İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIKSULARDAN ÇEŞİTLİ ADSORBANLARLA ARSENİK GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Yaşar Andelib ERDOĞAN

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2005

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIKSULARDAN ÇEŞİTLİ ADSORBANLARLA ARSENİK GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yaşar Andelib ERDOĞAN
(506021007)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 9 Mayıs 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Haziran 2005

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nuran DEVECİ
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ekrem EKİNCİ
Prof.Dr. Günay KOCASOY (Boğaziçi Ü.)

HAZİRAN 2005

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca değerli fikirlerini ve tavsiyelerini benimle paylaşan, yardımlarını ve desteğini asla esirgemeyen, gösterdiği anlayışı asla inkar edemeyeceğim saygıdeğer hocam Prof. Dr. Nuran DEVECİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımla ilgili birçok önemli konu ve noktadaki değeri ölçülemeyecek katkılarından dolayı bölüm başkanımız Prof. Dr. Tuncer ERCİYES'e ve Prof. Dr. Servet TİMUR'a teşekkürlerimi sunarım. Gerek eğitimim, gerekse tez çalışmalarım boyunca maddi, manevi desteklerini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Yüksel AVCIBAŞI-GÜVENİLİR'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Analizlerin gerçekleştirilmesi aşamasında beni devamlı güleryüzle karşılayan ve tecrübeleriyle yol gösteren değerli büyüğüm Kim. Müh. Müberra ARSLAN'a ve arkadaşlarım Aybars GÜVEN ve Özgenur KAHVECİOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca her konuda desteklerini esirgemeyen değerli arkadaş ve meslektaşlarım Ayşenur GÜL'e, Didem SALOĞLU-OMAY'a, Serkan ÇAĞLI'ya Merve ÇETİNKAYA'ya ve Taner BOSTANCI'ya teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Son olarak bugün burada olmama en çok katkıda bulunan, tüm yaşamım boyunca madden ve manen yanımda olmuş aileme sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2005 Y. Andelib ERDOĞAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **vi**
TABLO LİSTESİ **vii**
ŞEKİL LİSTESİ **ix**
SEMBOL LİSTESİ **xii**
ÖZET **xiii**
SUMMARY **xv**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. ARSENİK İLE İLGİLİ TEMEL BİLGİLER **3**
2.1. Maddenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 3
2.2. Arsenik Kaynakları 6
2.2.1. Doğal Kaynaklar 6
2.2.2. Antropojenik Kaynaklar 6
2.3. Tür Dağılımı 8
2.4 Toksisite 10
2.4.1. Doğa Üzerindeki Zararlı Etkileri 10
2.4.2. İnsan Sağlığı Üzerindeki Zararlı Etkileri 10
2.5 Yönetmelikler 11
2.6 Giderim Yöntem ve Teknolojileri 13
2.6.1. Kimyasal Çöktürme 13
2.6.2. İyon Değişimi 14
2.6.3 Membran Prosesleri 14
2.6.4 Adsorpsiyon 15

3. ADSORPSİYON TEORİSİ **16**
3.1 Fiziksel Adsorpsiyon 17
3.2 Kimyasal Adsorpsiyon 18
3.3 Değişim Adsorpsiyonu 18
3.4 Adsorpsiyon İzotermleri 18
3.4.1 Freundlich İzotermi 19
3.4.2 Langmuir İzotermi 20
3.4.3 B.E.T İzotermi 22
3.4.4 Diğer İzotermler 22
3.4.5 İzoterm Verilerinin Kullanımı 23
3.5 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 24
3.5.1 Adsorbat Özellikleri 24
3.5.2 Adsorban Özellikleri 24
3.5.3 pH 25
3.5.4 Sıcaklık 25
3.5.5 Yarışan İyonların Varlığı 25
3.6 Adsorpsiyon Kinetiği 25
3.7 Adsorpsiyon Termodinamiği 27

3.8 Desorpsiyon ve Geri Kazanım 29
3.9 Adsorbanlar 30
3.9.1 Uçucu Küller 30
3.9.2 Turba 31
3.9.3 Zeolitler 31
3.9.4 Kil Mineralleri 31
3.9.5 Aktif Alümina 32
3.9.6 Aktif Karbon 32
3.9.7 Chitosan 34

4. AKTİF KARBON İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER 36
4.1 Fiziksel Özellikler 37
4.2 Kimyasal Özellikler 38
4.2.1 Oksijen Yüzey Grupları 39
4.2.2 Kül İçeriği 39
4.3 Atıksu Arıtımında Aktif Karbon Kullanımı 40
4.4 Aktif Karbon ile Arsenik Giderimi 41

5. CHİTOSAN İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER 42
5.1 Chitosanın Fizikokimyasal Özellikleri 43
5.1.1 Deasetilasyon Derecesi 43
5.1.2 Moleküler Ağırlık 43
5.1.3 Kristalinite 44
5.1.4 Çözünürlük 44
5.2 Chitosanın Atıksu Arıtımında Kullanımı 45
5.4 Chitosan ile Arsenik Giderimi 46

6. DENEYSEL ÇALIŞMA 47
6.1 Malzemeler 47
6.1.1 Kimyasallar 47
6.1.2 Hazırlanan Çözeltiler 47
6.1.3 Kullanılan Cihazlar 49
6.2 Yöntem 50
6.2.1 Adsorbanların Karakterizasyonu 50
6.2.1.1 Aktif Karbon 50
6.2.1.2 Chitosan 50
6.2.2 Giderim Deneyleri 51
6.2.2.1 Uygun pH'ın Belirlenmesi 52
6.2.2.2 Temas Süresinin Belirlenmesi 52
6.2.2.3 Uygun Katı/Sıvı Oranının Belirlenmesi 52
6.2.2.4 İzotermlerin Çıkarılması ve Sabitlerin Belirlenmesi 53
6.2.2.5 Kinetik Analiz 53
6.2.2.6 Termodinamik Analiz 53
6.2.3 Numunelerin Analizi 53
6.2.4 Desorpsiyon Deneyleri 54
6.2.5 Adsorbanların Modifikasyonu 55
6.2.5.1 Aktif Karbon 55
6.2.5.2 Chitosan 56

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 58
7.1 Adsorbanların Karakterizasyonu 58

7.2 Giderimde Uygun Koşulların Belirlenmesi 60
7.2.1 Uygun pH'ın Belirlenmesi 60
7.2.2 Denge Süresinin Tespiti 63
7.2.3 Uygun Adsorban Dozunun Belirlenmesi 66
7.2.4 İzotermlerin Çıkarılması 69
7.2.5 Kinetik Analiz 80
7.2.6 Termodinamik Analiz 88
7.2.7 Desorpsiyon Deneyleri 91
7.2.8 Belirlenen Şartlarda Atıksu Arıtımı 94
7.3 Modifiye Malzemelerle Elde Edilen Sonuçlar 96
7.3.1 Sentetik Ortam Sonuçları 96
7.3.2 Atıksu Arıtımında Elde Edilen Sonuçlar 99

8. VARGILAR VE ÖNERİLER 101

KAYNAKLAR 103

EKLER 109

ÖZGEÇMİŞ 119

KISALTMALAR

AAS **:** Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
As(III) **:** Arsenit
As(V) **:** Arsenat
BET **:** Brunauer, Emmet ve Teller
DD : Deasetilasyon Derecesi
DMA **:** Dimetil Arsinik Asit
EDTA **:** Etilen Diamin Tetra Klorür
EPA **:** Environmental Protection Agency
FTIR **:** Fourier Transform Infra Red Spectroscopy
GA : Glutaraldehit
GAC **:** Granüler Aktif Karbon
KAC **:** Polimer-Aktif Karbon Kompoziti
GC **:** Glutaraldehitle Çapraz Bağlanmış Chitosan
ICP **:** Inductively Coupled Plasma Spectroscopy
MMA **:** Monometil Arsonik Asit
PVA **:** Polivinil Alkol
TGC **:** Tiyoüre Aşılanmış Glutaraldehitle Çapraz Bağlanmış Chitosan
THF : Tetrahidrofuran

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1.	Sık rastlanan arsenik bileşikleri hakkında fiziksel ve kimyasal bilgi ……	4
Tablo 2.2.	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği deşarj standartları……	12
Tablo 3.1.	Dağılma sabiti ve elverişlilik ilişkisi……..	21
Tablo 3.2.	Ağır metal gideriminde klinoptilolit ve çabazit ile elde edilen sonuçlar……..	31
Tablo 6.1.	Çalışmada kullanılan aktif karbon numunesinin özellikleri……...	50
Tablo 6.2.	AAS ile diğer metaller için gerçekleştirilen analizlerin koşulları..	54
Tablo 6.3.	Modifiye chitosan üretim koşulları…….	56
Tablo 7.1.	Chitosanın çözünürlüğü……..	62
Tablo 7.2.	As(V) iyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu yoluyla gideriminde adsorban dozunun tutunma miktarı ve giderim yüzdesi üzerindeki etkisi…….	66
Tablo 7.3.	As(III) iyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu yoluyla gideriminde adsorban dozunun tutunma miktarı ve giderim yüzdesi üzerindeki etkisi…….	67
Tablo 7.4.	Adsorban dozunun arttırılmasının arsenat giderimi üzerine etkisi..	68
Tablo 7.5.	Adsorban dozunun arttırılmasının arsenit giderimi üzerine etkisi..	69
Tablo 7.6.	As (V) iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyonunda saptanan Langmuir sabitleri……	71
Tablo 7.7.	As (V) iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyonunda saptanan Freundlich sabitleri…….	72
Tablo 7.8.	As (III) iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyonunda saptanan Langmuir sabitleri……	74
Tablo 7.9.	As(III) iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyonunda saptanan Freundlich sabitleri……..	74
Tablo 7.10.	Hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri……...	76
Tablo 7.11.	Hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri……..	77
Tablo 7.12.	Arsenit chitosan çifti için saptanan Langmuir izoterm sabitleri…..	79
Tablo 7.13.	Freundlich izoterm sabitleri…….	80
Tablo 7.14.	As(V) iyonlarının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunda hız sabitinin çeşitli başlangıç konsantrasyonları için aldığı değerler….	81
Tablo 7.15.	Arsenat iyonlarının aktif karbon üzerinde adsorpsiyonunda gözenek difüzyonu hız sabitleri……	82
Tablo 7.16.	As(III) iyonlarının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunda hız sabitinin çeşitli başlangıç konsantrasyonları için aldığı değerler….	83
Tablo 7.17.	Arsenit iyonlarının aktif karbon üzerinde adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için hesaplanan gözenek difüzyonu hız sabitleri…….	84
Tablo 7.18.	Arsenat-chitosan eşleşmesinde adsorpsiyon hız sabitleri……	85
Tablo 7.19.	Çeşitli başlangıç derişimleri için hesaplanan gözenek difüzyonu hız sabitleri ……..	86

Tablo 7.20. Arsenit-chitosan eşleşmesinde adsorpsiyon hız sabitleri……. 87
Tablo 7.21. Arsenit-chitosan eşleşmesinde gözenek difüzyonu hız sabitleri…. 88
Tablo 7.22. As(V) iyonlarının aktif karbon üzerindeki farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik sabitler……... 88
Tablo 7.23. As(III) iyonlarının aktif karbon üzerindeki farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik sabitler…… 89
Tablo 7.24. Arsenat iyonlarının chitosan üzerinde adsorpsiyonunda termodinamik parametreler…….. 90
Tablo 7.25. Arsenit iyonlarının chitosan üzerinde adsorpsiyonunda termodinamik parametreler…….. 91
Tablo 7.26. Sanayiden elde edilen atıksuların nitelikleri…… 94
Tablo 7.27. Atıksu deneylerinin işlem koşulları ve elde edilen sonuçlar…… 95
Tablo 7.28. İşlem sonunda yapılan analiz sonucu tespit edilen diğer metallere ait konsantrasyon değerleri……... 96
Tablo 7.29. Modifiye aktif karbon numunelerinin arsenat ve arsenit giderimindeki kapasiteleri…… 96
Tablo 7.30. Atıksu arıtımında modifiye malzemelerle ulaşılan arsenat ve arsenit giderim seviyesi…… 100
Tablo 8.1. Arsenat ve arsenit gideriminde en uygun işlem koşulları…… 101

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Arsenik türleri için Eh (indirgenme potansiyeli)-pH grafiği……. 8
Şekil 2.2 : Arsenit türlerinin pH'a bağlı dağılımı…….. 9
Şekil 2.3 : Arsenat türlerinin pH'a bağlı dağılımı…….. 9
Şekil 3.1 : Adsorpsiyon olayının kademeleri……. 16
Şekil 3.2 : (a) Tek tabakada (monomoleküler) adsorpsiyon ve (b) çoklu tabakada (multimoleküler) adsorpsiyonun şematik gösterimi….. 17
Şekil 3.3 : Birinci dereceden Lagergren hız ifadesi sabitlerinin bulunması... 27
Şekil 3.4 : Van't Hoff çizimi ile adsorpsiyon entalpi ve entropisinin bulunması……... 29
Şekil 3.5 : Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin şematik gösterimi ….. 29
Şekil 4.1 : Aktif karbonun ve gözenek yapısının şematik modeli…….. 37
Şekil 4.2 : Aktif karbonun gözenek yapısını gösteren TEM fotoğrafı……... 38
Şekil 4.3 : Aktif karbon formları (a) pelet, (b)granül, (c) toz……. 38
Şekil 4.4 : Aktif karbonda yeralan oksijen yüzey grupları……. 39
Şekil 5.1 : Chitin ve chitosanın kimyasal yapısı……. 42
Şekil 6.1 : Chitosanın tipik IR spektrogramı ……. 51
Şekil 6.2 : Aktif karbon-PVA kompoziti üretiminin gerçekleştirildiği deney düzeneği ……..... 55
Şekil 7.1 : Deneysel çalışmada kullanılan aktif karbon numunesinin Zeta Potansiyeli ölçümleri …… 58
Şekil 7.2 : Deneysel çalışmada kullanılan chitosan numunesinin Zeta Potansiyeli ölçümleri……. 58
Şekil 7.3 : Ham chitosanın FT-IR spektrogramı……..... 59
Şekil 7.4 : Arsenat iyonlarının aktif karbon üzerinde adsorpsiyonunda uygun pH'ın belirlenmesi…….. 60
Şekil 7.5 : Arsenit iyonlarının aktif karbon üzerinde adsorpsiyonunda tutunma miktarının pH'a bağlı değişimi…… 60
Şekil 7.6 : Arsenat iyonlarının chitosan üzerinde adsorpsiyonunda uygun pH'ın belirlenmesi……. 61
Şekil 7.7 : Arsenit iyonlarının chitosan üzerinde adsorpsiyonunda uygun pH'ın belirlenmesi …… 63
Şekil 7.8 : As(V) iyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu yoluyla gideriminde yeterli temas süresinin bulunması …… 63
Şekil 7.9 : As(III) iyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu yoluyla gideriminde yeterli temas süresinin bulunması …… 64
Şekil 7.10 : Arsenat iyonlarının chitosan üzerinde adsorpsiyonunda denge süresinin belirlenmesi ……... 65
Şekil 7.11 : Arsenit iyonlarının chitosan üzerinde adsorpsiyonunda denge süresinin belirlenmesi …… ……. 65
Şekil 7.12 : Arsenat iyonlarının chitosan üzerinde adsorpsiyonunda uygun adsorban dozunun belirlenmesi …… 68
Şekil 7.13 : Arsenit iyonlarının chitosan üzerinde adsorpsiyonunda uygun adsorban dozunun belirlenmesi……... 69

Şekil 7.14 **:** As(V) iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi…… 70
Şekil 7.15 **:** As(V) iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyonunda Langmuir sabitlerinin çeşitli sıcaklıklar için bulunması …….. 71
Şekil 7.16 **:** As(V) iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyonunda Freundlich sabitlerinin çeşitli sıcaklıklar için bulunması …… 72
Şekil 7.17 **:** Arsenit iyonlarının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklar için adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi … 73
Şekil 7.18 **:** As(III) iyonlarının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunda Langmuir sabitlerinin çeşitli sıcaklıklar için bulunması ……. 73
Şekil 7.19 **:** As(III) iyonlarının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunda Freundlich sabitlerinin çeşitli sıcaklıklar için bulunması …… 74
Şekil 7.20 **:** Arsenat iyonlarının çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi……..... 75
Şekil 7.21 **:** Arsenat iyonlarının chitosan ile adsorpsiyonunda Langmuir sabitlerinin çeşitli sıcaklıklar için bulunması……... 76
Şekil 7.22 **:** Arsenat iyonlarının chitosan ile adsorpsiyonunda Freundlich sabitlerinin çeşitli sıcaklıklar için bulunması …….. 77
Şekil 7.23 **:** Arsenit iyonlarının chitosan ile adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi …… 78
Şekil 7.24 **:** Arsenit iyonlarının chitosan ile adsorpsiyonunda Langmuir sabitlerinin çeşitli sıcaklıklar için bulunması …… 78
Şekil 7.25 **:** Arsenit iyonlarının chitosan ile adsorpsiyonunda Freundlich sabitlerinin çeşitli sıcaklıklar için bulunması …… 79
Şekil 7.26 **:** As(V) iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyonunda adsorpsiyon hız sabitinin ve adsorpsiyon derecesinin bulunması 80
Şekil 7.27 **:** As(V)-aktif karbon eşleşmesi için gözenek difüzyonunun karakterizasyonu …….. 81
Şekil 7.28 **:** As(III) iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyonunda a adsorpsiyon hız sabitinin ve adsorpsiyon derecesinin bulunması 82
Şekil 7.29 **:** As(III)-aktif karbon eşleşmesi için gözenek difüzyonunun karakterizasyonu …….. 83
Şekil 7.30 **:** Arsenat iyonlarının chitosan ile adsorpsiyonunda adsorpsiyon hız sabitinin bulunması …… 84
Şekil 7.31 **:** Gözenek difüzyonunun karakterizasyonu …… 85
Şekil 7.32 **:** Arsenit iyonlarının chitosan ile adsorpsiyonunda adsorpsiyon hız sabitinin bulunması ……..... 86
Şekil 7.33 **:** Arsenit iyonlarının chitosan üzerinde adsorpsiyonunda gözenek difüzyonu hız sabitinin belirlenmesi ……. 87
Şekil 7.34 **:** As(V) iyonlarının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu için Van't Hoff çizimi. ……... 88
Şekil 7.35 **:** As(III) iyonlarının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu için Van't Hoff çizimi. ……... 89
Şekil 7.36 **:** As(V) iyonlarının chitosan üzerinde adsorpsiyonu için Van't Hoff çizimi. ……. 90
Şekil 7.37 **:** As(III) iyonlarının chitosan üzerinde adsorpsiyonu için Van't Hoff çizimi. ……. 91
Şekil 7.38 **:** Arsenat yüklü aktif karbonun rejenerasyonunda elde edilen veriler ……..... 92

