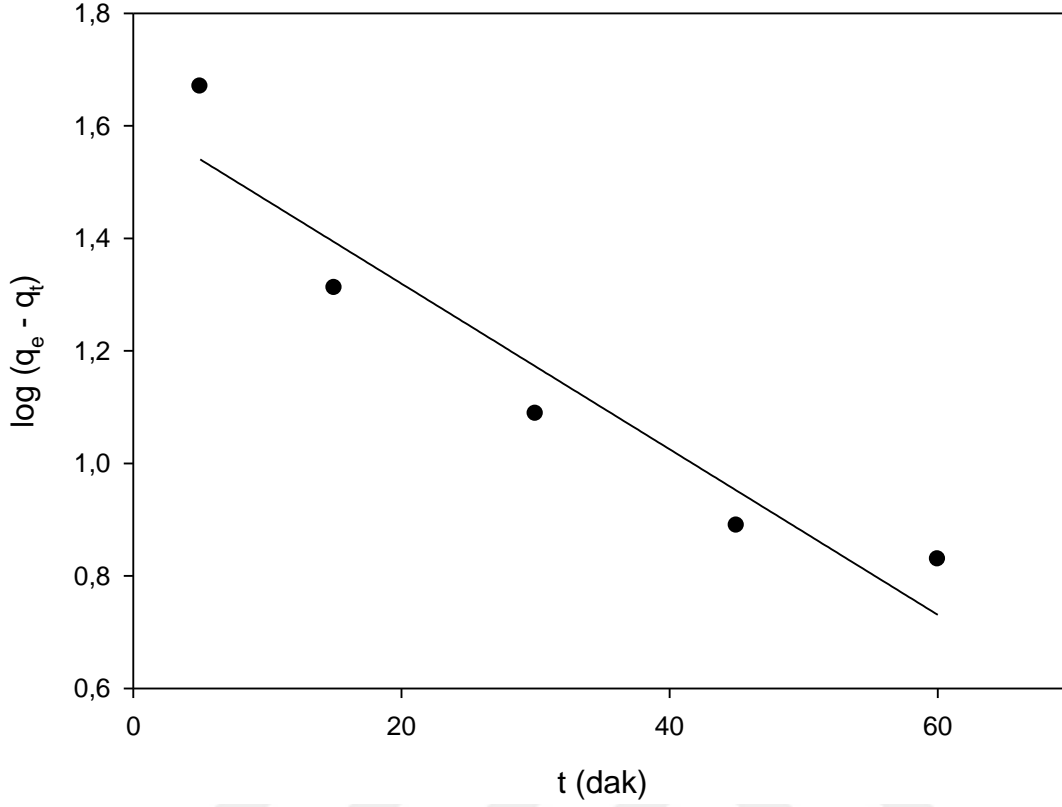
Adsorpsiyon kinetiği ile etkin adsorbent-adsorbat temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Kütle transferi ve kimyasal reaksiyon gibi adsorpsiyon işlemini kontrol eden mekanizmaların belirlenmesi için deneysel verilere birinci ve ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Ölçülen konsantrasyonların adsorbent yüzey konsantrasyonuna eşit olduğu kabul edilmiştir.

İlk olarak Langergren tarafından türetilmiş olan katı faz adsorpsiyonunun esas alındığı

Langergren yalancı birinci derece hız ifadesi şu şekilde verilir;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (4.3)$$

Birinci derece hız kinetiğinin uygulanabilir olması için log(q_e – q_t)’ye log q_e grafiğinin doğrusal olması gerekmektedir. Şekil 4.7’de pseudo birinci derece hız grafiği verilmiştir.