Şekil 7.39 **:** Arsenit yüklü aktif karbonun rejenerasyonunda elde edilen veriler …….. 92
Şekil 7.40 **:** Arsenat yüklü chitosanın rejenerasyonunda elde edilen veriler. 93
Şekil 7.41 **:** Arsenit yüklü chitosanın rejenerasyonunda elde edilen veriler... 94
Şekil 7.42 **:** Modifiye chitosan numunelerinin sentetik ortamda As(V) tutma kapasitelerinin ham malzeme ile kıyaslanması…….. 97
Şekil 7.43 **:** Modifiye chitosan numunelerinin sentetik ortamda As(III) tutma kapasitelerinin ham malzeme ile kıyaslanması ……. 98
Şekil B.1 **:** TGC**.**1 no'lu numunenin FT-IR spektrogramı……... 112
Şekil B.2 **:** TGC.2 no'lu numunenin FT-IR spektrogramı……... 112
Şekil B.3 **:** TGC.3 no'lu numunenin FT-IR spektrogramı……... 113
Şekil B.4 **:** TGC.4 no'lu numunenin FT-IR spektrogramı……... 113
Şekil B.5 **:** TGC.5 no'lu numunenin FT-IR spektrogramı..... 114
Şekil B.6 **:** TGC.6 no'lu numunenin FT-IR spektrogramı……... 114
Şekil B.7 **:** TGC.7 no'lu numunenin FT-IR spektrogramı……... 115
Şekil B.8 **:** TGC.8 no'lu numunenin FT-IR spektrogramı……... 115
Şekil B.9 **:** TGC.9 no'lu numunenin FT-IR spektrogramı……... 116
Şekil B.10 **:** GC.1 no'lu numunenin FT-IR spektrogramı…….. 116
Şekil B.11 **:** GC.2 no'lu numunenin FT-IR spektrogramı…….. 117
Şekil B.12 **:** GC.3 no'lu numunenin FT-IR spektrogramı…….. 117
Şekil B.13 **:** GC.4 no'lu numunenin FT-IR spektrogramı…….. 118
Şekil B.14 **:** GC.5 no'lu numunenin FT-IR spektrogramı…….. 118

SEMBOL LİSTESİ

$\mathbf{b}$	: Sabit
$\mathbf{C_e}$	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu
$\mathbf{C_0}$	: Adsorbatın çözeltideki başlangıç derişimi
$\mathbf{C_s}$	: Adsorbatın çözeltideki doygunluk konsantrasyonu
$\mathbf{\Delta G^0}$	: Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
$\mathbf{\Delta H^0}$	: Entalpi değişimi (kJ/mol)
$\mathbf{\Delta S^0}$	: Entropi değişimi
$\mathbf{k, k_{1,ad}\, k_{2,ad}}$	: Adsorpsiyon hız sabitleri
$\mathbf{k_c}$	: Denge sabiti
$\mathbf{K_F}$, $\mathbf{n}$	: Freundlich sabitleri
$\mathbf{K_L}$, $\mathbf{a_L}$	: Langmuir sabitleri
$\mathbf{m}$	: Adsorban miktarı
$\mathbf{q}$	: Herhangi bir t zamanındaki birim adsorban kütlesi başına adsorbe edilmiş madde miktarı (mg/g)'nı
$\mathbf{q_m}$	: Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarının maksimum değeri
$\mathbf{q_e}$	: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı
$\mathbf{q_0}$	: Adsorpsiyon öncesi gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı
$\mathbf{R}$	: Gaz sabiti
$\mathbf{R_L}$	: Dağılma sabiti
$\mathbf{t}$	: Zaman
$\mathbf{T}$	: Mutlak sıcaklık
$\mathbf{x}$	: Adsorplanan adsorbat miktarı
$\mathbf{V}$	: Çözelti hacmi

ATIKSULARDAN ÇEŞİTLİ ADSORBANLARLA ARSENİK GİDERİMİ

ÖZET

Toksik etkisi kanıtlanmış bir element olan arsenik azot (Va) grubuna dahil bir metalloiddir. Doğada -3, 0, +3 ve +5 değerlikli formları mevcutsa da, sulu ortamlarda bu formlardan +3 değerlikli arsenit ve +5 değerlikli arsenat formları yaygındır.

Mobilitesi yüksek bir element olan arseniğin, gerek yer altı, gerekse yerüstü sularında yüksek oranlarda bulunması su, hava ve toprak arasındaki transfer kolaylığı düşünüldüğünde tehlikelidir. Halkın içme suyu olarak doğal kaynaklardan faydalandığı bilinen Hindistan ve Bangladeş gibi ülkelerde yüksek dozda arsenik alımına bağlı olarak karaciğer, böbrek ve sinir sistemi bozuklukları, dolaşım ve kalp yetersizliği, ciltte pullanma, kansızlık, ishal gibi rahatsızlıklar yaygındır.

Yüksek mobilitesi arseniğin atıksularda da kontrolünü zorunlu kılmaktadır. Metalurji, tarım, ormancılık, elektronik, ilaç, cam ve seramik gibi endüstrilerin atıksularında yeralan arsenik için deşarj standartları, ülkemizde, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nce belirli olup, tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerine deşarj durumunda 3 ppm, derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerine deşarj durumunda ise 10 ppm düzeyindedir. Avrupa Birliği entegrasyonu dolayısıyla, bu seviye önümüzdeki yıllarda ağırlıkça %0.1 şeklinde değişecektir. Çevre bilincinin ve duyarlılığının gün geçtikçe artması dolayısıyla, deşarj standartları düşürülmekte ve kurallar sıkılaştırılmaktadır. Bu nedenle, arsenik içeren atıkların arıtımında etkin ve ekonomik yöntemlerin geliştirilmesi gereklidir.

Atıksulardan arsenik giderimi için uygulanan yöntemler koagülasyon/filtrasyon, kireçle yumuşatma, adsorpsiyon prosesleri, iyon değişimi, membran prosesleri olarak sıralanabilir. Adsorban çeşitliliği, işlem kolaylığı ve ekonomikliği adsorpsiyon proseslerini bu yöntemler arasında ön plana çıkarmaktadır. Adsorban olarak kullanılan maddeler arasında, kok, fuller toprağı, alüminyum oksit, linyit, turba, silika jel, aktif alümina, aktif karbon, alümina silikatlar, zeolitler gibi malzemeler sıralanabilir. Adsorbanın geniş yüzey alanına, uygun gözenek hacmine ve gözenek dağılımına, yüksek seçiciliğe ve tüm bunlara kıyasla düşük maliyete sahip olması tercih sebebidir. Proses ekonomisi açısından ise, kolay rejenere edilebilmesi de gereklidir.

Aktif karbon, M.Ö. 1300'lü yıllardan bu yana adsorban olarak değerlendirilmiş bir malzemedir. Günümüzde, endüstriyel atıksulardan aromatikler, hidrokarbonlar, deterjanlar, çözünür boyalar, klorlu çözücüler, fenoller ve hidroksil türevleri gibi kirleticilerin arıtımında aktif karbon ile adsorpsiyonun kesikli/sürekli etkin ve ekonomik uygulamaları bulunmaktadır. İçme suları için arseniğin aktif karbon adsorpsiyonu ile giderimi araştırmacılar tarafından incelenmiş ve etkin sonuçlar ortaya konulmuştur. Aktif karbonun çeşitli ağır metalleri adsorplama kapasitesinin belirlenmesi de pek çok araştırmaya konu olmuştur. Sonuçlar, aktif karbonun tipine, yüzey alanına, gözenek yapısı ve hacmine, aktivasyon metot ve derecesine bağlı olarak farklılık gösterebilmekte ve kimi zaman çelişkili olabilmektedir. Kaynağın son derece yaygın oluşu, göreceli olarak düşük fiyatı, yüksek kapasitesi, pek çok

kirleticinin gideriminde etkin olması, fiziksel ve kimyasal olarak kolaylıkla modifiye edilebilmesi bu konuyu halen güncel ve gelişmeye açık kılmaktadır.

Son yirmi yılda, adsorban olarak ilgi çeken diğer bir malzeme de chitosandır. Doğada selülozdan sonra en yaygın ikinci biyopolimer olan chitinin alkali deasetilasyonu ile üretilen chitosan, yapısal olarak metal iyonlarının gideriminde değerlendirilmeye son derece uygundur. Ancak, malzemenin henüz yüksek miktarlarda üretilmemesi, özelliklerinin geniş ölçüde değişim göstermesi ve diğer adsorbanlara kıyasla pahalı oluşu, arıtım proseslerinde kullanımının yaygınlaşmasını engellemiştir. Ancak, yüksek reaktivitesi dolayısıyla, fiziksel ve kimyasal modifikasyonlara açık oluşu bu madde üzerindeki ilgiyi canlı tutmaktadır.

Bu çalışmada, endüstriyel atıksulardaki arseniğin aktif karbon ve chitosan ile adsorpsiyonu yoluyla gideriminde etkinliği en üst düzeyde tutacak operasyon şartları belirlenmiştir. Bu şartlarda kinetik ve termodinamik sabitler saptanmış, uygun adsorpsiyon izotermleri ile adsorpsiyon tanımlı kılınmıştır. Söz konusu deneyler öncelikle yalnızca arsenik iyonları içeren sentetik çözeltiler ile yürütülmüştür. Belirlenen en uygun koşullar altında, atıksulardan arsenik giderimi deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar sentetik ortam deneylerine ait sonuçlar ile kıyaslanmıştır. Giderimde ulaşılan seviyeyi arttırmak amacıyla, her iki malzeme de kimyasal modifikasyona tabi tutulmuş ve modifiye malzemeler giderim etkinliği bakımından ham malzemeler ile kıyaslanmıştır.

Ham malzemelerle yapılan çalışmaların sonuçları, gerek arsenat gerekse arsenit gideriminde chitosanın daha yüksek kapasitede tutunma sağladığını ortaya koymuştur. Her iki malzeme de arsenat gideriminde daha etkili iken, arsenit giderimi düşük seviyede gerçekleştirmiştir. Ham malzemelerin rejenerasyon kapasiteleri irdelendiğinde ise, kuvvetli asidik ortamda rejenerasyonun uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Aktif karbon %95 gibi yüksek bir oranda rejenere olmuş, öte yandan, arsenat yüklü chitosan yaklaşık %66, arsenit yüklü chitosan ise yaklaşık %85 oranında rejenere edilebilmiştir.

Ham adsorbanların atıksulardan arsenik gideriminde değerlendirildiği deneylerin sonuçları, her iki adsorbanın da gerçek koşullarda %70 oranında kapasite kaybına uğradıklarını göstermiştir. Bu sebeple, atıksuda bulunan diğer metallere yönelik arıtım kademelerinin ardından arsenat ve arsenit adsorpsiyonunun yürütülmesinin uygun olduğu kararına varılmıştır.

Uygulanan modifikasyonların ne derece etkili olduğunun bulunması amacıyla yapılan deneylerde, her iki adsorban için de başarılı neticeler alınmıştır. Gerek sentetik, gerekse gerçek koşullarda erişilen tutunma miktarlarının arttığı görülmüştür. Modifiye aktif karbon numunesi, arsenat gideriminde %14, arsenit gideriminde ise %3.5 oranında daha başarılı olmuştur. Modifiye chitosan numuneleri ise arsenat gideriminde hemen hemen 2.5 kat, arsenit gideriminde ise 1.6 kat yüksek kapasite ile tutunma sağlamıştır.

ADSORPTIVE REMOVAL OF ARSENIC FROM WASTEWATERS BY VARIOUS ADSORBENTS

SUMMARY

Arsenic is a metalloid belonging to Va group in the periodic table of elements. Although it exists in the nature in four oxidation states, -3, 0, +3 and +5, only +3 and +5 states, named as arsenite and arsenate respectively, are commonly found in aqueous environment.

Arsenic is highly mobile in nature. Under the consideration of its mobility, its presence in surface and ground waters indicates a potential threat to human health. In countries such as India and Bangladesh, arsenic is present in waters at high levels and therefore, diseases such as lung, kidney and neurological disorders, circulatatory and cardiac insufficiencies, anemia, diarrehea and skin spots are common in rural inhabitants.

Effluents of metallurgy, agriculture, forestry, electronics, pharmaceuticals, glass, and ceramic industries are contaminated with arsenic. In Turkey, the maximum contaminant level has been set by regulation of water pollution control as 3 mg/L when discharge is to total treatment facilities and 10 mg/L in deep sea discharges. However, with integration to the European Union this standard will get lower as 0.1% by weight. Discharge standards are being continuously revised and lowered. Thus, the need for efficacious and economic methods for removal of arsenic species from industrial wastes is obvious.

Currently applied methods used for arsenic removal can be listed as coagulation/filtration, lime softening, ion exchange, adsorption and membrane processes. Adsorption is one of the most favorable methods due to its advantages such as various available adsorbents, economic and easy nature of process. Coke, lignite, moss, aluminum oxides, alumina silicates, activated carbon and alumina, fuller's earth, clay minerals and zeolites could be listed among widely used adsorbents. An adsorbent material is expected to have high surface area, highly porous nature and should be highly selective for the target metal. It should easily be regenerated to a high extent. In addition, its cost should be low with regard to its properties.

Activated carbon has been utilised as an adsorbent since 1300 B.C. Today, activated carbon is being used in the removal of various pollutants such as aromatics, hydrocarbons, detergents, soluble dyes, chlorinated solvents, phenols and hydroxyl derivatives. Removal of arsenic species from drinking water has been studied by many researchers and results have been shown to be efficient. Removal of heavy metals by adsorption onto activated carbon has also been extensively studied. Results differ by the type of activated carbon, surface area, porosity, activation method and activation extent and are somehow contradictory. However, since activated carbon is an adsorbent with high adsorption/regeneration capacity, has relatively low cost and since it is applicable to many pollutants; it still gains quite important research interest.

Chitosan is one of the other adsorbents drawing as much attention as activated carbon. It is the major derivative of chitin, which is the second most abundant biopolymer in

nature after cellulose. Its structure makes it a good scavenger for metal ions. Chitosan is not produced in massive amounts, its properties show variations in wide extent and it is expensive in comparison to other adsorbents. Therefore, it is not as widely applied in the area of water remediation. Highly reactive nature of this material gives the opportunity to make physical and chemical modifications. Thus, research is still required.

In this study, operation conditions for attaining efficacious removal of arsenic species from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon and chitosan have been determined. At these conditions, kinetic and thermodynamic evaluations have been made and parameters have been calculated. Adsorption has been characterized by isotherms and isotherm parameters have also been calculated. Studies were conducted first by synthetic solutions involving only arsenic species and then by real effluents. In order to increase the adsorptive capacity of raw adsorbents, chemical modifications were applied and the capacities of modified materials were compared to that of raw ones.

The outcomes of the studies done with raw materials have shown that chitosan's adsoption capacity for arsenate and arsenite is higher than activated carbon. Both chitosan and activated carbon were more efficient at arsenate adsorption, while arsenite adsorption was accomplished at a lower extent. Both adsorbents were regenerated in acidic media. Activated carbon was regenerable at almost %95. On the other hand, arsenate loaded chitosan was regenerable only by 66%, while, arsenite loaded chitosan was by 85%.

In the case of removal from industrial effluents, both of the raw adsorbents lost almost 70% of their arsenic adsorption capacity. Therefore, it has been concluded that, multi-step adsorption targeting other existant metals was required to attain higher arsenic removal.

Modified adsorbents were applied to both removal from synthetic and industrial media and their performances were evaluated. Both of the materials were proven to succeed. The adsorptive capacity of modified activated carbon was calculated to be 14% and 3.5% higher in the case of arsenate and arsenite adsorption, respectively. On the other hand, with modified chitosan samples the outcomes were even better. With modified chitosan, almost 2.5 and 1.6 folds increment was observed in arsenate and arsenite removal, respectively.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Arsenik toksik etkileriyle ünlü, doğadaki davranımı oldukça mobil olan bir elementtir. Doğada mineral ve cevherlerde yaygın olarak bulunan arsenik, bunların gerek doğal yollarla çözünmesiyle, gerekse işlenmesi aşamasındaki prosesler neticesinde su ve havaya karışır. Doğada +3, +5, 0 ve -3 değerlikli formlarda bulunur; ancak, su ortamında bu formlardan +3 ve +5 formları yaygındır. Arsenik yayınımını tetikleyen diğer faaliyetler, bu elementi içeren endüstriyel atıkların bilinçsizce deşarj edilmesi, arsenik içeren kimyasalların tarım ve ormancılık gibi sektörlerde yaygın olarak tercih edilmesi ve fosil yakıtların yakılması olarak sıralanabilir.

Bugüne kadar gerçekleştirilen çalışmalar ve araştırmalar arseniğin gerek akut gerekse kronik zehirli etkilerini ortaya koymuştur. Özellikle halkın büyük çoğunluğunun içme suyu olarak yer altı ve yer üstü sularını değerlendirdiği, Tayland, Tayvan, Peru, Şili, Hindistan, Bangladeş gibi ülkelerde arsenik alımına bağlı olarak geçirilen rahatsızlıklar had safhadadır. Bu durum içme sularındaki izin verilen maksimum arsenik konsantrasyonunun gün geçtikçe düşürülmesini sağlamıştır. Günümüzde bu rakam, EPA (Environmental Protection Agency) tarafından 10 µg/l olarak belirlenmiştir. Ancak, elbette uygulama ülkelere bağlı olarak farklılık göstermektedir ve bazı ülkelerde söz konusu sınır 50 µg/l'ye kadar çıkabilmektedir.

Topraktaki arsenik, çözünme yoluyla yer altı ve yer üstü sularına, buradan da bitkilere ve havaya rahatlıkla nüfuz eder. Bu gerçek göz önünde bulundurulduğunda atıksulardaki arsenik miktarının da kontrol edilmesi gerekliliği açığa çıkar. Ülkemizde atıksularda bulunabilecek en yüksek arsenik konsantrasyonu Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği gereği tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerine deşarj durumunda 3 ppm, derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerine deşarj durumunda ise 10 ppm'dir.

İçme sularından arsenik giderimi amacıyla kullanılan teknolojiler arasında koagülasyon/filtrasyon, kireçle yumuşatma, adsorpsiyon prosesleri, iyon değişimi, membran filtrasyonu ve ters ozmoz sayılabilir. Bu yöntemlerin, suyun karakteri göz

önünde bulundurularak yapılan modifikasyonlarla endüstriyel atık sular için de uygulanması mümkündür.

Aktif karbon adsorpsiyonu sudan özellikle düşük konsantrasyonlu safsızlıkları gidermede en etkin ve ekonomik yöntemlerden biridir. Endüstriyel atıksuların arıtımında aktif karbon kullanımı gelişmeye açık bir alan olup, aromatikler, hidrokarbonlar, deterjanlar, çözünür boyalar, klorlu çözücüler, fenoller ve hidroksil türevleri gibi endüstriyel kirleticilerin arıtımına yönelik uygulamaları mevcuttur. Arsenik bileşiklerinin içme sularından uzaklaştırılmasında aktif karbon adsorpsiyonu bilim adamları tarafından incelenmiş ve aktif karbon adsorpsiyonunun içme sularından arsenik giderimi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Gerek içme sularındaki uygulanabilirliği, gerekse çeşitli kimyasalların endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılmasındaki başarılı uygulamaları sebebiyle, atıksulardan arsenik gideriminde aktif karbon adsorpsiyonunun incelenmesi gerekmektedir.

Son yıllarda araştırmacıların dikkatini çeken diğer bir malzeme ise chitosan'dır. Chitosan polisakkarit yapısına sahip bir biyopolimer olup, chitinin alkali deasetilasyonu ile elde edilir. Chitin doğada selülozdan sonra ikinci en yaygın biyopolimerdir ve en önemli kaynağı kabuklu deniz hayvanlarıdır. Yapısında hem amin, hem de hidroksil grupları içermesi sebebiyle bir adsorban olarak oldukça reaktifdir. Reaktivitesinin yüksek oluşu kolay modifiye edilmesini de sağlar. Bu sebeple, atıksulardan çeşitli metallerin gideriminde chitosan kullanımı konusunda yapılan araştırmalar çoğalmıştır.

Bu çalışmada, arsenat ve arsenitin endüstriyel atık sulardan aktif karbon ve chitosan adsorpsiyonu yoluyla gideriminin araştırılması ve prosesin etkinliğini en yüksek seviyede tutacak şartların belirlenmesi hedeflenmiştir. Öncelikle ham malzemelerle çalışılarak gerekli saptamalar yapılacak, daha sonra malzemelerin etkinliğini ve reaktivitesini arttıracak çözümler üretilmeye çalışılacaktır. Uygun şartlar altında, kinetik ifadeler oluşturulacak ve kinetik ve termodinamik sabitler belirlenecektir.

2. ARSENİK İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

2.1 Maddenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

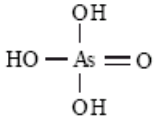
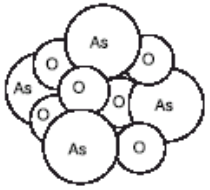
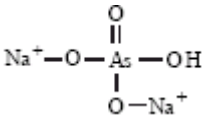
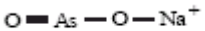
Arsenik yerkabuğunda yaygın olarak rastlanılan, periyodik tablonun Va grubuna mensup bir metalloiddir [1,2]. Arseniğin yer kabuğundaki ortalama konsantrasyonu yaklaşık olarak 6mg/kg olarak ifade edilmektedir ve bu ifadeye göre arsenik, yer kabuğundaki yirminci en yaygın elementtir [1,3]. Elementel arseniğe gri ve sarı kristaller halinde rastlanmakla beraber, doğada daha çok oksijen, klor ya da kükürt ile bileşik oluşturmuş halde rastlamak mümkündür. Bu elementlerle bileşik oluşturmuş arsenik, inorganik arsenik olarak adlandırılır. Karbon ve hidrojen ile bağlanmış arsenik ise organik arsenik olarak isimlendirilir [2]. Organik arsenik bileşikleri bakteri ve mantarlar tarafından monometil arsonik asit, dimetil arsinik asit gibi inorganiklere göre daha az zararlı olan organik bileşiklere dönüştürülebilirler [1-4].

İnorganik arseniğe toprakta ve pek çok tip kayada, özellikle de bakır ya da kurşun içeren minerallerde ve cevherlerde rastlanır [4]. Arsenik içeren minerallerin sayısı yaklaşık olarak 245'tir ve arsenopirit bunların içinde en yaygın olan mineraldir [4,5].

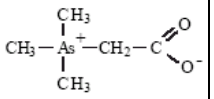
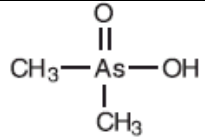
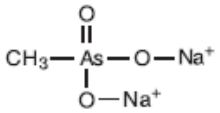
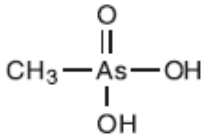
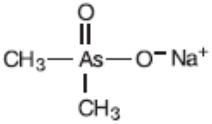
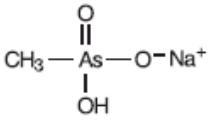
Arsenik doğada +5 değerlikli arsenat, +3 değerlikli arsenit, 0 değerlikli elementel arsenik ve -3 değerlikli arsin formlarında bulunur. Sulu ortamda ise, bu formlardan arsenat ve arsenitin asitleri ile tuzları yaygındır [1]. İndirgen ortamlarda As (III)'ün H_3AsO_3, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ ve AsO_3^{3-} iyonlarının, yükseltgen ortamlarda ise As(V)'in H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ ve AsO_4^{3-} iyonlarının varolduğu bilinmektedir [6]. Gerçekte, sularda organik arsenik bileşiklerine de rastlanır; ancak, organik arsenik biyotransformasyona uğradığı ve metilasyon ile toksik etkisi yok olduğu için giderim önceliği açısından çok daha az önem taşır [7].

Tablo 2.1'de elementel arsenikle birlikte bazı sık rastlanan organik ve inorganik arsenik bileşikleri hakkında bilgiler özetlenmiştir.

Tablo 2.1: Sık Rastlanan Arsenik Bileşikleri Hakkında Fiziksel ve Kimyasal Bilgi [4]

Özellik		**Arsenik**	**Arsenik Asit**	**Arsenik pentoksit**	**Arsenik trioksit**	**Disodyum Arsenat**	**Sodyum Arsenit**
Kimyasal Formül		As	H_3AsO_4	$As_2O_5(As_4O_{10})$	$As_2O_3(As_4O_6)$	Na_2HAsO_4	$NaAsO_2$
Kimyasal Yapı		As					
Molekül Ağırlığı (g)		74.92	150.95	229.84	197.84	185.91	129.91
Fiziksel Hal		Katı	Katı	Katı	Katı	Katı	Katı
Ergime/Kaynama Noktası (°C/°C)		817/613	35.5/160	315/---	312.3/465	--/--	--/--
Yoğunluk (g/cm^3)		5.727	2-2.5	4.32	3.738	1.87	1.87
Çözünürlük	**Suda**	Çözünmez	12.5°C'de 3.020 g/l	16°C'de 1.5 g/l 100°C'de 767 g/l	20°C'de 37 g/l 100°C'de 115 g/l	Çözünür	Çözünür
	Organik Çözücülerde	---	Alkolde çözünür	Alkolde çözünür	Alkolde kısmen çözünür	Alkolde kısmen çözünür	Alkolde kısmen çözünür
	Asitlerde	Nitrik asitte çözünür	---	Asitte çözünür	HCl'de çözünür	---	---

Tablo 2.1: Sık Rastlanan Arsenik Bileşikleri Hakkında Fiziksel ve Kimyasal Bilgi [*Devam*] [4]

Özellik		**Arsenobetan**	**Dimetilarsinik Asit**	**Disodyum Metanarsonat**	**Metanarsonik Asit**	**Sodyum Dimetilarsenat**	**Sodyum Metanarsonat**
Kimyasal Formül		$(CH_3)_3As^+CH_2CO_2^-$	$(CH_3)_2As(O)OH$	$CH_3Na_2AsO_3$	$CH_3H_2AsO_3$	$(CH_3)_2NaAsO_2$	$CH_3NaHAsO_3$
Kimyasal Yapı							
Molekül Ağırlığı (g)		178.06	138	183.9	139.97	159.98	161.96
Fiziksel Hal		Katı	Katı	Katı	Katı	Katı	---
Ergime/Kaynama Noktası (°C/°C)		204-210/---	195-196/---	>355/---	161/---	200/---	115-119/---
Yoğunluk (g/cm^3)		---	---	---	---	---	---
Çözünürlük	**Suda**	---	25°C'de 660 g/l	1 g/l	Çözünür	22°C'de 830 g/l	25°C'de 570 g/l
	Organik Çözücülerde	Alkolde çözünür	Alkolde çözünür	Alkolde kısmen çözünür	Alkolde çözünür	---	---
	Asitlerde	---	Asetik asitte çözünür	---	---	---	---

2.2 Arsenik Kaynakları

Doğadaki arsenik volkanik patlamalar gibi doğal proseslerden kaynaklanabileceği gibi, insan faaliyetleri nedeniyle toprak, su ve havanın kirlenmesinden de kaynaklanabilir.

2.2.1 Doğal Kaynaklar

Arsenik çevrede oldukça yaygın olup, toprakta, suda ve canlı organizmalarda milyonda birden, milyarda bire kadar değişen konsantrasyonlarda bulunur [2].

Toprak kaynaklı arsenik daha çok kükürt içeren minerallerde yer alır. Bu minerallere örnek olarak orpiment (As_2S_3), realgar (AsS), arsenopirit (FeAsS), nikolit (NiAsS) ve kobaltit (CoAsS) verilebilir. Oldukça önemli diğer bir kaynak olan kömürün ise, tip ve kaynağa bağlı olarak farklılık göstermekle beraber, ortalama olarak 13 mg/kg arsenik içerdiği belirtilmektedir [1].

Arsenikçe zengin minerallerin ve cevherlerin çözünmesi sonucu topraktaki arsenik yer altı ve yer üstü sularına geçer [8]. Suyun ısısının arttığı bölgelerde arsenik içeriğinin de arttığı bilinmektedir [2]. Deniz suyundaki ortalama arsenik konsantrasyonu 1.5 μg/l olarak verilmekteyken, termal sularda bu değerin 300 katına kadar artabilir.

Atmosferde bulunan arseniğin yaklaşık olarak üçte birinin doğal kaynaklı olduğu, ve en büyük kaynağın ise volkanik hareketi takiben gerçekleşen düşük sıcaklıkta buharlaşma olduğu tahmin edilmektedir [5]. Arsenik emisyonunun diğer kaynakları ise deniz ve okyanuslardan gerçekleşen buharlaşma, orman yangınları nedeniyle ve yağ/odun yakılması yoluyla yayılımdır [1].

2.2.2 Antropojenik Kaynaklar

Toprak su ve havanın arsenikle kirlenmesinde insan faaliyetlerinin de önemli ölçüde katılım gösterdiği bilinmektedir. Bu faaliyetler, endüstriyel atıkların deşarjı, arsenik içeren minerallerin ergitilmesi, fosil yakıtların yakılması ve arsenik içeren bileşiklerin çeşitli endüstrilerde kullanılması olarak sıralanabilir [1,4,5,8,9].

Arsenik içeren endüstriyel atıkların bilinçsiz deşarjı, doğal süreçler sonucu toprak, hava ve su kaynaklarının kirlenmesine yol açar [10].

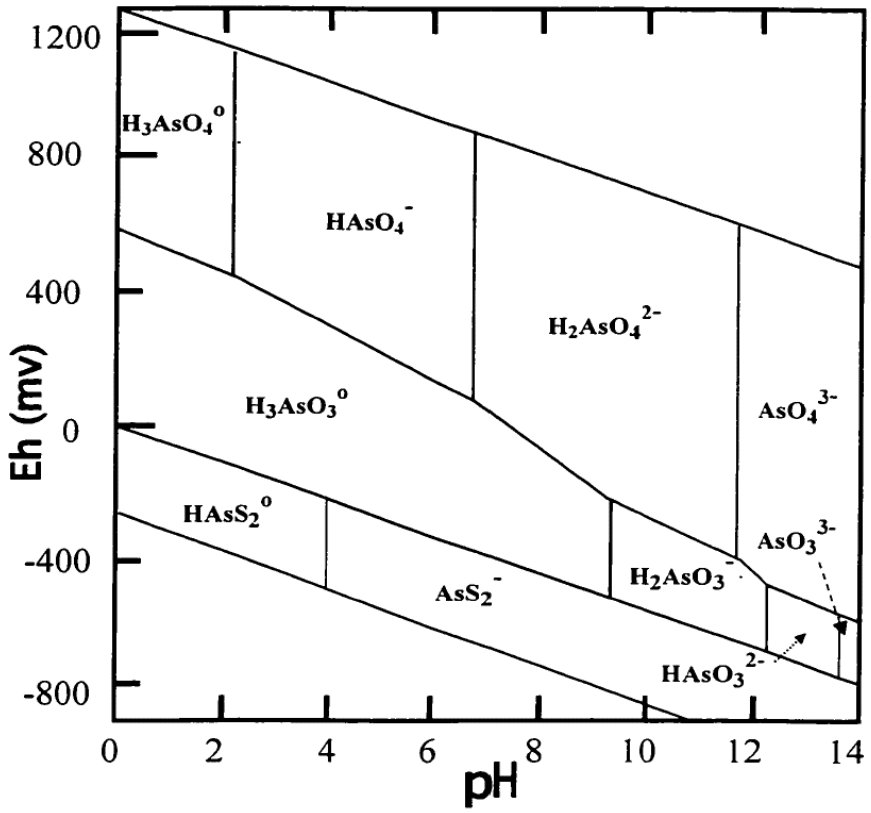
Madencilikte, bakır, nikel, kurşun ve çinko cevherlerinin ergitilmesi işleminde önemli miktarda arsenik açığa çıkar. Bu faaliyetler dolayısıyla yılda yaklaşık 62000 ton arsenik emisyonu gerçekleştiği tahmin edilmektedir [1]. Tayland, Zimbabwe, Meksika, Kanada ve Güney Afrika bölgelerinde madencilik faaliyetleri nedeniyle yer altı sularında ve toprakta arsenik kirlenmesi gerçekleştiği bulunmuştur [11].

Diğer bir önemli kaynak evler ve enerji santrallerinde fosil yakıtların yakılmasıdır. Kömürün yakılması neticesinde, As_4O_6 uçar ve arsenik emisyonu meydana gelir. Atık kül nedeniyle de toprak kirliliği tehlikesi söz konusudur. Yağların yakılması kömüre göre daha az emisyona neden olur. Petroldeki arsenik miktarı yaklaşık olarak 0.134 mg/kg'dır.

Son birkaç yüzyılda arsenik bileşikleri pek çok kimyasalın üretim aşamasında kullanılmıştır. Dericilikte ise son yıllarda kullanılmamasına rağmen geçmişte, arsenik içeren Paris yeşili ($Cu(AsO_2)_2Cu(C_2H_3O_2)_2$) gibi boyalar kullanılmaktaydı. Günümüzde arsenik bileşikleri cam üretiminde kullanılmakta ve bazı alaşımlara sertliklerinin arttırılması ve korozyon davranımlarının güçlendirilmesi için katılmaktadır. Bunlara ek olarak, katalizör üretiminde ve optoelektronik endüstrisinde kullanılan yarıgeçirgenlerin (GaAs) üretiminde kullanıldığı bilinmektedir [1,8,9].

Diğer bir önemli arsenik kirliliği nedeni yakın geçmişe kadar arsenik içeren herbisit, insektisit gibi kimyasalların tarımcılık sektöründe yaygın olarak kullanılmış olmasıdır. Söz konusu kimyasallar yüksek miktarda kurşun arsenat, sodyum arsenat, kalsiyum arsenat, çinko arsenat/arsenit gibi inorganik arsenik bileşikleri içerdiklerinden yüksek düzeyde arsenik kalıntılarına yol açmıştır. Tarımcılık sektöründe pek çok ülkede sonlanan uygulamaya rağmen, benzer kimyasallar halen ormancılık sektöründe koruyucu kimyasal olarak kullanılmaktadır. Amerika'da arsenik tüketiminin yaklaşık %40'lık bölümünü bu koruyucular oluşturmaktadır [9]. Tüm dünyadaki durum göz önünde bulundurulduğunda ise, üretilen arseniğin yaklaşık %70'inin kerestecilikte koruyucu olarak, %22'sinin tarımcılıkta ilaç olarak, geri kalan %8'lik kısmının ise cam, ilaç ve alaşım üretiminde kullanıldığı tahmin edilmektedir [5].

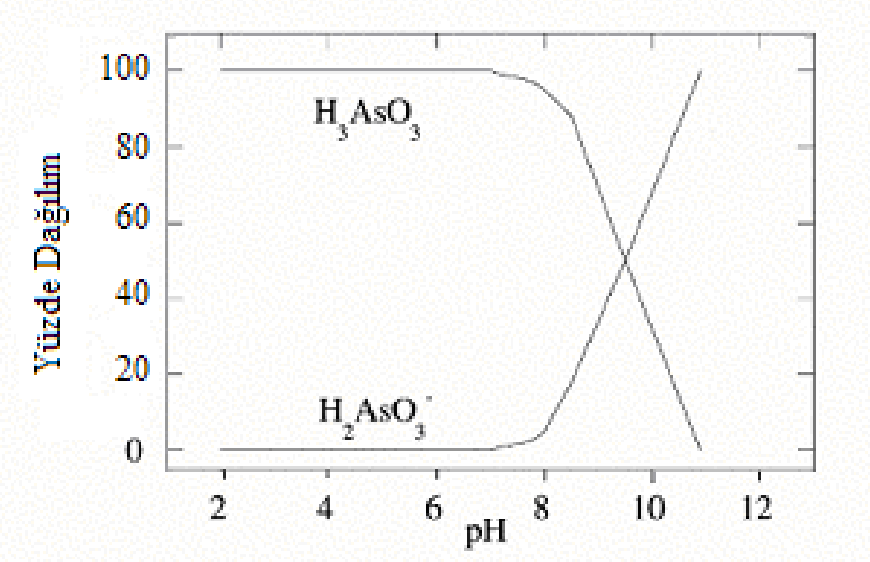
2.3 Tür Dağılımı



Şekil 2.1: Arsenik Türleri için Eh (İndirgenme Potansiyeli)-pH Grafiği [8]

Şekil 2.1'de görülmekte olan arseniğe ait Eh-pH diyagramı sulu ortamda bilinen koşullarda hangi arsenik türünün bulunacağını göstermektedir. Her bir tür, sürekli çizgilerin içinde kalan alan dahilinde geçerlidir. İki türün ortak sınırında eşit aktivite söz konusudur.

Şekilde de açıkça görülmektedir ki; pH<2, 3-6, 8-10, ve >12 sınırları içerisinde arsenatın H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ ve AsO_4^{3-} türleri, pH 7-8, 10-11 ve 12-13 aralıklarında ise arsenitin H_3AsO_3, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ ve AsO_3^{3-} türleri baskın türlerdir. Arsenat ve arsenit türlerinin yüzde dağılımları Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'te verilmiştir.



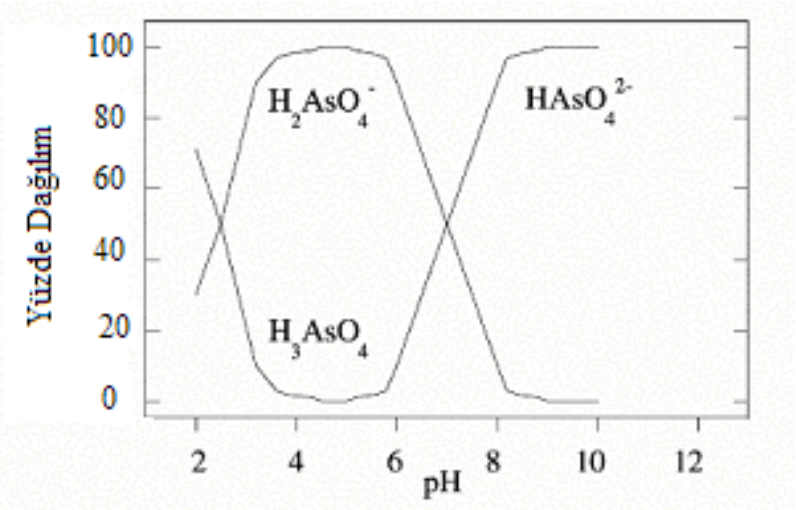
Şekil 2.2: Arsenit Türlerinin pH'a Bağlı Dağılımı [12]

Arsenit türlerinin iyonlaşma reaksiyonları sabitleri aşağıdaki gibidir:

$H_3AsO_3 \leftrightarrow H_2AsO_3^- + H^+$ $K_a = 6*10^{-10} \rightarrow pK_a = 9.22$ (2.1)

$H_2AsO_3^- \leftrightarrow HAsO_3^{2-} + H^+$ $K_a = 7.41*10^{-13} \rightarrow pK_a = 12.1$ (2.2)

$HAsO_3^{2-} \leftrightarrow AsO_3^{3-} + H^+$ $K_a = 5.01*10^{-14} \rightarrow pK_a = 13.3$ (2.3)



Şekil 2.3: Arsenat Türlerinin pH'a Bağlı Dağılımı [12]

Arsenat türlerinin iyonlaşma reaksiyonları ve sabitleri ise aşağıda verildiği gibidir:

$H_3AsO_3 \leftrightarrow H_2AsO_4^- + H^+$ $K_a = 6.457*10^{-3} \rightarrow pK_a = 2.2$ (2.4)

$H_2AsO_4^- \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + H^+$ $K_a = 1.148*10^{-7} \rightarrow pK_a = 6.94$ (2.5)

$HAsO_4^{2-} \leftrightarrow AsO_4^{3-} + H^+$ $K_a = 3.162*10^{-12} \rightarrow pK_a = 11.5$ (2.6)

2.4 Toksisite

Birçok arsenik bileşiği toksiktir. En zehirli arsenik bileşiğinin arsin (AsH_3) gazı olduğu bilinmektedir. Arsin gazı için, yarım saatlik etki süresinde ölümcül doz 250 mg/m^3'tür. Diğer arsenik bileşiklerinden arsenik trioksitin LD_{50} değeri 34.5 mg/kg, sodyum arsenitin 4.5 mg/kg, sodyum arsenatın 14-18 mg/kg, mono metil arsonik asidin (MMA) 1800 mg/kg ve dimetil arsinik asidin (DMA) 1200 mg/kg'dır [1]. Genel olarak inorganik arsenik bileşiklerinin organik bileşiklerine kıyasla daha zehirli olduğu söylenebilir [1-5,13].