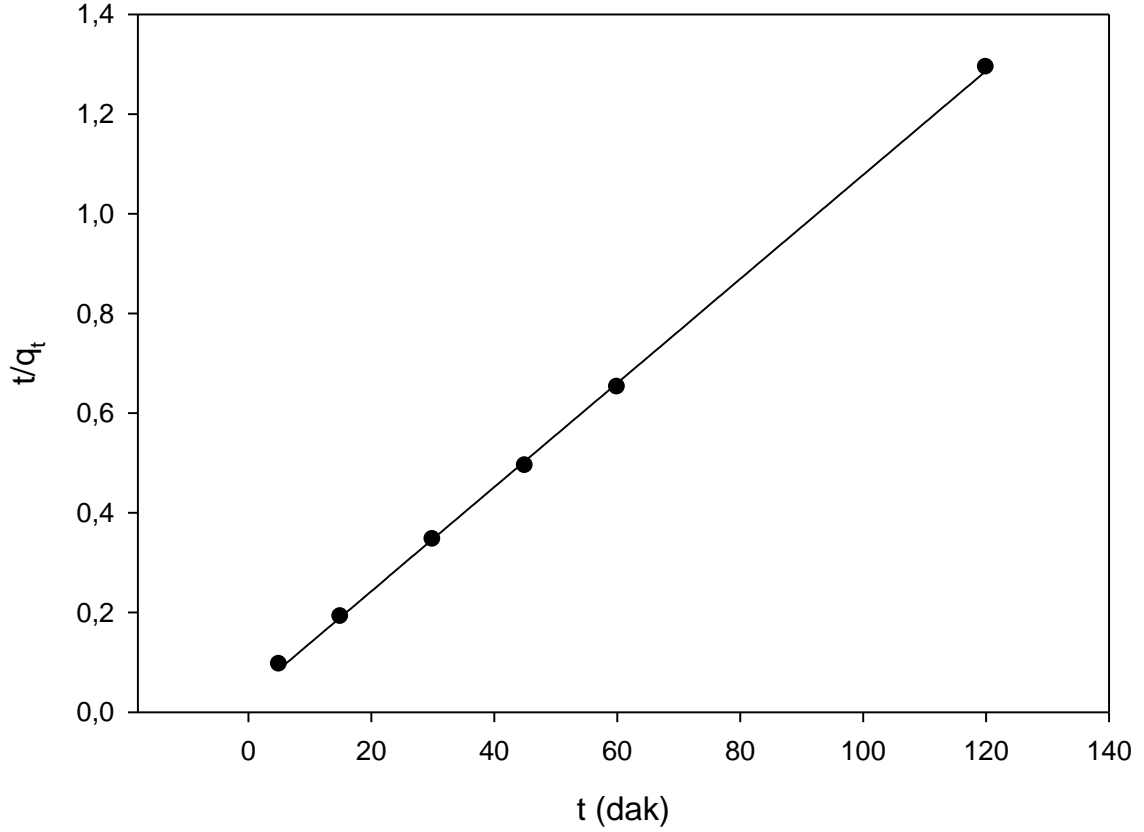


Şekil 4.9. Pseudo birinci derece kinetik grafiği

Ho ve McKay tarafından geliştirilen ikinci derece kinetik hız ifadesi ise şu şekilde verilir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.4)$$

İkinci derece kinetiğin uygulanabilir olması için t/q_t ye karşı t grafiğinin doğrusal olması gereklidir. Şekil 4.8'de pseudo ikinci derece hız grafiği verilmiştir.



Şekil 4.10. Pseudo ikinci derece kinetik grafiği

Çizelge 4.2’de pseudo birinci ve ikinci derece kinetik modellerin parametreleri verilmiştir. Çizelge 4.2’de görüldüğü üzere birinci ve ikinci derece kinetik modellerin kolerasyon katsayısı sırasıyla 0,9064 ve 0,9997 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara göre pektin-Fe₃O₄ nano magnetit ile As(V) adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri

Birinci Derece Kinetik			İkinci Derece Kinetik		
k ₁ (1/dak)	q _e (µg/g)	R ²	k ₂ (1/dak)	q _e (µg/g)	R ²
0,00638	41,10	0,9064	0,1124	29,23	0,9997

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada pektin-F₃O₄ adsorbent madde olarak sentezlenmiş ve As(V) adsorpsiyonu üzerindeki etkinliği araştırılmıştır. Pektin-nanokompozitin karakterizasyonu için BET, SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır. BET analizinden elde edilen verilere göre pektin-F₃O₄ partiküllerinin yüzey alanının 58,5024 m²/g, toplam gözenek hacminin 0,110848 cm³/g, gözenek boyutlarının ise 8,1355 nm çapında olduğu görülmüştür. SEM görüntülerine bakıldığında ise pektin-F₃O₄ partiküllerinin neredeyse küresel olduğu ve yarıçaplarının ortalama 100 nm civarında olduğu belirlenmiştir. FTIR spektrumlarından elde edilen verilere göre pektin'in F₃O₄ üzerine başarılı bir şekilde kaplandığı gözlemlenmiştir.