2.4.1 Doğa Üzerindeki Zararlı Etkileri

Arseniğin kanser yapıcı olarak sınıflandırması esas olarak insanlar üzerinde yürütülmüş araştırmalara dayanmaktadır. Ng ve çalışma arkadaşları tarafından yürütülen bir araştırmada kobay farelere içme suyu yoluyla 2μg/gün düzeyinde arsenik verilmiş ve etkiler iki yıl boyunca gözlemlenmiştir. Süre sonunda en çok zarar gören organların ciğer, bağırsak ve deri olduğu saptanmıştır. En yüksek tümör oluşma oranı %17.5 ile ciğerde olup, bunu takiben %14.4 ile bağırsak ve % 3.3 ile deri gelmektedir. Kobay hayvanlarının güneşe çıkmamaları değerlerin düşük olmasında pay sahibidir [13].

2.4.2 İnsan Sağlığı Üzerindeki Zararlı Etkileri

Arsenik vücutta sindirim ve solunum sistemleri yoluyla absorplanır. İnorganik arseniğin gastrointestinal absorpsiyon hızı oldukça yüksek olup, en fazla absorpsiyon ince bağırsakta gerçekleşir. Solunum yoluyla alınan arsenik %80 sistemik absorpsiyonla sonuçlanır. İnorganik arsenik insan vücudunda mono metil arsonik asit ve dimetil arsinik asit gibi inorganik arseniğe kıyasla reaktivitesi daha düşük bileşiklere dönüştürülürler. Yetişkin bir insan için metilasyon kapasitesi yaklaşık olarak 400-500 μg/gün ile ifade edilir [1]. DMA ve MMA boşaltım sistemine kolayca erişebilir ve vücuttan atılır. Ancak metilasyon hızının düşük olması durumunda riskin artması kaçınılmazdır [13]. İnorganik arseniğin insan bünyesindeki yarı ömrü yaklaşık dört gündür [2].

Arsenit arsenata kıyasla daha çabuk emilir. As(III) bileşiklerinin proteinlerde bulunan sülfhidril grupları ile reaktivitesi yüksektir. Bu etkileşim sonucu enzimlerin aktivitelerini kaybetmelerine yol açarlar. Öte yandan, As (V), oluşturdukları bileşiğin yapısal benzerliğinden dolayı, DNA ve RNA'nın yapısında önem taşıyan, hücrenin enerji gereksinimi karşılamasında ise kritik bir role sahip olan fosfat ile yarışarak hücre reaksiyonlarına ket vurur [2,3,13].

Akut arsenik alımında en fazla karaciğer ve böbrek etkilenirken, beyinde de etkiler açığa çıkar. Ağızdan alınan arsenikle akut zehirlenmenin mide bulantısı, kusma, ağız ile boğazda yanma ve metalik tat oluşumu, şiddetli karın ağrıları, bacaklarda kasılma gibi belirtileri vardır. Bu belirtileri takiben dolaşım ve kalp yetersizliği sonucu birkaç saat içerisinde ölüm gerçekleşir. Akut zehirlenmelerde cilt reaksiyonu gözlenme oranı yok derecesinde düşüktür.

Arsenik, kronik alımda sistein içeren proteinlerce zengin olan saç, tırnak ve ciltte birikir. En büyük birikim ise ciğerde gerçekleşir. Epidemiolojik çalışmalar, içme sularında yüksek dozda arsenik bulunmasının ciğer, böbrek, dalak, cilt vb. kanserine yakalanma riskini arttırdığını kanıtlamıştır. Ayrıca, vücuda giren arseniğin sinir sistemini etkileyerek vücuttaki hormon salgılama düzenini bozduğu saptanmıştır [14]. İçme suyunda 50µg/l'nin üzerinde arsenik bulunması kanser riskini %1'e kadar çıkarabilmektedir [15].

Kronik arsenik zehirlenmesinin belirtileri arasında halsizlik, ishal/kabız, deride renk değişimi ve pullanma (hiperpigmentasyon ve hiperkeratoz), kanser, felç ve bilinç bulanıklığı ile ortaya çıkan sinir sistemi bozuklukları, yüksek kan basıncı ve kangren gibi dolaşım sistemi problemleri, yağ dokusunda deformasyon, kansızlık ve diyabet sıralanabilir [2]. Bunlar arasında ilk açığa çıkan deri problemleridir. Kanser ise genellikle on yılın üzerindeki kronik alımlarda açığa çıkar. Deri, akciğer, böbrek, mesane ve karaciğer organları kanserli hücrelere rastlanması en olası organlardır [1-5, 8]. Uzun zaman dilimlerinde arsenik genetik bozukluklara da yol açar; zira, DNA hasarlarının tamirini engellemektedir [15].

2.5 Yönetmelikler

Özellikle metal kaplama, otomotiv ve petrol endüstrilerine ait atıksularda ekolojik sistem üzerinde son derece zararlı etkilere sahip ağır metaller yer almaktadır. Bu

metallerin arasında arsenik de yer alır. 1983 tarihli Çevre Kanunu, endüstriyel kirlenme kontrolünü belirli esaslara bağlamış ve bu çerçevede Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği 1988 yılında yayımlanarak yürürlüğe girmiştir [16]. Yönetmelikte tanımlanan standartlar Tablo 2.2'de görülmektedir.

Tablo 2.2: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Deşarj Standartları [17]

Parametre		**Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma İle Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde**	**Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı İle Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde**
Sıcaklık	(°C)	40	40
pH		6.5-10	6.0-10.0
Askıda Katı Madde	(AKM)	500	350
Yağ ve Gres		250	50
Katran ve Petrol Kökenli Yağlar		50	10
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	(KOI)	4000	600
Sülfat	(SO_4)	1000	1000
Toplam Sülfür	(S)	2	2
Fenol		20	10
Serbest Klor		5	5
Toplam Azot	(N)	-[1]	40
Toplam Fosfor	(P)	-[1]	10
Arsenik	**(As)**	**3**	**10**
Toplam Siyanür	(CN)	10	10
Toplam Kurşun	(Pb)	3	3
Toplam Kadmiyum	(Cd)	2	2
Toplam Krom	(Cr)	5	5
Toplam Cıva	(Hg)	0.2	0.2
Toplam Bakır	(Cu)	2	2
Toplam Nikel	(Ni)	5	5
Toplam Çinko	(Zn)	10	10
Toplam Kalay	(Sn)	5	5
Toplam Gümüş	(Ag)	5	5
Klorür	(Cl^-)	10000	-
Yüzey Aktif Maddeler		Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	

[1] Bu parametreye atıksu değerlendirmesinde bakılmayacaktır.

Tablo 2.2'de de görüldüğü üzere arsenik için, ülkemizde, kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonu SKKY uyarınca tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerine deşarj durumunda 3 ppm, derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerine deşarj durumunda ise 10 ppm olarak belirlenmiştir. Öte yandan, ülkemizin Avrupa Birliği'ne entegrasyonu çerçevesinde kabul edilen şartlar gereği arsenik için sınır değer ağırlıkça % 0.1 olarak güncellenmiştir. Söz konusu limit değerler ülkeler bazında değişiklik göstermektedir. Örneğin, arsenik içeren endüstriyel atıksular için deşarj limiti Laos'ta 0.25 mg/l iken, Vietnam'da ise deşarj noktalarına bağlı olarak 0.05, 0.1 ve 0.5 mg/l gibi üç farklı standart tanımlanmıştır.

2.6 Giderim Yöntem ve Teknolojileri

Genel olarak arsenik içeren atıksu akımlarının yönetimi için üç farklı seçenekten bahsedilebilir: konsantre etmek ve saklamak, seyreltmek ve dağıtmak, maddeyi uygun şartlar altında hapsetmek [9]. Konsantre etmek ve saklamak, ekonomik olarak verimsizdir. Zira, yüksek saflıkta olmadığı müddetçe böyle bir konsantreyi değerlendirmek mümkün değildir. Bu nitelikteki bir akımın saklanması çevre güvenliği açısından da oldukça tehlikeli ve yüksek maliyetlidir. Seyreltmek ve dağıtmak, farklı nitelikli pek çok atık akımının birleştirilmesine ve böylece tüm akımların seyreltilerek deşarj limitlerinin altına düşülmesine olanak tanır. Ancak, bu sadece geçici bir çözüm olacaktır ve mühendislik anlamında kabul edilebilir değildir. Maddeyi uygun şartlar altında hapsetmek ise en anlamlı ve uygulanabilir seçenek olarak geriye kalmaktadır.

Günümüzde arsenik içeren atıksuların arıtımında kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran prosesleri ve adsorpsiyon sıklıkla başvurulan teknikler arasındadır. Tüm prosesler arsenat için daha etkin sonuç vermekte, arsenit gideriminde ise zayıf kalmaktadır [8,18-20]. Bu proseslerin derinlemesine anlaşılması daha etkin ve ekonomik çözümler sunulabilmesi açısından oldukça önemlidir.

2.6.1 Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme ile arsenik giderimi, güç çözünen ortak tuz oluşumu prensibine dayanır. Arseniğin metal tuzları kullanılarak çöktürülmesi 1930'lu yıllardan beri uygulanan bir tekniktir [8]. Bu amaçla, en çok alüminyum ve demir tuzları ya da polielektrolitler kullanılır. Koagülasyon mekanizması, sırasıyla, tuzların çözünmesi

sonucu metal hidroksit oluşumu, flokların oluşumu, flokların birleşmesi ve yeterince ağır hale geldikten sonra çökmeleri şeklinde açıklanabilir. Ortamda çözünmüş halde bulunan arsenik gerek metal hidroksitlerin yüzeyinde adsorplanarak, gerekse flok oluşumu sırasında yapıya karışarak çökelir [19]. İşlemin verimliliği ve uygulama şartları çöktürücü ajan seçimine bağlı olarak değişir. Demir klorürle yapılan çalışmalarda verimlilik %81-100 aralığında değişirken [19,21], aynı rakam sodyum sülfür kullanıldığında %98-99.6 aralığında bulunmuştur [9].

2.6.2 İyon Değişimi

Bu yöntem atıksudaki istenmeyen anyon ve katyonların uygun anyon ve/veya katyon değiştirici yüklenmiş kolonda tutulması prensibine dayanır. İyon değişimi çoğunlukla su yumuşatma işleminde yararlanılan bir teknik olmakla beraber, kuvvetli baz anyon değiştirici reçinelerin arsenik gideriminde de uygulamaları söz konusudur [8,18,19]. Bu tip reçinelerin teorik kapasiteleri Clifford ve ç.a. tarafından ortalama 315 mg/g olarak hesaplanmıştır [22].

Literatürde iyon değişimi yoluyla arsenik giderimi örneklerine rastlanılabilir. Örneğin, Rau ve ç.a tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada sıvı akımlardan demir (III) içerikli reçine ile arsenat giderimi incelenmiş ve kapasite 60 mg As/g reçine olarak bulunmuştur [23]. Yine arsenat gideriminin araştırıldığı başka bir çalışmada ise kapasite 64 mg/g reçine olarak tespit edilmiştir [9]. Her iki çalışmada da deneysel olarak bulunan sonuçlar, teorik kapasitenin oldukça altındadır.

2.6.3 Membran Prosesleri

Membran prosesleri ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon ve ters ozmoz proseslerinin ortak ismi olup, son yıllarda giderek artan bir ilgiye ve uygulama oranına sahiptir. İsmi geçen bu proseslerde, ayırma maddenin molekül büyüklüğü, şekli ya da yüküne göre bir membran tarafından gerçekleştirilir. Örneğin, molekül büyüklüğü kriteri söz konusu ise, su ve diğer küçük moleküller membran tarafından geçirilirken, daha büyük molekül ve parçacıkların geçişi mümkün olmaz [8, 9,18-20, 24].

Membran prosesleri ile suda çözünmüş halde bulunan arseniğin giderimi mümkün olabilmektedir. Güncel çalışmalar, gerek ters ozmozun, gerekse nanofiltrasyonun 2.5 ile 27.5 atm arasında etkin olduğunu göstermiştir [8]. Huxstep ve ç.a. tarafından

yapılan bir çalışmada ters ozmoz ile arsenik giderimi araştırılmış, %40-99 aralığında arsenat giderimi, %46-84 aralığında ise arsenit giderimi gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Yine benzer bir çalışmada, arsenat giderimi %88-96 aralığında gerçekleşmiş, arsenit giderimi ise yalnızca %5 seviyesinde kalmıştır [24].

Membran proseslerinin en temel dezavantajı membranın kirlenmesidir. Organik maddeler, demir ve mangan membranlarda kirlenmeye yol açabililirler. Bu sebeple, genellikle bir ön arıtma kademesi kaçınılmazdır. Operasyon şartları ve yüksek nitelikli membran gereksinimi, bu tip proseslerin diğer giderim yöntemlerine göre daha yüksek maliyetli olmasına yol açar.

2.6.4 Adsorpsiyon

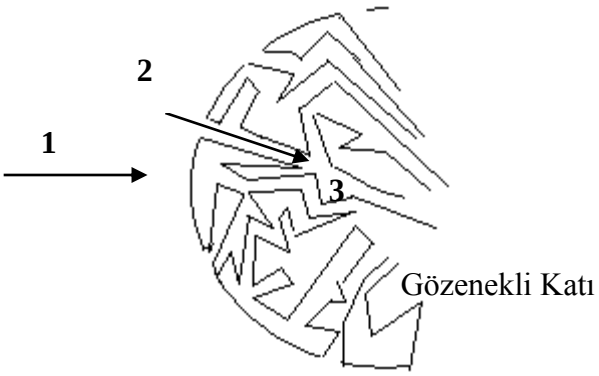
Adsorpsiyon en basit ifadeyle, bir faz içerisindeki iyon veya moleküllerin bir başka faz yüzeyinde birikimi olarak açıklanabilir. Üzerinde madde birikimi gerçekleşen faza adsorban adı verilir. Gerek işlem verimliliği, gerekse kullanılabilecek adsorbanların çeşitliliği dolayısıyla, adsorpsiyon prosesleri su arıtımında en sık başvurulan yöntemlerden biridir. Endüstriyel anlamda, koku, renk, organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde adsorpsiyonun etkin uygulamaları mevcuttur [8, 24].

Atıksulardan arsenik gideriminde kullanılan adsorbanlar arasında aktif karbon, aktif alümina, aktif çamur, kaolinit-hümik asit kompleksleri, klinoptilolit, çeşitli zeolitler gibi özel maddeler sıralanabilir. Ancak, bu maddelerin yanı sıra, meyve posası gibi endüstriyel atıkların da, belirli işlemlere tabi tutulduktan sonra kullanılabilmesi söz konusudur [25].

Her kullanım sonunda adsorban bir miktar aktivite kaybına uğrayacak ve bir müddet sonra da rejenere edilmesi gerekecektir. Genellikle birkaç sefer rejenere edildikten sonra adsorban dolu hale gelir ve tekrar kullanılmaz. Rejenerasyon sırasında açığa çıkacak toksik nitelikli çözeltinin deşarjı ve dolmuş adsorbanın saklanması ya da atılması sırasındaki sorunlar adsorpsiyonun en temel dezavantajlarıdır. Bu zorlukların yenilmesi için verimli, kolay rejenere edilebilen ve uzun ömürlü adsorbanların üretiminin gerekliliği açıktır.

3. ADSORPSİYON TEORİSİ

Adsorpsiyon, en genel tanımıyla, bir faz içerisindeki iyon ya da moleküllerin bir diğer faz yüzeyinde tutulması işlemidir. Yüzeyinde birikimin gerçekleştiği madde adsorban olarak tanımlanırken, biriken madde adsorbat olarak adlandırılır. Adsorpsiyon olayı makrotaşınım, mikrotaşınım ve sorpsiyon olmak üzere üç kademede gerçekleşir [26, 27].



Şekil 3.1: Adsorpsiyon Olayının Kademeleri. (1) Makrotaşınım, (2) Mikrotaşınım, (3) Sorpsiyon

Şekil 3.1'de adsorpsiyonun kademeleri görülmektedir. Makrotaşınım, adsorbatın fazlar arası kesite olan difüzyonunu, mikrotaşınım ise, adsorbatın, arakesitten aktif adsorpsiyon merkezlerine olan difüzyonunu tarifler. Adsorbanın yüzeyinde yer alan merkezlerde yüzey fonksiyonel gruplarının elektronlarını adsorbat molekülleri ile paylaşmaları ya da moleküllerle etkileşimi sonucu adsorpsiyon gerçekleşir [28]. Fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere üç tip adsorpsiyon mekanizmasından bahsedilebilir. Sorpsiyon terimi, çoğunlukla fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun bir arada gerçekleşmesi ve birbirlerinden zor ayırt edilebilmeleri dolayısıyla kullanılır [26-30]. Ne var ki, çoğu adsorpsiyon prosesi fiziksel adsorpsiyona dayanır [26].

Adsorban ile doğrudan temas halinde olan adsorbat molekülleri yüzeyle fiziksel ya da kimyasal bir bağ oluşturmuştur. Adsorbat molekülleri yüzeyi tamamen kapladığında bir

monotabaka oluşur. Bundan sonra adsorplanan diğer moleküller yüzeyle halen zayıf bir etkileşim içerisinde olmakla beraber, ağırlıklı olarak birinci tabaka ile etkileşmektedir. Şekil 3.2'de tek tabakalı ve çoklu tabakalı adsorpsiyon şematik olarak gösterilmiştir.



(a) (b)

Şekil 3.2: (a) Tek Tabakada (Monomoleküler) Adsorpsiyon ve (b) Çoklu Tabakada (Multimoleküler) Adsorpsiyonun Şematik Gösterimi [31]

Çoklu tabaka adsorpsiyonunda, adsorban yüzeyinde pek çok adsorbat tabakası mevcutken, tek tabakada adsorpsiyonda, isminden de anlaşılabileceği gibi, adsorbat molekülleri tek katman halinde yüzeye tutunmuştur. Çoklu tabaka adsorpsiyonu bir yoğuşma prosesidir ve adsorbat molekülleri arasında kuvvetli etkileşim bulunması sebebiyle gerçekleşir [31].

3.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda moleküller arası düşük çekim gücü veya van der Waals kuvvetleri sonucu fiziksel bağlar oluşur. Adsorbat molekülleri katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmaz ve yüzey üzerinde hareketli bir durumda kalırlar. Adsorbat, adsorbanın yüzeyinde birikerek gevşek bir tabaka oluşturur [28]. Yüzey ile adsorbat molekülleri arasında elektron paylaşımı söz konusu değildir. Bu sebeple adsorbatın elektronik yapısında değişim gerçekleşmez. Proses tersinirdir ve adsorpsiyon enerjisi nispeten düşük olup, 2-10 kcal/mol seviyesindedir. Fiziksel adsorpsiyon çoğunlukla düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve çoklu tabaka modeli geçerlidir [27-32].