Adsorpsiyon deneylerinde pH, adsorbent dozu, temas süresi ve As(V) başlangıç dozunun adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Düşük pH değerlerinde As(V) gideriminin arttığı ve optimum giderimin pH 4'te gerçekleştiği belirlenmiştir. Adsorbent dozunun etkisi incelendiğinde adsorbent dozunun artmasıyla giderim verimi belirli bir noktaya kadar artmış ve ardından sabitlenmiştir.

Adsorpsiyon işlemini kinetik açıdan incelemek için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece hız modellerine ait grafikler çizilmiş ve parametreler hesaplanmıştır. Birinci ve ikinci derece kinetik modellerin kolerasyon katsayısı sırasıyla 0,9064 ve 0,9997 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara göre pektin-Fe₃O₄ nano magnetit ile As(V) adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğu belirlemek için Lanmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiş ve izoterm parametreleri hesaplanmıştır. Langmuir ve Freundlich izotermi için kolerasyon katsayıları sırasıyla 0,9843 ve 0,9987 olarak hesaplanmıştır. Pektin-F₃O₄ ile As(V) adsorpsiyonunun iki izoterme de uyduğu ancak Freundlich izotermi ile daha çok uyduğu gözlemlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermilerinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 9,06 ve 10,60 mg/g olarak bulunmuştur.

Yapılan çalışmalarda Pektin-F₃O₄ ile etkili bir As(V) giderimi gerçekleştiği ortaya konmuştur. Sentezlenen bu adsorbent ile As(V)'in standart değeri olan 10 µg/L'nin altına başarıyla düşürüldüğü belirlenmiştir.

Bu çalışmada kesikli sistem ile As(V) giderimi yapılmış olup sürekli sistemlerdeki etkinliği de araştırılmalıdır. Ayrıca adsorbentin verimliliğini test etmek için, adsorpsiyon işleminden sonra uygun bir desorpsiyon ozeltisi ile desorbe edilerek tekrar kullanılabilirliği araştırılmalıdır.



KAYNAKLAR

Aragon, A.R., 2004. Development of a rapid small scale column testing procedure for the evaluation of arsenic adsorption media, Doktora Tezi, The University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico.

Atkins, P. W., 2001, Fizikokimya. 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara.

Hu, X.L., Yin, D.Q., 2012. Synthesised magnetic nanoparticles coated zeolite (MNCZ) for the removal of arsenic (As) from aqueous solution. J. Exp. Nanosci. 1-10.

Baskan, M., Pala, A., 2009. İçme Sularında Arsenik Kirliliği : Ülkemiz Açısından Bir Değerlendirme. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi, 1, 69-79

Basu, T., Ghosh, U.C., 2011. Influence of groundwater occurring ions on the kinetics of As (III) adsorption reaction with synthetic nanostructured Fe (III) Cr (III) mixed oxide. Desalination 266, 25-32.

Biswas B.K., Inoue J. 2008. Inoue K. Adsorptive removal of As(V) and As(III) from water by a Zr(IV)-loaded orange waste gel, Journal of Hazardous Materials, 154, 1-3, 1066-1074.

Bilgin, A. ve Baklaya, N., 2003. Atıksudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımı, Ekoloji Çevre Dergisi, 12, 1-4.

Bissen, M. and Frimmel, FH., 2003. Arsenic - a review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility, Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 31, 9-18.

Burguera, M. and Burguera, J.L., 1997. Analytical Methodology for Speciation of Arsenic in Environmental and Biological Samples, Talanta, 44, 1581-1604.

Caniyılmaz, S., 2005. Arsenic Removal from Groundwater by Fe - Mn Oxidation and Microfiltration, Yüksek Lisans Tezi, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA.