3.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon iyonik ya da kovalent bağların oluşumuyla gerçekleşir. Adsorbatın elektronik yapısı önemli ölçüde değişime uğrar. Adsorban yüzeyinde bir molekül kalınlığında tabaka oluşumu söz konusudur. Moleküller fiziksel adsorpsiyonda

olduğu gibi yüzey üzerinde hareketli değildirler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu tabaka ile kaplandığında adsorplanma kapasitesi biter [28]. Buradan kimyasal adsorpsiyonun tersinmez olduğu sonucuna varılabilir. Adsorpsiyon enerjisi fiziksel adsorpsiyona kıyasla daha yüksek olup, 15-100 kcal/mol mertebesindedir. Fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak, geniş bir sıcaklık aralığında mümkündür. Bir adsorpsiyon prosesinde çoğunlukla bu iki adsorpsiyon tipi de gerçekleşir ve analizlerde her ikisine ait özellikler ortak olarak belirir [27-33].

3.3 Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, adsorbat ile adsorban yüzeyi arasındaki elektriksel çekim ile olur. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanırlar [28, 29].

3.4 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında denge sağlanıncaya, bir başka deyişle adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit oluncaya kadar devam eder. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiye adsorpsiyon izotermi adı verilir. Gazların adsorpsiyonunda konsantrasyon birimi olarak genellikle kısmi basınç ya da mol yüzdesi kullanılırken, çözeltiler söz konusu olduğunda konsantrasyon mg/L ya da ppm gibi kütle birimleri üzerinden ifade edilir.

Birçok araştırmacı farklı izoterm eşitliklerini ortaya koymuştur. Deneysel çalışmaların ürünleri olan bu ifadeler arasında Freundlich, Langmuir, Branuer, Emmet ve Teller (B.E.T) en yaygın ölçüde kullanım görenleridir [6-8 , 12, 14].

3.4.1 Freundlich İzotermi

Bu izoterm belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının önce hızla artacağı, bir süre sonra ise, yüzey adsorbat molekülleri ile doygunlaşması sebebiyle adsorplanma hızının azalacağı temeline dayanır. Freundlich denklemi:

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F * C_e^{1/n} \quad (3.1)$$

olarak ifade edilir. Burada,

q_e; birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

m; adsorbanın miktarı (g),

x; m kütlesi tarafından adsorplanan adsorbat miktarı (mg),

C_e; adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

K_F; adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Freundlich sabiti,

n; adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden Freundlich sabiti

olup, Freundlich sabitleri adsorban, adsorbat ve işlem sıcaklığına özgüdür. Freundlich izoterm eşitliği, her iki yanının da doğal logaritmasının alınmasıyla doğrusal hale getirilirse, (3.2) no'lu ifade elde edilir.

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.2)$$

Log q_e'nin log C_e'ye karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle Freundlich sabitleri bulunabilir. Çizilecek olan doğrunun y eksenini kestiği nokta log K_F'yi, eğimi ise 1/n değerini verecektir. 1/n yüzeyin heterojenitesini tarifleyen bir faktör olup, 0-1 aralığında değerler alabilir. Bu değerin sıfıra yaklaşması yüzeyin heterojenitesinin arttığına işaret eder [28,32].

Freundlich izotermi özellikle organik bileşikler, aktif karbon gibi gruplar arası etkileşimi yüksek olan malzemeler ve moleküler elekler gibi heterojen sistemlerde yaygın olarak kullanılır [33].

3.4.2 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Buna göre, yüzey belirli

bir doygunluğa ulaştığında, x/m oranı bir limit değere erişir. Freundlich izotermi bu durumu açıklamakta yetersizdir [28,34].

Langmuir izotermi dinamik denge halinin söz konusu olduğu temeline dayanır. Buna göre, dt kadar bir zaman dilimi içerisinde adsorplanan madde miktarı, yüzeyden ayrılan madde miktarına eşit olup, adsorpsiyon hızı serbest yüzey kesri ile, desorpsiyon hızı ise kaplanan yüzey kesri ile doğru orantılıdır [27-30, 32].

Sıvı konsantrasyonu C, adsorpsiyon ve desorpsiyon katsayıları ise sırasıyla k_1 ve k_2 ile gösterilirse dt zaman dilimi için aşağıdaki denklikler yazılabilir.

$$k_1 * C * (1-\theta) * s * dt = k_2 * \theta * s * dt \tag{3.3}$$

$$\theta = \frac{k_1 * C_e}{k_2 + k_1 * C_e} \tag{3.4}$$

(3.4) no'lu denklemde k_1/k_2 a_L gibi bir sabit ile değiştirilirse,

$$\theta = \frac{a_L * C_e}{1 + a_L * C_e} \tag{3.5}$$

basitleştirilmiş denklemi elde edilebilir. Birim adsorban kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı, yüzeyin kaplanan kesri ile doğru orantılı olacağından (3.6) no'lu denklem yazılabilir.

$$q_e = \frac{x}{m} = k * \theta = \frac{k * a_L * C_e}{1 + a_L * C_e} \tag{3.6}$$

(3.6) no'lu denklemde $K_L = k * a_L$ sadeleştirmesi yapılırsa,

$$q_e = \frac{K_L * C_e}{1 + a_L * C_e} \tag{3.7}$$

Langmuir izoterm bağıntısı elde edilmiş olur. Burada,

K_L; adsorbatın adsorptivitesine bağlı Langmuir sabiti (L/g).

a_L; adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabiti (L/mg).

(3.7) no'lu denklemdeki sabitlerin bulunabilmesi için, bağıntının doğrusallaştırılması gereklidir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} * C_e \qquad (3.8)$$

C_e/q_e değerlerinin, C_e değerlerine göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle elde edilecek doğrunun eğimi ve kayımı sırasıyla a_L/K_L ve $1/ K_L$ sabitlerinin değerini verecektir. Burada K_L denge sabiti olup, K_L/a_L oranı teorik doygunluk kapasitesini ifade eder. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Tablo 3.1'de dağılma sabitinin aldığı değerlere göre elverişlilik durumu belirtilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L * C_0} \qquad (3.9)$$

a_L; Langmuir sabiti (L/mg)

C_0; maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

Tablo 3.1: Dağılma Sabiti ve Elverişlilik İlişkisi

Dağılma Sabiti Değerleri	**İzoterm Tipi**
$R_L>1$	Elverişli Olmayan
$R_L=1$	Lineer
$0<R_L<1$	Elverişli
$R_L=0$	Tersinmez

3.4.3 B.E.T İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen B.E.T izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu

model, bir açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir. Yüzeyde boş, tek tabakalı ve çeşitli sayıda tabaka ile kaplanmış sitelerin olduğu varsayılır [31, 32]. Buradaki temel varsayım, birinci tabaka haricindeki tabakaların adsorpsiyon ısılarının adsorplanan sıvının kondenzasyon ısısına eşit olduğudur [30,35]. B.E.T izotermi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b * C_e}{(C_s - C_e) * [1 + (b-1) * C_e / C_s]} \tag{3.10}$$

Burada,

q_m; birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarının maksimum değeri (mg/g)

b; sabit

C_e; adsorpsiyon sonunda adsorbatın çözeltideki konsantrasyonu (mg/L)

C_s; adsorbatın çözeltideki doygunluk konsantrasyonu (mg/L)

(3.10) no'lu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla,

$$\frac{C_e}{q_e * (C_s - C_e)} = \frac{1}{b * q_m} + \frac{b-1}{b * q_m} * (\frac{C_e}{C_s}) \tag{3.11}$$

ifadesi elde edilir. Buna göre, $C_e/q_e*(C_s-C_e)$ değerlerine karşılık, C_e/C_s değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilecek doğrunun kayımından $1/b*q_m$, eğiminden ise $b-1/b*q_m$ değerleri bulunacaktır.

3.4.4 Diğer İzotermler

Freundlich, B.E.T ve Langmuir izotermleri sıklıkla kullanılan izotermler olmakla beraber, özel durumlar için türetilmiş izotermler de bulunmaktadır. Bu denkliklerle ilgili ayrıntılı bilgi EK.A'da sunulmuştur.

- *Temkin:* Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine doğrusal davranım gösterdiği sistemleri tanımlamakta kullanılır.

- *Dubinin-Radushkevich:* Sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yapısına bağlı olduğu sistemleri karakterize etmekte kullanılır.
- *Toth:* Adsorban yüzeyinin heterojen olduğu sistemlerde kullanılır.
- *Sips:* Bir adsorbat molekülünün birden fazla adsorpsiyon merkezini kapladığı durumda kullanılır.
- *Redlich-Peterson:* Freundlich ve Langmuir izotermlerinin özelliklerini bir denklikte birleştirir.

3.4.5 İzoterm Verilerinin Kullanımı

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

Kesikli bir adsorpsiyon süreci için; kütle dengesi ifadesi oluşturulursa,

$$V*(C_0-C_e) = m*(q_e-q_0) = m*q_e \quad (3.12a)$$

ya da,

$$q_e = \frac{V*(C_0 - C_e)}{m} \quad (3.12b)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte,

V; çözeltinin hacmi (L)

C_0; çözeltinin başlangıç derişimi (mg/L)

C_e; adsorpsiyon sonunda, çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

m; adsorban miktarı (g)

q_0; adsorpsiyon öncesi gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (mg/g)

q_e; adsorpsiyon sonrası gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (mg/g)

Deneysel çalışma sonucu elde edilen denge konsantrasyonları ve hesaplanan tutunma miktarları, önceki bölümlerde açıklanan izoterm eşitliklerine uygulanır. Uyumluluğun en üst düzeyde olduğu izoterm ifadesi adsorpsiyonu karakterize etmekte kullanılır. Sabitlerin tespitinden sonra, belirli hacimde ve belirli kirlilikteki bir atıksuyun istenilen seviyede arıtımı için gerekli adsorban miktarı hesaplanabilir.

3.5 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işlemi ortam koşulları, adsorbat ve adsorban özelliklerinden etkilenmektedir.

3.5.1 Adsorbat Özellikleri

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri adsorbatın özellikleridir. Çözünürlük ile adsorpsiyon arasındaki ilişki genellikle ters orantılıdır. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde, hidrofilik ve hidrofobik özelliğe sahip iki farklı grubu içeren bir molekülün, hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Adsorbatın molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbat molekülleri adsorbanın gözenek yapısına göre büyük ise, bazı gözenekler tıkanabilir ve bu gözeneklerdeki aktif merkezler işlev göremez. Doğal bir sonuç olarak, adsorpsiyon kapasitesi düşer. Özellikle değişim adsorpsiyonuna etki eden diğer bir faktör ise adsorbatın iyonizasyonudur. İyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olurlar. Bu sebeple, genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızının artacağı söylenebilir. Adsorbatın polaritesi de adsorpsiyon üzerinde etkilidir. Zira, polar bir madde polar bir fazı tercih edecektir. Bu durum, polar bir adsorbanın polar olmayan bir çözelti içerisinden polar bir adsorbatı daha kuvvetli şekilde adsorplayacağı şeklinde de açıklanabilir.

3.5.2 Adsorban Özellikleri

Adsorbanın en önemli özelliği yüzey alanıdır. Adsorpsiyon, adsobatın adsorpsiyonuna olanak tanıyan yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Bir başka deyişle, yüzey alanının artmasıyla adsorpsiyon da artar. Gözeneklilik yüzey alanını arttırıcı bir etkiye sahip

olduğundan, yüksek gözenenekliliğe sahip malzemeler daha çok tercih edilir. Ancak, gözenek çapı adsorbat moleküllerinin çapı ile uyumlu olmalıdır. Adsorpsiyon hızı gözenek difüzyonu tarafından belirleniyorsa, gözenekliliğin fazlaca artması direnci arttıracağından adsorpsiyon sınırlanabilir. Diğer bir önemli özellik ise parçacık boyutudur. Pek çok çalışma parçacık boyutundaki azalma ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir.

3.5.3 pH

Ortamın pH değeri adsorbatın çözeltide yer alacak iyonunun türünü belirler. Dolayısıyla yüzey ile etkileşimi doğrudan etkiler. Ayrıca adsorban yüzeyindeki merkezlerde hidrojen ve hidroksil iyonlarının adsorbe olması dolayısıyla da etkilenme söz konusudur. Bir iyonun adsorpsiyonu, belirli bir pH aralığı ya da değerinde maksimum değerine ulaşır. Aynı iyonun farklı bir adsorban üzerinde tutunması işleminde bu pH değeri genellikle değişir. Metallerin farklı iyonları için de aynı durum geçerlidir.

3.5.4 Sıcaklık

Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi değişecektir. Genellikle ekzotermik olan adsorpsiyon reaksiyonları sıcaklıktan ters orantılı olarak etkilenirler. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde düşüş gözlemlenir.

3.5.5 Yarışan İyonların Varlığı

Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle adsorbe olma yarışı içinde bulunmasıdır.

3.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi bulunacağı gibi, adsorpsiyon işleminin hızının adsorpsiyonun hangi basamağı tarafından belirlendiği de anlaşılabilir. Adsorpsiyon dört ana basamaktan meydana gelmektedir.

1. İlk kademede gaz veya sıvı fazdaki adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüzlenir. Bu kademe yığın akışkan difüzyonu olarak adlandırılır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam genellikle karıştırıldığından bu kademe çoğunlukla hızlıdır ve adsorpsiyonda hız belirleyici değildir. Ancak eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, bu basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilir.
2. Film tabakasına ulaşan adsorbat, buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder. Bu hareket, film kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu olarak adlandırılır.
3. Adsorbat adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler. Buna gözenek difüzyonu adı verilir. Adsorpsiyonun hızına genellikle sınır tabaka ve gözenek difüzyonu kademeleri birlikte etki ederler.
4. En son olarak adsorbat adsorbanın gözenek yüzeyinde sorplanır. Bu adsorpsiyonun en hızlı kademesidir.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır [7,12, 28,36]:

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log \frac{q_e - q}{q_e} = -\frac{k_{1,ad} * t}{2.303} \tag{3.13}$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + k * t \tag{3.14}$$

Yalancı ikinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{t}{q} = \left(\frac{1}{k_{2,ad} * q_{eq}^2} \right) + \frac{t}{q_{eq}} \tag{3.15}$$

Bu eşitliklerde,

$k_{1,ad}$; Lagergren adsorpsiyon hız sabitini (dakika^{-1})

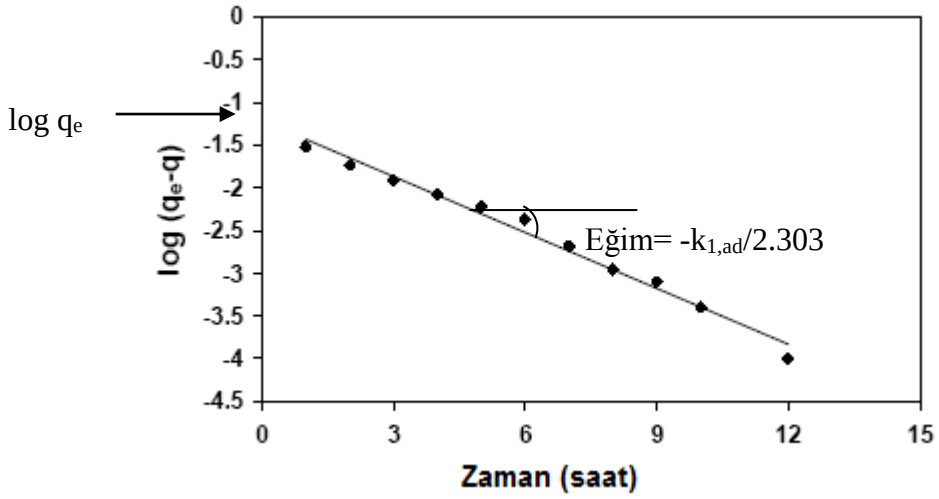
$k_{2,ad}$; Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k; ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e; dengeye ulaşıldığında birim adsorban kütlesi başına adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q; herhangi bir t zamanındaki birim adsorban kütlesi başına adsorbe edilmiş madde miktarı (mg/g)'nı

gösterir. Log(q_e-q_t), t/q_t ve 1/(q_e-q_t) değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmeleriyle $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanabilir. Şekil 3.3'te Lagergren çizimi gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Birinci Dereceden Lagergren Hız İfadesi Sabitlerinin Bulunması [7].

3.7 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda, adsorbat birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için 3.16 no'lu denklemde ΔH değerinin negatif ya da bir başka deyişle adsorpsiyon olayının ekzotermik olması gereklidir [7,37].

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T * \Delta S^0 \quad (3.16)$$

ΔG^0; serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0; entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0; entropi değişimi (kJ/mol K)

T; mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle, 3.17 no'lu denklikten faydalanılarak denge sabiti bulunur.

$$k_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.17)$$

Burada k_c denge sabiti olup, 3.18 no'lu denklikte yerine konularak Gibbs serbest enerjisi hesaplanabilir.

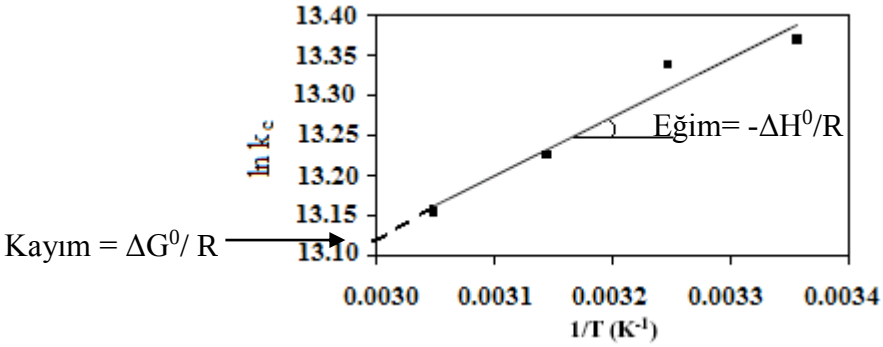
$$\Delta G^0 = -R * T * \ln k_c \quad (3.18)$$

3.16 ve 3.18 no'lu denkliklerin birleştirilmesi ile elde edilen son eşitlik

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R * T} \quad (3.19)$$

'tir ve burada, R gaz sabiti olup değeri 8,314 J/mol K'e eşittir [7,12,37-38]. 3.19 no'lu eşitlik kullanılarak ln k_c değerlerinin 1/T değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşturulacak doğrunun eğimi ΔH^0'ı ve y ekseni ile kesişim noktası da ΔS^0'ı verecektir. Çizilen bu grafiğe Van't Hoff çizimi ismi verilir. Şekil 3.4'te Van't Hoff çizimine bir örnek gösterilmiştir.

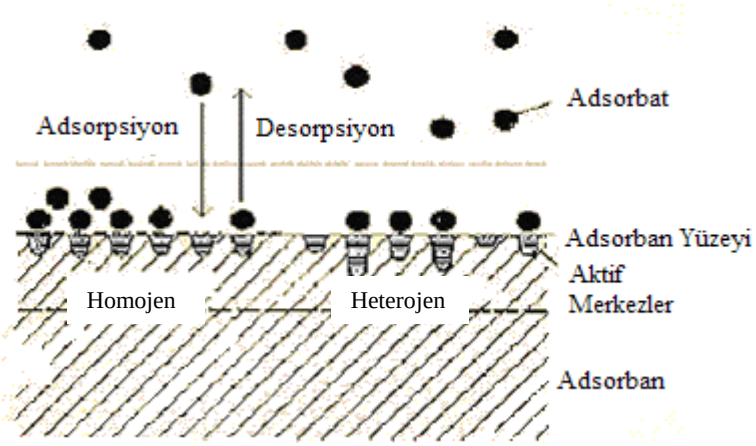
ΔH^0'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden (spontan) olduğunu gösterir. Diğer bir değişle, adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibss serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0'nin pozitif değerleri katı-çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışına işaret ederken, negatif değerleri ise adsorbatın serbestlik derecesinde düşüş olduğunu gösterir.