Chandra, V., Park, J., Chun, Y., Lee, J.W., Hwang, I., Kim, K.S., 2010. Water dispersible magnetite reduced graphene oxide composites for arsenic removal. ACS Nano 4 (7), 3979-3986

- Chen, B., Zhu, Z., Ma, J., Qiu, Y., Chen, J., 2013. Surfactant assisted CeeFe mixed oxide decorated multiwalled carbon nanotubes and their arsenic adsorption performance. *J. Mater. Chem. A* 1, 11355-11367
- Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Koay, F.L.G., Azni, I., 2007, Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, *Desalination*, 217, 139–166.
- Chowdhury, S.R., Yanful, E.K., 2010. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal *J. Environ. manage.* 91, 2238-2247.
- Chutia P., Kato S., Kojima T., Satokawa S., 2008. Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites, *Journal of Hazardous Materials*, 62, 204-211
- Çakıroglu Mehmet Efe, 2009. Demir Oksitler İle İçme Sularından Arsenik Giderimi Yüksek Lisans Tezi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü
- Çakmakçı M., Baspınar A.B., Balaban Ü., Uyak V, Koyuncu __, Kınacı C., 2008. İçme Sularında Arsenik ve Giderme Yöntemleri, Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları'08 Sempozyumu, İstanbul, 3-6 Kasım
- Çolak M., Gemici Ü., Tarcan G., 2003. The Effects Of Colemanite Deposits On The Arsenic Concentrations Of Soil And Groundwater In Igdeköy-Emet, Kütahya, Turkey, *Water, Air, and Soil Pollution*, 149, 127–143.
- Çöl M. and Çöl C., 2004. Arsenic Concentrations in the Surface, Well, and Drinking Waters of the Hisarcik, Turkey, Area, Human and Ecological Risk Assessment: An international journal, 10, 461–465.
- Darban, A.K., Kianinia, Y., Taheri-Nassaj, E., 2013. Synthesis of nano- alümina powder from impure kaolin and its application for arsenite removal from aqueous solutions. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 11 (19), 1-11.
- Deedar, N., Irfan, A., Ishtiaq, Q.A., 2009. Evaluation of the adsorption potential of titanium dioxide nanoparticles for arsenic removal. *J. Environ. Sci.* 21, 402-408.

- Deliyanni, E.A., Bakoyannakis, D.N., Zouboulis, A.I., Matis, K.A., 2003. Sorption of As (V) ions by akaganeite-type nanocrystals. *Chemosphere* 50, 155-163.
- Duker, A.A., Carranza, E.J.M. ve Hale, M., 2005. Arsenic geochemistry and health, *Environment International*, 31, 631–641.
- EPA 600, 2001. Laboratory Study on the Oxidation of Arsenic III to Arsenic V, United States Environmental Protection Agency, EPA 600-R-01-021, USEPA, Washington, DC.
- EPA 815, 2000. Arsenic Occurrence in Public Drinking Water Supplies, United States Environmental Protection Agency, EPA-815-R-00-023, USEPA, Washington, DC.
- Feng, L., Cao, M., Ma, X., Zhu, Y., Hu, C., 2012. Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *J. Hazard. Mater.* 217e218, 439e446.
- Fujimoto M., 2001. The Removal of arsenic from drinking water by Carbon adsorption, MS Thesis, Michigan State University, Michigan.
- Gemici Ü., Tarcan G., Helvacı C., Somay A. M., 2008. High arsenic and boron concentrations in groundwaters related to mining activity in the Bigadic_ borate deposits (Western Turkey), *Applied Geochemistry*. 23, 2462-2476.
- Gholami, M.M., Mokhtari M.A., Aameri, A., Fard, M.R.A., 2006. Application of reverse osmosis technology for arsenic removal from drinking water. *Desalination*. 200, 725-727
- Gizli, N. ve Demircioğlu, M., 2009. “Suda Arsenik: Kimyası ve Uzaklaştırılması”, TMMOB İzmir Kent Sempozyumu, 08-10.01.2009, İzmir.
- Goswami, A., Raulb, P.K., Purkaita, M.K., 2012. Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles. *Chem. Eng. Res. Des.* 90, 1387-1396.
- Gupta, K., Ghosh, U.C., 2009. Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(-III)e titanium(IV) binary mixed oxide from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 161(2e3), 884-892

Gülbaşı, G., (2009). Doğal Materyallerle (Kula Volkaniti Ve Zeolit) Sulardan Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.

Habashi, F., 1995. Handbook of Extractive Metallurgy, Universite Leval, Canada.

Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. Journal of Hazardous Materials. 147, 381–394

Henke, K. 2009, Arsenic Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment. Henke, K. (eds.), John Wiley & Sons Ltd., Great Britain, 569p.

Hlavay, J., Polyak, K., 2005. Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water. J. Colloid Interface Sci. 284, 71-77.

Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 34:451-465.

Höl, A., 2005. _norganik Arsenik Deristirilmesi ve Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 109s.

İçme Kullanma Suları Danışma Kurulu Toplantı Tutanağı, 19.08.2008

İkizoğlu, E., 2008. Sularda arsenik, Kimya Mühendisleri Odası Kimya Mühendisliği Dergisi, 170, 28-30.

Jain C.K. and Ali I., 2000. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. Water Research. 34, 4304-4312.

Jang, M., Shin, E.W., Park, J.K., Choi, A.S.I., 2003. Mechanisms of arsenate adsorption by highly-ordered nano-structured silicate media impregnated with metal oxides. Environ. Sci. Technol. 37, 5062-5070.

JEKEL M., Amy G. 2006. Arsenic removal during drinking water treatment in Interface Science in Drinking Water Treatment. Ed: Newcombe G., Dixon D., 193-207.

Johnston, R. ve Heijnen, H., 2001. Safe Water Technology, United Nations synthesis report on Arsenic in Drinking Water,

Kanel, S.R., Che, J., Manning, B., Charlet, L., Choi, H., 2006. Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2045-2050

Kanel, S.R., Manning, B., Charlet, L., Choi, H., 2005. Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 39 (5), 1291-1298

Kashi, B., Robert, P. H., Satish G. 1986. "A Treatment Process for Removal of Mixed Inorganic Klassen, C.D., Amdur, M.O., Doull, J., Toxicology. 3th Ed. Macmillan Publishing Company, Nevyork, USA

Kohnhorst, A., Paul P., 2000. Testing Simple Arsenic Removal Methods. *Water, Sanitation And Hygiene: Challenges of The Millennium. 26th WEDC Conference.* 177 – 181.

Kong, S., Wang, Y., Zhan, H., Yuan, S., Yu, M., Liu, M., 2014. Adsorption/oxidation of arsenic in groundwater by nanoscale Fe-Mn binary oxides loaded on zeolite. *Water Environ. Res.* 86 (2), 147-155

Kumar, P.S., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., Sivanesan, S., 2010. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, Article in press.

Lata Sneh, Samadder S.R. 2016. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review, *Journal of Environmental Management*, 387-406

Lakshamanan, 2007. A systematic study of arsenic removal from drinking water using coagulation – filtration

Ma, J., Zhu, Z., Chen, B., Yang, M., Zhou, H., Li, C., Yu, F., Chen, J., 2013. One-pot, largescale synthesis of magnetic activated carbon nanotubes and their applications for arsenic removal. *J. Mater. Chem. A* 1, 4662-4666.

- Malana, M.A., Qureshi, R.B., Ashiq, M.N., 2011. Adsorption studies of arsenic on nano aluminium doped manganese copper ferrite polymer (MA, VA, AA) composite: kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J.* 172, 721-727
- Martinson, C.A., Reddy, K.J., 2009. Adsorption of arsenic (III) and arsenic (V) by cupric oxide nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 336, 406-411.
- Mayo, J.T., Yavuz, C.T., Yean, S., Cong, L., Shipley, H., Yu, W., Falkner, J., Kan, A., Tomson, M. ve Colvin, V.L. 2007. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8,71–75.
- Mohan D., Charles U., Pittman Jr. A., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 1-53.
- Mohana D., Charles U., Pittman Jr. A. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-2,1-53.
- Mondal P; Majumder C.B., Mohanty M., 2006. Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments , *Journal of Hazardous Materials* 137, 464-479.
- Namasiyawam, C., Kavitha, D. 2002. Removal of Congo Red From Water by Adsorption onto Activated Carbon Prepared From Coir Pith, an Agricultural Solid Waste. *Dyes and Pigments*, 54: 47-58.
- Natim, S.A., Mitra, S., 2012. Adsorption of arsenic on multiwall carbon nanotube/zirconia nano hybrid for potential drinking water purification. *J. Colloid Interface Sci.* 375, 154-159.
- Newcombe, R.L., 2003. Arsenic Removal from Drinking Water, Ph.D. Thesis, University of Idaho.
- Ng, K.S, Ujang Z., Clech L.P., 2004. Arsenic Removal Technologies for Drinking Water Treatment *Environmental Science and Bio/Technology* 3, 43-53.
- Nriagu J.O., 1994. Arsenic in the Environment: Part I: Cycling and characterization, John Wiley Sons, Inc., p: 1-15.