Şekil 3.4: Van't Hoff Çizimi ile Adsorpsiyon Entalpi ve Entropisinin Bulunması [7].

3.8 Desorpsiyon ve Geri Kazanım

Gerçekte adsorpsiyon ile desorpsiyon aynı anda meydana gelir. Adsorban üzerinde adsorplanmış olan herhangi bir molekül, kendisine kıyasla daha şiddetli adsorplanan bir madde ile yer değiştirince desorplanmış olur. Bu hareket daha çok tercih edilen türlerin adsorpsiyonu boyunca devam edecektir. Şekil 3.5'te adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İşlemlerinin Şematik Gösterimi [31]

Moleküller adsorban yüzeyinde adsorplandıkça yeni moleküllerin adsorplanabilmeleri için daha az yer kalacak ve en nihayetinde tüm aktif merkezler dolduğunda adsorban adsorplama özelliğini kaybedecektir. Adsorbana tekrar adsorpsiyon özelliği kazandırma işlemine geri kazanım (rejenerasyon) adı verilir. Bu maksatla, genellikle, kuvvetli asit ya da baz çözeltileri tercih edilir. Ancak, her bir adsorpsiyon süreci sonunda adsorban

kaçınılmaz olarak belirli bir kapasite kaybına uğrayacak ve en nihayetinde adsorplama kapasitesini tümüyle kaybedecektir. Adsorpsiyon prosesinin ekonomikliğini belirleyen faktörlerden biri de adsorbanın rejenere olabilme derecesidir.

3.9 Adsorbanlar

Adsorpsiyon prosesinin etkinliğini belirleyen en önemli faktör, uygun adsorbanın seçimidir. Seçilen adsorban, yüksek seçiciliğe, yüksek kapasiteye ve uzun işlem ömrüne sahip olmalıdır. Endüstriyel boyutta operasyon yapılacağından, yüksek miktarlarda bulunabilir ve miktarına karşın ekonomik olmalıdır. Adsorbanın kolay rejenere edilebilmesi proses ekonomisine doğrudan etki eder. Adsorbanın kapasitesi, aktif merkezlerinin kimyasal özelliklerine, adsorbata ve adsorpsiyon ortamının koşullarına bağlı olarak farklılık gösterir [26,32-34].

Prensipte, her türlü poroz katı adsorban olarak değerlendirilebilir. Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon (500-1600 m^2/g) gibi kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Aktif karbon endüstride en sık kullanılan adsorbanlardan biridir. Ancak, son on yılda daha düşük maliyetli adsorbanlarla yapılan araştırmalar hız kazanmıştır. Çoğu atık ya da doğal malzemenin atıksu arıtımında kullanılmaya uygun olup olmadığı araştırılmaktadır. Bilinen ve uygulamalarına sıklıkla rastlanan adsorbanlar arasında, kok, fuller toprağı, alüminyum oksit, linyit, turba gibi doğal malzemeler olduğu gibi, doğal fakat işlem görmüş olan silika jel, aktif alümina, karbon moleküler elekler gibi malzemeler de vardır. Bunların yanı sıra, alümina silikatlar ya da zeolitler gibi üretilen adsorbanlar da söz konusudur [12, 18-20, 26, 32-34].

3.9.1 Uçucu Küller

Uçucu küller termik santrallerin katı atığı olup, bakır gibi ağır metallerin gideriminde etkin sonuçlar sunan en ucuz adsorbanlardan biridir. Bakır(II), cıva ve krom(VI) giderim kapasitelerinin bulunması için yürütülmüş çalışmalarda adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1.39 mg/g, 2.82 mg/g ve 2.92 mg/g olarak bulunmuştur [26,37,38].

3.9.2 Turba

Turba karbonlu katı yakıtların en düşük derecelilerinden birisi olup, lignin, selüloz ve hümik asit içeren kompleks bir maddedir. Yapısındaki karboksilik, fenolik ve hidroksilik fonksiyonel gruplar, 200 m^2/g'dan büyük yüzey alanı ve yüksek gözenekliliğe sahip olması sebebiyle ağır metallerin gideriminde etkin bir adsorbandır. Yapılan çalışmalarda kadmiyum, çinko, kurşun, bakır, demir, nikel, krom ve gümüş gibi metallerin gideriminde etkin olduğu belirlenmiştir. Sharma ve ç.a. tarafından yürütülmüş bir çalışmada adsorpsiyon kapasitesi 132 mg Cr^{6+}/g kadar yüksek bulunmuştur [39].

3.9.3 Zeolitler

Zeolitler birbirine, paylaşılan oksijen atomlarıyla bağlanan tetrahedral moleküller ağından oluşmuş kristal metal silikatlardır. Zeolitler, yüksek iyon değişimi kapasitesine sahip olmaları dolayısıyla 1970'li yıllardan bu yana ağır metallerin gideriminde kullanılmaktadır. Klinoptilolit doğadaki en yaygın zeolit türüdür. Bunu çabazit ve filipsit takip eder. Tablo 3.2'de adsorban olarak zeolitlerin kullanıldığı bazı çalışmaların sonuçları özetlenmiştir. Sonuçlar mg/g üzerinden ifade edilmiştir.

Tablo 3.2: Ağır metal gideriminde klinoptilolit ve çabazit ile elde edilen sonuçlar

Adsorban	**Cd^{2+}**	**Cr^{3+}**	**Cr^{6+}**	**Co^{2+}**	**Pb^{2+}**	**Ni^{2+}**	**Zn^{2+}**	**Cu^{2+}**
Klinoptilolit	2.40	0	---	1.42	1.60	0.48	0.50	1.64[1]
	3.70	---	2.40	1.50	6.00	0.90	2.70	3.80[2]
Çabazit	6.70	---	3.60	5.80	6.00	4.50	5.50	5.10[2]

[1] [40]

[2] [41]

3.9.4 Kil Mineralleri

Kil mineralleri toprağın önemli inorganik bileşenlerinden biri olup, sorpsiyon yetenekleri, yüksek yüzey alanı ve değişim kapasitesine sahip olmalarından ileri gelir. Yapının negatif yüklü olması metal iyonlarının çekimine olanak tanır. Montmorillonit, kaolinit ve mika olmak üzere üç temel tip kilin varlığından söz edilebilir. En yüksek

katyon değiştirme kapasitesi montmorillonite aittir. Srivastava ve ç.a. tarafından yürütülmüş bir çalışmada montmorillonit ve kaolinit kadmiyum ve kurşun giderim kapasiteleri bakımından kıyaslanmıştır. Montmorillonit 0.68 mg/g kurşun ve 0.72 mg/g kadmiyum tutarken, kaolinit 0.12 mg/g kurşun ve 0.32 mg/g kadmiyum tutmuştur. Sonuçlar montmorillonitin daha yüksek giderim kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir [42]. Öte yandan Panday ve ç.a. tarafından yürütülmüş diğer bir çalışmada diğer bir kil minerali olan bentonitin çinko ve kadmiyum giderim kapasitesi araştırılmış ve sırasıyla 4.54 mg/g ve 11.41 mg/g adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir [43].

Kil minerallerinin endüstriyel uygulamalarda özellikle göz önünde bulundurulması gereken bir özelliği şişme faktörüdür. Şişme nedeniyle önemli ölçüde basınç düşüşü gerçekleşebilir. Dezavantajları ve adsorpsiyon kapasitesinin göreceli olarak düşük olmasına rağmen kolay bulunabilmeleri ve ucuzlukları dolayısıyla, kil mineralleri alternatif bir adsorban olarak değerlendirilebilir [44-45].

3.9.5 Aktif Alümina

Aktif alümina (Al_2O_3), yarı kristal yapıda, granüler, yüksek poroziteli, ticari olarak da kurutucu olarak kullanılan inorganik bir adsorbandır. Su arıtımında kullanılan aktif alümina, genelde 28-48 mesh (0.3-0.6 mm) çapındadır ve $Al(OH)_3$'in 300–600 ºC sıcaklıkta dehidratasyonu sonucu elde edilir [46]. Yapı, içerdiği nemin giderilmiş olması dolayısıyla gözenekli bir hal alır ve iç yüzey alanı genişler [44]. Yüzey alanı 50-300 m^2/g'dır. Aktif alüminanın organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde başarılı sonuçlar ortaya koyduğu, geri kazanımının ve tekrar kullanımının ise kolay olduğu bilinmektedir [7,12]. Yapılan çalışmalarda kadmiyum(II) ve kurşun(II) söz konusu olduğunda 31 mg/g ve 33 mg/g adsorpsiyon kapasitelerine erişilirken [47], arsenik (III) adsorpsiyonunda kapasite 0.1803 mg/g olarak belirlenmiştir [7].

3.9.6 Aktif Karbon

Atıksu arıtımında aktif karbon tartışmasız olarak popülaritesi en yüksek ve kullanımı en yaygın olan adsorbandır. Toz, granül ve fiber gibi formları bulunan aktif karbonun atıksu arıtımında en çok granüler formu kullanılmaktadır. İşlem koşullarının etkisi

dışında, aktif karbonun kaynağı, kimyasal aktivasyon derecesi ve fizikokimyasal özelliklerindeki farklılıklar dolayısıyla aynı metal söz konusu olduğunda dahi farklı adsorpsiyon kapasiteleri tespit edilebilir. Sharma ve ç.a. tarafından aktif karbon üzerinde krom adsorpsiyonunun araştırıldığı bir çalışmada kapasite 145 mg/g seviyesinde bulunmuşken [48], aynı deney koşullarında ancak farklı bir aktif karbon kullanılarak Han ve ç.a. tarafından yürütülmüş diğer bir çalışmada kapasite 0.13 mg/g olarak tespit edilmiştir [49]. Bu konuda yapılan başka bir çalışmada ise, organik atıklardan üretilmiş aktif karbon numuneleri ile nitrik asit ile oksitlenmiş ticari aktif karbon numuneleri kıyaslanmış ve üretilen aktif karbon numuneleri 1.09 mmol Cr(III)/g giderim kapasitesi ile daha etkin bulunmuştur [50]. Kobya fındık kabuğundan ürettiği aktif karbon numunesinin Cr(VI) adsorpsiyonunu incelemiş ve optimum şartlarda 170 mg/g giderim kapasitesine ulaşabileceğini savunmuştur [51]. Fındık kabuğundan benzer yöntemle üretilen aktif karbon numunesi kobalt(II) gideriminde de değerlendirmeye alınmış ve 303 K sıcaklık ve pH 6 ortamında 13.88 mg/g adsorpsiyon kapasitesine erişilmiştir [52]. Kütahyalı ve Eral radyoaktif atıklardan uranyum giderilmesi üzerine yaptıkları çalışmada, mangal kömürünün kimyasal aktivasyonu ile ürettikleri aktif karbon numunelerini kullanmışlar ve belirledikleri optimum koşullarda %92±4 giderim etkinliğine erişmişlerdir [53]. Kadirvelu ve ç.a. tarafından yürütülmüş bir çalışmada ise endüstriyel atıklardan aktif karbon üretilmiş ve cıva (II) gideriminde değerlendirilmiştir. Söz konusu çalışmada, 55.6 mg/g giderim kapasitesine ulaşılmıştır [54]. Bakır adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada ise, aktif karbonun sitrik asit ile modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, 1.0 M sitrik asit ile modifiye edilmiş aktif karbonun 14.92 mg/g olan kapasitesini %140 arttırdığını göstermiştir [55].

Tüm bu sonuçlar, adsorban, adsorbat ve ortam koşullarının optimize edilmesiyle, aktif karbonun ağır metallerin gideriminde etkin çözümler ortaya koyabildiğini göstermektedir. Bu sebeple, bu çalışmada, adsorban olarak öncelikle aktif karbon kullanılmış, daha sonra kimyasal modifikasyon ile kapasite artırımına gitmeye çalışılmıştır. Aktif karbonun özellikleri ve arsenik gideriminde kullanımı ile ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 4'te verilmiştir.

3.9.7 Chitosan

Chitin doğada selülozdan sonra en yaygın biyopolimerdir. Chitosan ise bu polimerin bir türevi olup, ağır metalleri sorplama kapasitesinin yüksek olmasına elverişli yapısı dolayısıyla araştırmacıların ilgisini yoğun biçimde çekmektedir.

Jha ve ç.a. tarafından yürütülmüş bir çalışmada chitosanın kadmiyum gidermedeki etkinliği incelenmiştir. Sonuçlar, pH 4.0-8.3 aralığında ham chitosanın 5.93 mg/g Cd (II) giderim kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Çapraz bağlanmanın kapasite üzerindeki etkisinin gözlemlenmesi maksadıyla, EDTA (etilen diamin tetra asetik asit) ile bağlanma gerçekleştirilmiş ve kapasite düşüşü gözlemlenmiştir [56]. Benzer başka bir çalışmada, cıva(II), bakır(II), nikel(II) ve çinko(II) metalleri için adsorpsiyon kapasitesi araştırılmış ve optimum koşullarda sırasıyla 815, 222, 164 ve 75 mg/g gibi yüksek kapasitelere erişilmiştir [57]. Bakır (II) adsorpsiyonunun incelendiği diğer bir çalışmada kapasite 4.7 mg/g olarak tespit edilmiştir [58]. Sonuçlar arasındaki fark, farklı pH ortamlarında çalışılmış olması ve chitosanın tanecik büyüklüğünün farklı aralığa düşmesi ile açıklanabilir. Vanadyum gideriminin araştırıldığı bir çalışmada ise, chitosan okzo-2-glutarik asit ile modifiye edilmiş ve pH 3.0 ortamında 450 mg/g vanadyum adsorplama kapasitesi tespit edilmiştir [59]. Chitosanın modifikasyonunu irdeleyen çalışmalar çoğunlukla çapraz bağlanmaya yöneliktir. Bağlayıcı ajan olarak en sık kullanılan kimyasal ise glutaraldehittir. Rojas ve ç.a. tarafından chitosan ile krom giderimi üzerine yapılmış bir araştırmada, çapraz bağlanmayı sağlamak için glutaraldehit kullanılmış; pH 4.0 ortamında 6 mg/g Cr (III), 215 mg/g Cr(VI) giderim kapasitesi bulunmuştur [33]. Ngah ve ç.a. tarafından yürütülmüş bir diğer çalışmada ise, glutaraldehitin yanı sıra, epiklorhidrin ve etilen glikol diglisidil eter ile de çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve elde edilen numuneler bakır (II) gideriminde kıyaslamalı olarak değerlendirilmiştir. pH 6.0 ortamında elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 59.67, 62.47 ve 45.94 mg/g seviyesindedir. Sonuçlar çapraz bağlanma reaksiyonları sebebiyle kapasitede düşüş gerçekleştiğine işaret etmektedir [60]. Chitosanın adsorpsiyon kapasitesini fiziksel modifikasyonlarla da attırmak mümkündür. Bu maksatla, değişik uygulama alanlarına yönelik olarak, jel boncuk, fiber, toz, nano tanecikler ve membran gibi chitosan formları hazırlanabilir [61].

Tüm bu özelliklerinden dolayı, çalışmada kullanılması uygun görülmüş ikinci adsorban da chitosandır. Çalışmalarda öncelikle ham hali değerlendirilmiş; daha sonra kimyasal modifikasyon uygulanmıştır. Chitosanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve arsenik gideriminde kullanımı ile ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 5'te sunulmuştur.

4. AKTİF KARBON İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

Aktif karbon poroz yapılı karbonların genel adıdır. Bu tip karbonlar, kokun gazlarla muamelesi ya da yüksek karbon içerikli maddelerin karbonizasyonu ardından kimyasal aktivasyon ile üretilirler. Son ürün, yüksek poroziteye ve oldukça geniş yüzey alanına sahiptir. Karbon içeriği yüksek her maddeden aktif karbon üretilebilir. Ticari hammaddeler arasında en yaygın olanlar, kömür, linyit, turba, odun ve hindistan cevizi kabuğu iken, hayvan kemikleri, pirinç ve fındık kabukları, rafineri atıkları gibi atık maddelerden de laboratuar ölçeğinde aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir [30,50-54,62,63].

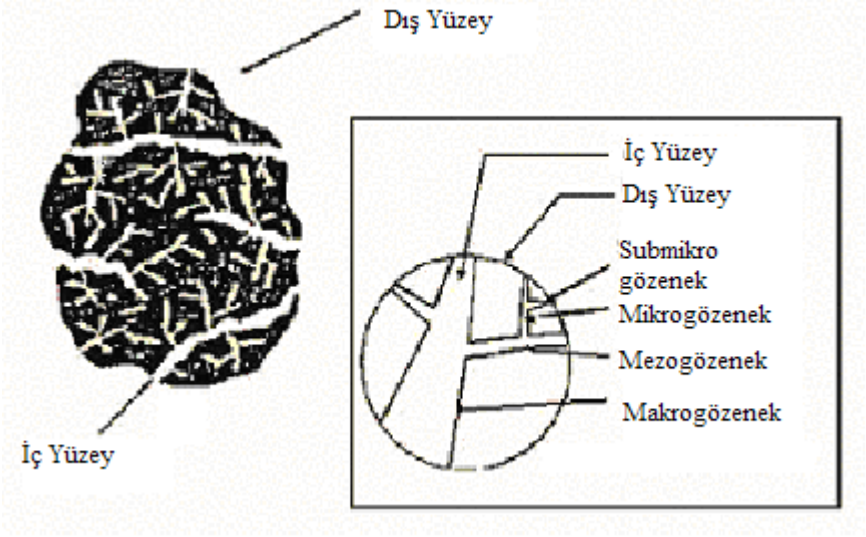
Aktif karbonun adsorban olarak kullanımı M.Ö 1500 yıllarına dayanmaktadır. Bu yıllarda Mısırlılar tıbbi amaçlarla, Hintliler ise içme suyu arıtımı maksadıyla aktif karbon kullanmışlardır. Ancak, aktif karbon üretimi yirminci yüzyılın başına değin endüstriyel boyuta taşınmamıştır. Yirminci yüzyılın ilk yarıyılında aktif karbon çoğunlukla farmasötik ve gıda endüstrisinde ürünlerin ve içme suyunun saflaştırılmasında kullanılıyordu. Birinci Dünya Savaşı sırasında aktif karbon içeren gaz maskelerinin kullanımının ardından, aktif karbon üretim teknikleri sürekli gelişmiş; kullanım alanları ise yaygınlaşmıştır. Son yıllarda çevre kirliliğinin önlenmesine ve gerek doğal gerekse sentetik ürünlerin saflaştırılmalarına yönelik uygulamaları artmaktadır. Buradan da anlaşıldığı gibi aktif karbonun en temel uygulama alanlarından biri adsorpsiyon ile gaz ve sıvılardan safsızlıkların giderilmesidir. Dünya çapında adsorpsiyon proseslerinde değerlendirilen aktif karbon miktarı 594 milyon kg olarak tahmin edilmektedir [30,63,64].

Aktif karbonun yüzeyinde gaz veya sıvı molekülleri ağırlıklı olarak van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle bağlanabilirler ve böylece arafazda yığın akışkandakinden daha yüksek adsorbat konsantrasyonu olur. Fiziksel adsorpsiyonun yanı sıra kemisorpsiyon da söz konusu olabilir. Aktif karbonun etkinliği ulaşılabilir yüzey alanı ve aktif merkezlerin sayısına bağlıdır. Her ne kadar porozite ve yüzey alanı en önemli parametreler olarak görülse de, yüzey kimyasının rolünün de büyük olduğu bir gerçektir [30, 35, 62].