- Onnby, L., Pakade, V., Mattiasson, B., Kirsebom, H., 2012. Polymer composite adsorbents using particles of molecularly imprinted polymers or aluminium oxide nanoparticles for treatment of arsenic contaminated waters. *Water Res.* 46, 4111-4120.
- Pal, B.N., 2001. Granular Ferric Hydroxide for Elimination of Arsenic from Drinking Water, in *Technologies for Arsenic Removal From Drinking Water*, 59-68.
- Parsons, J.G., Lopez, M.L., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., 2009. Determination of arsenic (III) and arsenic (V) binding to microwave assisted hydrothermal synthetically prepared Fe₃O₄, Mn₃O₄, and MnFe₂O₄ nanoadsorbents. *Microchem. J.* 91, 100-106
- Pena, M., Meng, X.G., Korfiatis, G.P., Jing, C.Y., 2006. Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1257-1262.
- Petrusevski B., van der Meer W., Baker J., Kruis F., Sharma S.K. 2007. Schippers J.C., Innovative approach for treatment of arsenic contaminated groundwater in Central Europe, *Water Science and Technology: Water Supply*, 7, 131-138.
- Pokhrel, D., Viraraghavan, T., 2006. *Arsenic Removal From Aqueous Solution By Iron Oxide-Coated Fungal Biomass: A Factorial Design Analysis*. Springer. *Water, Air, and Soil Pollution* 173, 195–208
- Pontius, FW., Brown, KG., Chen, CJ., 1994. Health implications of arsenic in drinking-water. *Journal American Water Works Association.* 86(9), 52-63
- Rahmani, A.R., Ghaffari, H.R., Samadi, M.T., 2011. A comparative study on arsenic (III) removal from aqueous solution using nano and micro sized zero-valent iron. *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.* 8 (2), 175-180.
- Reddy, P.G., 2004. *Removal of Arsenic from Drinking Water by Iron Oxide Coated Pumice Stone*, (Yüksek Lisans Tezi), Department of Environmental Science and Engineering, The University of Texas
- Saha, B. Bains R.; Greenwood F., 2005. *Physicochemical Characterization of Granular Ferric Hydroxide (GFH) for Arsenic(V) Sorption*

Saha, S., Sarkar, P., 2012. Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide. *J. Hazard. Mater.* 227-228, 68-78

Sarıkaya, Y., (2000). *Fizikokimya*, 3. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.

Savina, I.N., English, C.J., Whitby, R.L.D., Zheng, Y., Leistner, A., Mikhalovsky, S.V., Cundy, A.B., 2011. High efficiency removal of dissolved As (III) using iron nanoparticle-embedded macroporous polymer composites. *J. Hazard. Mater.* 192, 1002-1008

Sharma, A., Verma, N., Sharma, A., Deva, D., Sankararamakrishnan, N., 2010. Iron doped phenolic resin based activated carbon micro and nanoparticles by milling: synthesis, characterization and application in arsenic removal. *Chem. Eng. Sci.* 65, 3591-3601

Sharma, V.K., Shon, M., 2009. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International.* 35, 743–759

Shih, M.C., 2005. An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination*, 172, 85-97.

Sigdel A., Park J., Kwak H., Park P., 2016. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto hydrous iron oxide-impregnated alginate beads, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 35 (2016) 277–286

Singh, N., Singh, S.P., Gupta, V., Yadav, H.K., Ahuja, T., Tripathy, S.S., Rashmi, 2012. A process for the selective removal of arsenic from contaminated water using acetate functionalized zinc oxide nanomaterials. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 00, 1-7.

Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., 2002, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*, 17, 517–568.

Smith L. B., 2004. Arsenic Treatment by Ozonation and Cartridge Filtration. PhD Thesis, University of Alaska Anchorage,

Smith, J.M. 1970. *Chemical Engineering Kinetics*, 2 nd ed., Kogakusha, Japonya, 541s.

Sun, B., Macka, M. and Haddad P. R., 2004. Speciation of Arsenic and Selenium by Capillary Electrophoresis, *Journal of Chromatography A*, 1039, 201-208

Tekbas, Ö.F., Ogur, R., 2008. Arsenik, İçme Suları ve Sağlık. *Memleket-Mevzuat Dergisi-Yerel Yönetim Araştırma Yardım ve Eğitim Derneği*, Aralık, Cilt:4 Sayı:42, 48-52.

Thirunavukkarasu, O.S., 2002. Removal of Arsenic from Drinking Water, PhD Thesis, University of Regina, Regina, Saskatchewan.

Thirunavukkarasu, O.S., Viraraghavan, T. and Subramanian, K.S., 2003. Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide. *Water SA*, 29, 161-170.

Tok, S., 2009. Doğal Zeolit (Klinoptilolit) İle Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Treybal, R.E. 1981. *Mass Transfer Operations*, Mc Graw-Hill, Singapore, 240s.

Tuğba Türk, Manyetit Çekirdekli Fe-Hidrotalsit, 2009. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, sf4

Tuutijarvi, T., Lu, J., Sillanpaa, M., Chen, G., 2010. Adsorption mechanism of arsenate on crystal-Fe₂O₃ nanoparticles. *J. Environ. Eng. ASCE* 136 (9), 897-205

Türk, T., Alp, I., 2014. Arsenic removal from aqueous solutions with Fe-hydroxide supported magnetite nanoparticle. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 732-738.

U.S. EPA, 2002. Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water, U.S. EPA/National Service Center for Environmental Publications, Cincinnati, USA.

Vitela-Rodriguez, A.V., Rangel-Mendez, J.R., 2013. Arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro (oxide) nanoparticles. *J. Environ. Manage.* 114, 225-231

Wang, Y. ve Reardon, E.J., 2001. Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water, *Appl. Geochem.*, 16, 531-539.

Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E.S. 2003. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*) *Environmental Pollution*, 125 : 385-392.

Weber, J.R. 1972. Physicochemical Processes For Water Quality Control. WileyInterscience, New York, USA.

Wee, H.Y., 2003. Characterization And Stabilization Of Arsenic In Water Treatment Residuals. Yüksek Lisans Tezi, Texas A&M University, Texas, 92s

YE T., Min W., Xiaobo L., Pei H., Yong H. 2011. Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption, Journal of Hazardous Materials, 193, 10–16.

Zhang, G., Ren, Z., Zhang, X., Chen, J., 2012. Nanostructured Iron (III)-copper (II) Binary Oxide: a Novel Adsorbent for Enhanced Arsenic Removal from Aqueous Solutions. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.059>.

Zhang, S., Niu, H., Cai, Y., Zhao, X., Shi, Y., 2010. Arsenite and arsenate adsorption on co-precipitated bimetal oxide magnetic nano materials: MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄. Chem. Eng. J. 158, 599-607.

Zhang, W., Singh, P., Paling, E. ve Delides, S., 2004. Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores, Minerals Engineering, 17, 517-524.

Zhu, G., 1996. Arsenic Removal from Drinking Water by Enhanced Coagulation, PhD Thesis, The University of Texas at Arlington, Arlington.

Zhu, H., Jia, Y., Wua, X., Wanga, H., 2009. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. J. Hazard. Mater. 172, 1591-1596

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Berkin ÜSTÜNYILDIZ
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 27.08.1989 Tarsus
Medeni hali : Bekar
Telefon : 03443001681
e-posta : berkinuy@gmail.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ / Çevre Mühendisliği	2017
Lisans	Çukurova / Çevre Mühendisliği	2014
Lise	Mustafa Kemal Anadolu Lisesi	2007

İş Denevimi

Yıl	Yer	Görev
2015-2017	KSÜ	Araştırma Görevlisi
2017-	Düzce Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Yağmur UYSAL, Berkin ÜSTÜNYILDIZ (2016). Beş Kademeli Modifiye Bardenpho Prosesi ile Atıksulardan Azot ve Fosfor Giderimi. KSU. Journal of Engineering Sciences, 19(1), 46-53.

2. Y. UYSAL*, B. ÜSTÜNYILDIZ, İ. AKGÜRBÜZ, Y. ARIKAN, A. CANBAKIŞ, E. ATICI, A. DİZLE, 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON CIVIL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING konferansı dahilinde 8 – 10 May 2017 DoubleTree by Hilton Hotel Avanos – Cappadocia, Nevşehir, Turkey (Poster) abstract book p. 118

Hobiler

Yüzme, Rafting, Parasailing, Rüzgar Söfr