4.1 Fiziksel Özellikler

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Yüzey alanı BET yöntemiyle belirlenir ve m^2/g cinsinden ifade edilir. Aktif karbonun yüzey alanı genellikle 500-1600 m^2/g mertebesindedir. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının 1000 m^2/g ya da üzerinde olması tercih sebebidir. Adsorbat, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü giderim etkinliğinde önemli bir faktördür. Yüzey alanı ile, adsorpsiyon merkezlerinin sayısı arasında doğrusal bir ilişki olduğu düşünülebilir. BET yöntemiyle aktif karbonun gözenek hacmi ve gözenekliliği ile ilgili bilgi de elde edilebilir.

Adsorbanlardaki gözenekler IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından dörde ayrılmıştır. Ayırma kriteri gözenek yarıçapıdır. Buna göre; yarıçapı 50 nm'yi geçen gözenekler makrogözenek, yarıçapı 2 ile 50 nm genişlik arasında bulunan gözenekler mezogözenek, yarıçapı 0.7 ile 2 nm arasında bulunan gözenekler mikrogözenek ve yarıçapı 0.7nm'nin altındaki gözenekler ise submikrogözenekler olarak sınıflandırılır. Adsorpsiyon çoğunlukla mikrogözeneklerde gerçekleşir; ancak, mezo ve makrogözenekler de adsorbatın iletiminde etkin rol oynadıklarından adsorpsiyon prosesi açısından önemlidirler [30,35,62-64]. Şekil 4.1'de aktif karbonun gözenek yapısı şematik olarak açıklanmıştır.



Şekil 4.1: Aktif Karbonun ve Gözenek Yapısının Şematik Modeli [39]

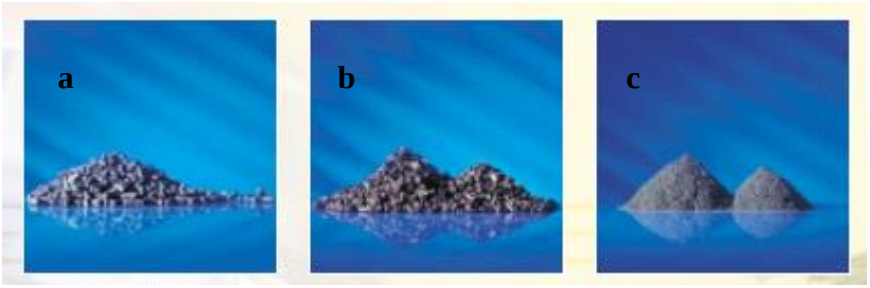
Aktif karbonun gözenek yapısı, aktivasyon metoduna ve derecesine bağlı olarak farklılık gösterir. Bu sebeple, aktif karbonların gerek yüzey alanı, gerekse gözenek hacimleri çok değişkendir. Aktif karbonların gözenek hacmi genel olarak 30 m^3/100g'dan büyüktür. Gözenek çapı ise 0.3 nm ile 1000 nm arasında değişir. Aktif karbonun gözenek yapısı Şekil 4.2'de daha ayrıntılı olarak görülebilir. Bu şekil taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile çekilmiş bir fotoğraftır.



Şekil 4.2: Aktif karbonun gözenek yapısını gösteren TEM fotoğrafı [65]

Adsorbat moleküllerinin mikrogözeneklere nüfuz edebilecek büyüklükte olması için iyi geliştirilmiş mezo-makro porozite uygun olacaktır.

Diğer bir önemli özellik ise tanecik boyutu dağılımıdır. Aktif karbonun toz, granül, pelet, fiber ve köpük gibi çeşitli fiziksel formlarda üretimi mümkündür. Uygulama ve ihtiyaca yönelik formun seçilmesi gereklidir. Örneğin, toz aktif karbonun kolonlarda kullanımı sakıncalıdır; zira yüksek basınç düşüşüne yol açar. Atıksu arıtımında çoğunlukla granüler aktif karbon tercih edilir [35]. Şekil 4.3'te aktif karbonun fiziksel formları görülebilir.



Şekil 4.3: Aktif Karbon Formları (a) Pelet, (b)Granül, (c) Toz [65].

4.2 Kimyasal Özellikler

Aktif karbonun adsorptif özellikleri sadece gözenek yapısına değil, kimyasal bileşimine de bağlıdır. Aktif karbonun yapısında, en önemlileri oksijen ve hidrojen olmak üzere, kimyasal bağlı heteroatomlar bulunur. Bunlara ek olarak, %20'ye kadar

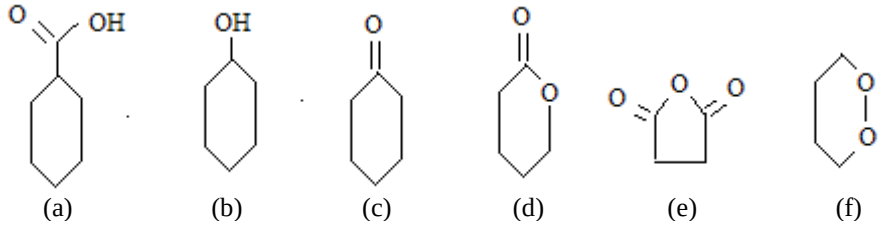
mineral madde içeriğine sahip olabilirler ki, bu kısım genel olarak kül içeriği olarak adlandırılır. Kül içeriği, aktif karbonun üretimi sırasında yararlanılan hammaddeye bağlı olarak değişim gösterir.

4.2.1 Oksijen Yüzey Grupları

Aktif karbon yüzeyine moleküler oksijen gönderildiğinde ya fiziksel adsorpsiyon, ya da kemisorpsiyon gerçekleşir. İşlem sıcaklığı baskın prosesi belirler. Düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon geri dönüşümlüdür; ancak sıcaklık arttıkça oksijen kemisorpsiyonu artar. Oksijen, karbon atomlarıyla kimyasal bağlar oluşturarak yüzey oksijen bileşiklerinin oluşmasını sağlar [62].

Yüzey oksitler asidik ve bazik olmak üzere iki gruba ayrılır. Asidik yüzey oksitler, 473-773 K arasında karbonun oksijen ile yanmasıyla ya da sulu oksidasyon çözeltileri ile elde edilir. Bazik yüzey oksitler ise, vakum ya da inert atmosfer altında ısıtma yapıldıktan sonra oksijen ile temas ettirilerek ve sonra soğutularak elde edilir. Oksijen içeren yüzey komplekslerini oluşturmanın başlıca yolları, oksitleyici gazların veya çözeltilerin kullanımı olarak sıralanabilir. Oksitleyici gazlar arasında su buharı, karbon dioksit ve azot oksitler sıralanabilirken, sodyum hipoklorit, nitrik asit, potasyum permanganat gibi kimyasalların çözeltileri de oksitleyici çözeltilere örnek olarak verilebilir [30,62]. Yüzey gruplarının doğası ve miktarı, yüzey alanı, parçacık boyutu, sıcaklık, karbonizasyon derecesi ve kül içeriğinden etkilenir [35,62,66,67].

Aktif karbonda yer alan oksijen yüzey grupları karboksilik asit, fenol, kinon, lakton, karboksilik anhidrit ve siklik peroksitler olarak sıralanabilir [62]. Şekil 4.4'te yüzey gruplarının moleküler yapıları görülebilir.



Şekil 4.4: Aktif Karbonda Yeralan Oksijen Yüzey Grupları (a) Karboksilik Asit, (b) Fenol, (c) Kinon, (d) Lakton, (e) Karboksilik Anhidrit, (f) Siklik Peroksit

4.2.2 Kül İçeriği

Karbonun kül içeriği ve bileşimi kullanılan hammadde ile doğrudan ilintilidir. Göreceli olarak saf hammaddelerden üretilen aktif karbonlarda kül içeriği kütlece

%1'den az olabiliyorken, kömürden üretilen aktif karbonlarda bu oran %10'a kadar çıkabilir. Lignoselülozik maddelerden (odun, meyve posaları, kabuklar vb.) üretilen aktif karbonlarda ise kül içeriği %1-3 arasında değişir.

Hammadde olarak linyit ya da kömür kullanıldığında silikat ve alüminasilikatlarla birlikte kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum ve sodyuma ek olarak, eser miktarlarda çinko, kurşun, kalay, bakır, boron, vanadyum gibi metaller kül içeriğini oluşturur. Hammadde olarak lignoselülozik maddeler kullanıldığında ise, kül içeriğinin temel bileşenleri silikon oksitler, magnezyum, kalsiyum, demir, alüminyum ve sodyumdur.

Kül içeriğinin bileşimi adsorpsiyon işlemlerinde büyük öneme sahiptir. Karbon yüzeyi ile adsorbat arasındaki etkileşimi düzenlediği gibi, gözenek yapısı üzerinde de etkisi bulunduğu bilinmektedir. Alkali bileşiklerin mikrogözenek oluşumunu, geçiş metallerinin ise mezogözenek oluşumunu arttırdığı savunulmaktadır [62].

4.3 Atıksu Arıtımında Aktif Karbon Kullanımı

Aktif karbonun aromatikler, hidrokarbonlar, deterjanlar, çözünür boyalar, klorlu çözücüler, fenoller ve hidroksil türevleri gibi pek çok endüstriyel kirleticinin giderimine yönelik arıtım uygulamaları mevcuttur.

Atıksu arıtımının üç aşamada gerçekleştiği söylenebilir. *Birinci aşama* askıda katı madde (AKM), çözünmemiş yağ ve yüzen maddelerin çeşitli kimyasallar ile muamele edildikten sonra filtrasyon ile uzaklaştırılmasını kapsar. *İkinci aşamada* çözünmüş ve kolloidal organik bileşikler (protein, şeker, nişasta, fenoller … vb.) biyolojik oksidasyonla giderilir. Bu iki aşamada AKM ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) %85 oranında azalır; ancak, bu düzey çoğunlukla yeterli değildir. *Üçüncü aşamada* organik ve inorganik bileşikler adsorpsiyonla giderilirler. Böylelikle, BOİ %99 oranına kadar giderilebilir.

Aktif karbon adsorban olarak birincil ya da ikincil aşamalardan sonra ayrı bir kademede kullanılabileceği gibi, biyolojik havalandırma tanklarına da eklenebilir. Aktif karbonun endüstriyel atıksulardaki kullanımı doğaya ya da evsel atıksu arıtım tesislerine deşarj durumunda gereklidir. Burada aktif karbonun sağladığı en önemli getiri, sadece biyolojik arıtımla giderilebilir organik bileşikleri değil, konvansiyonel biyolojik arıtım uygulamalarının yetersiz kaldığı ya da büyük hasar aldıkları

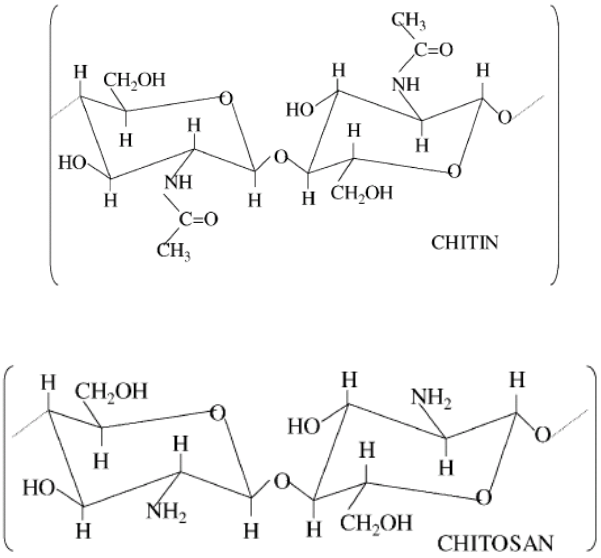
kimyasalları da giderebilmesidir. Bu tip kimyasallara örnek olarak fenoller, deterjanlar ve insektisitler verilebilir. Diğer bir avantaj ise, aktif karbon adsorpsiyon sistemlerinin kirletici konsantrasyonundaki ani değişimlere kolaylıkla uyum sağlayabilmesidir. Bu sebeple, aktif karbon kimyasal, gübre, tekstil, kağıt ve ilaç fabrikalarında arıtım amacıyla sıklıkla kullanılır [62,66,68].

4.4 Aktif Karbon ile Arsenik Giderimi

Atıksulardan karbon adsorpsiyonu yoluyla toksik iyonların giderimi bilinen ve sıklıkla başvurulan bir işlemdir [69]. Aktif karbon adsorpsiyonu ile atıksulardan arsenik giderimi üzerine yapılmış çalışmalar, çelişkili sayılabilecek sonuçlar ortaya koymuştur. Ancak, hemen hemen tüm çalışmalarda varılmış ortak kanı, As (V)'in As (III)'e oranla daha yüksek kapasite ile giderilebildiğidir. Jubinka ve Rajakovic tarafından adsorban olarak GAC kullanılarak yürütülmüş bir çalışmada As(V) adsorpsiyon kapasitesi 20 mg/g olarak tespit edilmiştir. Aynı çalışmada, As(III)'ün pH 2-10 aralığında gideriminin mümkün olmadığı sonucuna varılmıştır [70]. Öte yandan, Lorenzen ve ç.a. tarafından As(V) gideriminin incelenmesi üzerine yapılmış bir çalışmada, aktif karbonun uçucu kül içeriğinin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkisi olduğu, kül içeriği arttıkça giderim kapasitesinin de arttığı sonucuna varılmıştır [71]. Ancak, Pattanayak ve ç.a. tarafından yapılan ve farklı özellikteki aktif karbonların As(III) ve As(V) giderim kapasitelerinin kıyaslandığı bir çalışmada, kül içeriği ile giderim kapasitesi arasında direk bir ilişkinin varolmadığı kanıtlanmıştır. Yine bu çalışmada, 298 K ve 709 ppm başlangıç koşullarında, pH 2.2 ortamında 89 mg/g As(III) giderim kapasitesine erişilmiştir. Öte yandan, As(V) giderim kapasitesi, 490 ppm başlangıç derişiminde pH 2.2 ortamında ve 298 K sabit sıcaklıkta 34.46 mg/g olarak bulunmuştur [69]. Arsenit gideriminde yakalanan yüksek kapasite, düşük pH ortamında arsenitin yüzey grupları ile etkileşimi sonucu arsenata oksitlenmesi ile açıklanmıştır.

5. CHİTOSAN İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

Chitin doğada selülozdan sonra en yaygın biyopolimerdir. Özellikle kabuklu hayvanlarda, böceklerde ve alglerde bulunur. Kabuklu hayvanlarda dış iskeletin temel bileşeniyken, alg ve mantarlarda hücre zarındaki temel polimerlerdendir. Chitin polisakkarit yapısındadır ve asetil glukozamin birimleri içermektedir. Chitinin en önemli türevi chitosandır ve bu madde chitinin alkali deasetilasyonu ile elde edilir. Gerçekte chitosan da bazı mantarların yapısında doğal olarak yer almaktadır; ancak, chitin ile kıyaslandığında son derece seyrektir.



Şekil 5.1: Chitin ve Chitosanın Kimyasal Yapısı [72].

Şekil 5.1'de chitin ve chitosanın yapıları gösterilmiştir. Şekil 5.1'de görülmemesine rağmen, gerçekte, chitosanda da asetil grupları yer almaktadır; ancak, bunların oranı yüzde kırktan düşüktür. Ticari olarak satılan chitosanın deasetilasyon derecesi çoğunlukla %85-95 aralığındadır. Daha yüksek oranda deasetilasyon, ek operasyon kademelerini gerektirir ve dolayısıyla maliyet artışı söz konusu olur. Aynı zamanda, ek kademeler polimer yapısında bozunmalara yol açabildiğinden bu tip malzemeler daha ziyade tıbbi uygulamalar için tercih edilir [72,73].

Son yıllarda chitin/chitosan karışımlarının kullanım alanları konusunda araştırmalar yoğunlaşmıştır. Chitin/chitosan karışımlarının metal iyonlarının gideriminde ve ayırma işlemlerinde, çeşitli analiz yöntemlerinde ve hatta kozmetik ve farmasötik endüstrisinde kullanımı araştırılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir [72-74]. Bu çalışmalarda, uygunluğu belirleyen en önemli parametreler chitosanın fizikokimyasal karakterleridir.

5.1 Chitosanın Fizikokimyasal Özellikleri

Chitosanı karakterize eden en temel parametreler deasetilasyon derecesi, moleküler ağırlık, kristalinite ve çözünürlük olarak sıralanabilir.

5.1.1 Deasetilasyon Derecesi

Chitosanın yapısında glukozamin ve asetil glukozamin grupları bir arada yer alır. Bu grupların birbirine oranı deasetilasyon derecesi ile ifade edilebilir. Deasetilasyon derecesi polimerdeki heterojeniteyi tanımladığı gibi, aynı zamanda moleküler ağırlık, viskozite, çözünürlük gibi diğer özellikleri de belirler. Zira, asetil glukoz amin gruplarınca zengin chitin asidik çözeltilerde çözünmezken, glukozamin gruplarınca zengin chitosan sülfürik asit haricindeki asitlerde çözünebilme özelliğine sahiptir. Bu özellik, chitin ve chitosan arasındaki en temel farklılıklardan biridir [33,58].

Deasetilasyon derecesi, serbest amin gruplarının oranını ifade ettiğinden chitosanın kullanım etkinliği ile ilgili önemli ipuçları verir. Amin grupları içerdikleri azot atomlarının ortaklanmamış elektron çiftine sahip olması sebebiyle asetamid gruplarına göre daha reaktiftir [33,72]. Bu nedenledir ki, chitosan metal iyonları ile güçlü etkileşime sahiptir. Yüksek reaktivitenin diğer bir avantajı da, uygulamalara yönelik chitosan türevlerinin üretilebilirliğini olanaklı kılmasıdır [33,60,72,75].

Dolayısıyla, deasetilasyon derecesi chitosanın pek çok açıdan en önemli özelliğidir. Bu özelliğin tespiti için en yaygın yollar IR spektroskopisi ve NMR analizidir.

5.1.2 Moleküler Ağırlık

Polisakkaritlerin ortalama moleküler ağırlığının saptanması ve diğer fizikokimyasal özellikler üzerindeki etkilerinin belirlenmesi chitin ve türevleri söz konusu olduğunda endüstriyel uygulamalar ve ileri araştırmalar açısından son derece önemli bir hal alır. Chitosan asetil grupları uzaklaştırılmış chitinin genel bir tanımıdır ve

üretim yöntemleri ve chitin kaynaklarının çeşitlilik göstermesi sebebiyle pek çok özellik bakımından farklı chitosanlar elde etmek mümkündür. Bu nedenle, moleküler ağırlığın belirlenmesi için güvenli bir yönteme ihtiyaç duyulmaktadır [60,72,74].

Molekül ağırlığının belirlenmesi için genellikle kullanılan yöntemler viskozimetrik ölçümlere dayanır. Son zamanlarda ise, bu maksatla daha çok kromatografik yöntemlere başvurulduğu görülmektedir. En çok başvurulan yöntem, SEC (size exclusion chromatography) ya da diğer bir adıyla GPC (gel permeation chromatography) olarak belirtilebilir. Bu yöntemde büyük moleküller hareketsiz fazın gözeneklerine giremez ve bu nedenle kromatogramda daha önce belirirler. Öte yandan küçük moleküller durgun fazın gözeneklerine girdiklerinden kromatogramda daha sonra çıkarlar. Böylece iki kısım arasındaki moleküler ağırlık farkı nitel olarak tespit edilebilir. Buna ek olarak molekül sayısı, molekül ağırlığı ve dağılımı nicel olarak saptanabilir [72].

5.1.3 Kristalinite

Chitosanın yapısında bulunan serbest amin gruplarının sayıca çok olması kadar önemli olan diğer bir konu, ulaşılabilir serbest amin gruplarının oranının yüksek olması gerekliliğidir. Bu durum polimer halkalarının düzeninin önemine işaret eder. Bazı amin merkezleri, molekül içi hidrojen bağları ile bağlanmış durumdadır. Molekül içi bağlanmaların çokluğu yüksek kristaliniteye yol açar. Bu durum aktif merkezlere ulaşımı zorlaştırır ve engeller [60,75-78].

Polimer halkalarının düzeni chitinin kaynağı tarafından etkilenir. α-, β- ve γ- olmak üzere üç tip chitin vardır ve bunlar polimer halkalarının paralel, anti-paralel ve karışık düzenlemelere sahip olmasıyla ayırt edilir. Chitosanın kristalinitesinin düşürülmesi için farklı çalışmalar yapılmış ve asidik ortamda çözmenin olumlu etkiler doğurduğu saptanmıştır. [72,73,79]

5.1.4 Çözünürlük

Daha önce de belirtildiği gibi, chitin ve chitosanı ayıran en temel özelliklerden biri çözünürlüktür. Amin grupları asidik ortamda kolaylıkla proton alırlar. Bu özellik dolayısıyladır ki, serbest amin yapısındaki chitosan nötr pH ortamında çözünmezken, sülfürik asit dışındaki asitlerde, bazlarda ve organik çözücülerde çözünebilir.

Amin gruplarının proton kazanması aşağıdaki denge reaksiyonu uyarınca gerçekleşir.

$$-NH_2 + H_2O \Leftrightarrow -NH_3^+ + OH^- \quad (5.1)$$

(5.1) no'lu reaksiyon ifadesinden hareketle dağılma sabiti aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$K_b = \frac{[-NH_3^+][OH^-]}{[-NH_2]} \quad (5.2)$$

Konjüge asidin dağılım sabiti ise yine benzer şekilde dengeden,

$$-NH_3^+ + H_2O \Leftrightarrow -NH_2 + H_3O^+ \quad (5.3)$$

ve

$$K_a = \frac{[-NH_2][H_3O^+]}{[-NH_3^+]} \quad (5.4)$$

Diğer polielektrolitler gibi chitosanın da dağılma sabiti aslında bir sabit değildir ve dağılma derecesine bağlıdır. Dağılma sabitinin değişimi Katchalsky denklemi ile hesaplanabilir.

$$pK_a = pH + \log((1-\alpha)/\alpha) = pK_0 - \varepsilon\Delta\Psi(\alpha)/k_T \quad (5.5)$$

(5.5) no'lu denklikte yer alan $\Delta\Psi$, yüzey ve referans arasındaki elektrostatik potansiyeli, α dağılma derecesini, k_T Boltzmann sabitini ve ε elektron yükünü ifade eder. Dağılma derecesi 1'e yaklaştığında elektrostatik potansiyel de sıfıra yaklaşır ve böylece iyonlaşabilir grupların öz dağılım katsayısı (pK_0) tespit edilebilir. Yaklaşık olarak 6.5 olan bu değer deasetilasyon derecesinden bağımsızdır. Ancak, pK_a öyle değildir ve bu nedenle, chitosanın çözünürlüğü deasetilasyon ve dağılım derecelerine bağlılık gösterir [73].

5.2 Chitosanın Atıksu Arıtımında Kullanımı

Metal iyonlarının atıksulardan gideriminde chitosanın adsorban olarak değerlendirilmesi araştırmacıların son yirmi yıldır ilgisini çekmiş ve bu konuda Bölüm 3'te de bazılarından kısaca söz edilen sayısız çalışma yapılmıştır [33,58,60,72-80]. Ancak, endüstriyel ölçekte bir uygulama söz konusu olmamıştır. Bu durum, chitosanın sentetik polimer ve reçineler gibi eşdeğer malzemelere kıyasla daha pahalı oluşu, üretiminin kısıtlı seviyede olması ve malzemenin karakteristik

özelliklerinin geniş bir yelpazede farklılık göstermesi ve bunun operasyon verimliliğine yansıması nedenleriyle açıklanabilir.

Chitosan, zincirinde yeralan amin grupları sebebiyle son derece reaktiftir. Reaktivitesi, chitosana fiziksel ya da kimyasal olarak kolaylıkla modifiye edilebilme özelliğini kazandırır. Yapıya yeni fonksiyonel grupların aşılanması ile chitosan türevleri üretilebileceği gibi, çözme ve çeşitli şartlar altında çözme ve çöktürme gibi birbirini takip eden işlemlerle de membran, boncuk, jel, fiber gibi farklı formlara sokulabilir. Bu yolla, polimerin belirli bir metale karşı seçiciliği arttırılabilir; optimum pH aralığı değiştirilebilir ve difüzyon özelliklerinin ayarlanmasıyla adsorpsiyon kinetiği iyileştirilebilir [72-75].

5.3 Chitosan ile Arsenik Giderimi

Chitosan ile değerli metallerin kazanılması ve ağır metallerin giderimi yoğun biçimde araştırılmasına rağmen, arsenik giderimi üzerine sınırlı sayıda çalışma yürütülmüştür. Dambies ve ç.a. tarafından yapılmış bir çalışmada, molibdat(VI) emprenye edilmiş chitosan boncukları hazırlanmış ve bu adsorban arsenat ve arsenit gideriminde değerlendirilmiştir. Sonuçlar, bu adsorbanın özellikle arsenat gideriminde son derece etkili olduğunu göstermiştir. Zira, pH 2-3 aralığında, As(V) adsorpsiyon kapasitesi 230 mg/g olarak bulunmuştur. Aynı pH aralığında As(III) adsorpsiyon kapasitesi 80 mg/g seviyesinde kalmıştır [75,76,79]. Mcafee ve ç.a. tarafından yürütülmüş bir çalışmada çapraz bağlanma uygulanmış chitosan ile bakır, çinko, arsenik ve krom giderimi incelenmiş ve pH 4 ortamında 58 mg/g arsenik adsorpsiyon kapasitesi tespit edilmiştir. Çapraz bağlanma reaksiyonunun chitosanın asidik ortamdaki kararlılığını arttırdığı, ancak adsorpsiyon kapasitesinde düşüşe yol açtığı sonucuna varılmıştır [80].

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1 Malzemeler

6.1.1 Kimyasallar

- Sodyum (meta) arsenit, saflık derecesi ≥ %99.0, 71287, Fluka GMBH, Buchs.
- Di-sodyum hidrojen arsenat heptahidrat, saflık derecesi ≥ %98.5, 71625, Fluka GMBH, Buchs.
- Chitosan-yüksek molekül ağırlıklı, M_r~600,000, 22743, Fluka GMBH, Buchs.
- Aktif karbon, CECARBON GAC 1240 PLUS.
- Tiyoüre, saflık derecesi ≥ %98.5, 16217, Riedel de-Haën.
- Sodyum hidroksit, saflık derecesi ≥ %98.0, 510252, BDH, England.
- Polivinil alkol, saflık derecesi ≥ %98.0, 8.21038.1000, Merck, Germany.
- Hidroklorik asit, saflık derecesi %37, 07102, Riedel de-Haën.
- Sülfürik asit, saflık derecesi %95-97, 07208, Fluka GMBH, Buchs.
- Nitrik asit, saflık derecesi %65, 07006, Riedel de-Haën.
- Glutaraldehit, saflık derecesi %25 (suda), 49630, Fluka GMBH, Buchs.
- Tetrahidrofuran, saflık derecesi %99, 16212, Riedel de-Haën.
- Potasyum bikromat, 1.04952.1000, Merck, Germany.
- Okzalik asit dihidrat, 1.00492.1000, Merck, Germany.

6.1.2 Hazırlanan Çözeltiler

Arsenat Stok Çözeltisi: Stok arsenat çözeltisi 1000 ppm derişiminde hazırlanmış, deneyler sırasında bu çözeltiden uygun oranda seyreltilmek suretiyle hedeflenen çözeltiler hazırlanmıştır. Bunun için 4.1658 g $Na_2O_4AsH.7H_2O$ tartılmış,

stok çözelti hacimce %0.2 H_2SO_4 içerecek miktarda (2 mL) asitte çözünmüş ve daha sonra distile su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. Asit arsenatın kararlılığını koruması için eklenmiş olup, Cheam ve Agemina tarafından yürütülmüş çalışmaya dayanılarak, bu yolla hazırlanan çözeltinin dört ay kullanılabilir olduğu varsayılmıştır [82].

Arsenit Stok Çözeltisi: 1000 ppm derişiminde arsenit çözeltisi hazırlanmış ve her deney gününde uygun derişimdeki çözeltiler bu stoğun seyreltilmesi yoluyla taze olarak hazırlanmıştır. 1000 ppm'lik arsenit çözeltisinin hazırlanabilmesi için 1.7344 g $NaAsO_2$ tartılmış; bir miktar distile suda çözülmüş; hacimce %0.2 H_2SO_4 içerecek miktarda (2 mL) asit eklendikten sonra distile su ile 1 L'ye tamamlanmıştır [82].

Sodyum Hidroksit Çözeltisi: pH ayarlamalarında kullanılmak üzere 0.1N NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Bu maksatla, 4 g NaOH tartılmış, distile suda çözüldükten sonra hacim yine distile su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin faktör tayini gerçekleştirilerek normalitesi tam olarak belirlenmiştir.

Faktör tayininin gerçekleştirilmesi için, okzalik asit deney yapılmadan önce 110 ºC de 2 saat süreyle kurutulmuş ve deney yapılana değin desikatörde bekletilmiştir. 0.1000-0.1500 g arası okzalik asit tartılmış ve 50 mL saf suda çözülmüştür. Birkaç damla fenol ftalein çözeltisi damlatılmış ve hazırlanan sodyum hidroksit ile titre edilmiştir. Harcanan sodyum hidroksit hacminden çözeltinin normalitesi belirlenmiştir.

Hidroklorik Asit Çözeltisi: pH ayarlamalarında kullanılmak üzere 0.1N HCl çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla, %37'lik HCl çözeltisinden 8.28 mL alınmış ve distile su ile 1 L hacme tamamlanmıştır. Bu çözelti faktörü tayini gerçekleştirilmiş NaOH çözeltisine karşı titre edilmiş ve normalitesi tekrar tanımlanmıştır.

Sülfürik Asit Çözeltisi: pH ayarlamalarında kullanılmak üzere 0.1 M sülfürik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Bu sebeple, 11.17 mL H_2SO_4 alınmış ve distile su ile 2 L'ye tamamlanmıştır.

Arsenat İçerikli Atıksu Çözeltisi: Elde edilen atıksularda arsenik içeriği tespit sınırının altına düşecek derecede düşük olduğundan, atıksulara sonuç konsantrasyon istenilen düzeyde olacak şekilde arsenat eklenmesi gerekliliği açığa çıkmıştır. Öncelikle temin edilen atıksular filtre edilmiş ve olası katı içeriği uzaklaştırılmıştır. Her deney gününde sonuç derişim istenilen düzeyde olacak şekilde arsenat çözeltisi eklenerek, atıksu ile hedeflenen hacme tamamlanmıştır. *Örneğin;* 100 ppm'lik

arsenat çözeltisi hazırlanması için, 5 mL arsenat stok çözeltisi çekilmiş ve atıksu ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

Arsenit İçerikli Atıksu Çözeltisi: Temin edilen atıksulara arsenit **e**klenmesi gerekliliği de söz konusu olduğundan, benzer yöntemle her deney gününde sonuç derişim istenilen düzeyde olacak şekilde arsenit stok çözeltisi eklenerek, atıksu ile hedeflenen hacme tamamlanmıştır. *Örneğin;* 100 ppm'lik arsenit çözeltisi hazırlanması için, 5 mL arsenit stok çözeltisi çekilmiş ve atıksu ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

Yıkama Çözeltisi: Deneylerde çözelti ve saklama/deney ortamı arasında etkileşim olmasını engellemek amacıyla daima cam malzemelerle çalışılmış ve bu malzemeler yıkama çözeltisiyle yıkanmıştır. Bu amaçla, 5 g $K_2Cr_2O_7$, 5 mL distile suda çözülmüş ve 100 mL derişik sülfürik asit katılmıştır. Çözelti yaklaşık 40°C'ye soğutulmuş ve cam kapaklı bir jojeye alınarak saklanmıştır. Başlangıçta turuncu renkli olan bu çözeltinin zamanla renginin yeşile dönmesi bozulma belirtisi olarak kabul edilmiş ve çözelti yenilenmiştir.

6.1.3 Kullanılan Cihazlar

Adsorpsiyon deneyleri kesikli olarak yürütülmüş; deneyler 100 mL'lik şlifli cam erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında yürütülen deneylerde karışmayı sağlamak için Edmund Bühler SM1 orbital mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Öte yandan, sıcaklığın yükseltildiği deneylerde IKA EH Basic ısıtıcı ve IKA R10 Power manyetik karıştırma ünitelerinden oluşan banyolu manyetik karıştırıcıdan faydalanılmıştır. Tüm deneylerde pH'ın ayarlanması için WTW inoLab pH Level 1 pH metre kullanılmış ve tartımlar Chyo marka JL200 model hassas terazi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerde Perkin Elmer 3030 Atomik Absorpsiyon ve Spectrum One ICP spektrometreleri kullanılmıştır. Ham ve modifiye edilmiş adsorbanların kurutulması BINDER etüvde gerçekleştirilmiştir. Ham malzemelerin yüzey yükleri Malvern Zetasizer 3000 kullanılarak belirlenmiştir. Modifiye chitosan numunelerinin analizi FTIR spektrometresinde 4000-400 cm^{-1} aralığında, 15 taramanın ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir.

6.2 Yöntem

6.2.1 Adsorbanların Karakterizasyonu

6.2.1.1 Aktif Karbon

İlk etapta ticari aktif karbon ile çalışılmıştır. Bu malzemenin özellikleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1: Çalışmada Kullanılan Aktif Karbon Numunesinin Özellikleri

Yüzey alanı (m^2/g)	1370
Yoğunluk (kg/m^3)	510
Gözenek Hacmi (cc/g)	0.207
Ortalama Tanecik Çapı (mm)	1.3
Kül İçeriği (%)	maks. 0.5
Nem İçeriği (%)	%3

Tablo 6.1'de yer almakta olan yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri Nova Station B kullanılarak 77.35 K'de N_2 adsorpsiyonu ile tespit edilmiş olup, üretici firma tarafından sağlanan değerlere yakındır. Atıksu arıtımında değerlendirilecek aktif karbon numunelerinin genel olarak 1000 m^2/g'dan büyük yüzey alanına sahip olmaları tercih edilir. Bu anlamda seçilen aktif karbon numunesi standartlara uygundur.

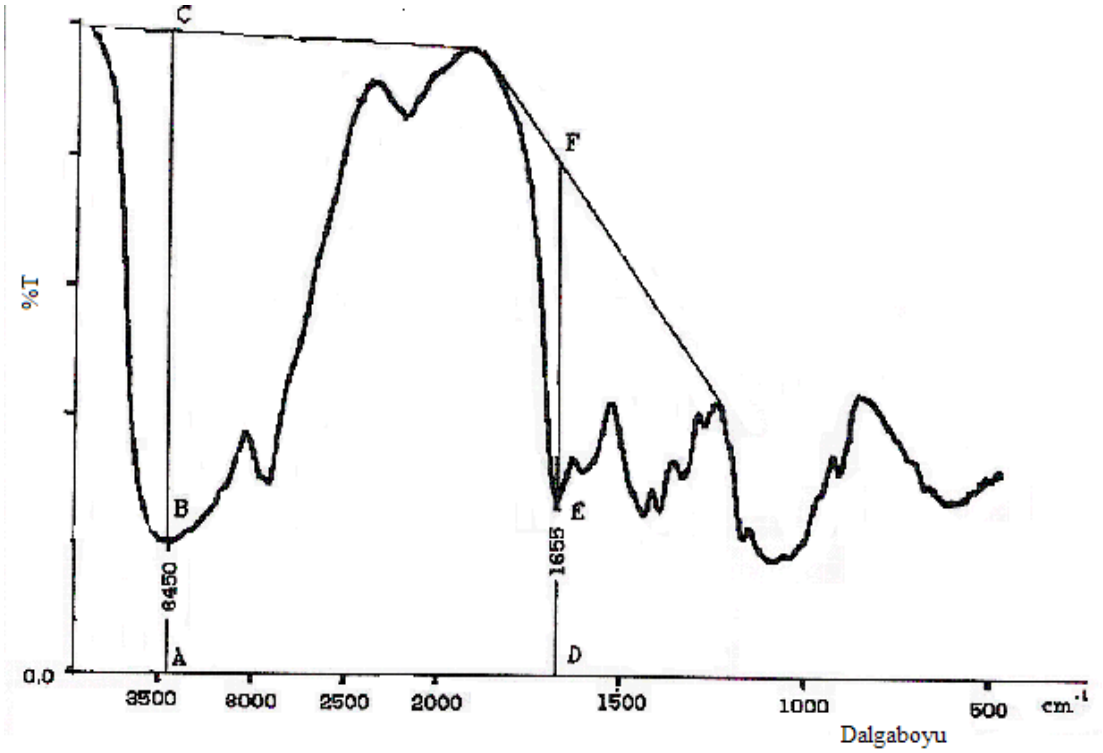
Adsorpsiyon deneyleri çeşitli pH ortamlarında gerçekleştirildiğinden, söz konusu ortamlardaki yüzey yüklerinin bilinmesi, sonuçların irdelenmesi açısından önemlidir. Bu sebeple, pH 2-12 arasında 50 mL toplam hacme sahip çözeltiler hazırlanmış; 0.5'er g aktif karbon eklenerek 10 dakika boyunca 150 rpm hızda karıştırılmıştır. Süre sonunda süspansiyondan alınan numune Malvern Zetasizer 3000 ile analiz edilmiştir.

6.2.1.2 Chitosan

Deasetilasyon derecesinin tespit edilmesi maksadıyla 1g chitosan, 100 mL hacimce %5'lik asetik asit çözeltisinde, 30°C sıcaklıkta 6 saat 150 rpm hızla karıştırılarak çözülmüştür. Elde edilen viskoz çözelti FTIR (Fourier Transform Infrared)

spektrometresinde analiz edilmiştir. Elde edilen spektroskopik bilgiden deasetilasyon derecesine geçilmiştir. Deasetilasyon derecesi Sabnis ve Block tarafından önerilen aşağıdaki denklik aracılığıyla hesaplanmıştır [84].

$$DD = 97.67 - \left[26.486 * \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right] \quad (6.1)$$



Şekil 6.1: Chitosanın Tipik IR Spektrogramı [84]

Şekil 6.1'de chitosanın tipik infrared spektrogramı görülmektedir. Bu spektrogramdan faydalanılarak DD'nin tespit edilebilmesi için BC doğrusunun EF doğrusuna oranının hesaplanması ve 6.1 no'lu denklikte yerine konulması gerekmektedir.

Çeşitli pH'larda yüzey yüklerinin tespiti chitosan için de gerekli bir durumdur. Bu maksatla pH 2-12 arasında 50 mL çözeltiler hazırlanmış; her birine 0.5 g chitosan konularak 10 dakika boyunca 150 rpm'de karışmaya bırakılmıştır. Süre sonunda Malvern Zetasizer 3000 ile yüzey yükü ölçülmüştür.

6.2.2 Giderim Deneyleri

Arsenat ve arsenit gideriminde gerek ham, gerekse modifiye edilmiş adsorbanlarla yapılan çalışmalar temelde aynı prosedüre tabidir. Bu nedenle, bu bölümde yapılan

işlemler genel olarak açıklanmış, sonuçlar ve adsorbat/adsorbana özgü farklılıklar *Sonuçlar* bölümünde açıklanmıştır.

6.2.2.1 Uygun pH'ın Belirlenmesi

Ortamın pH değeri adsorbatın oksidasyon halini belirlediği ve dolayısıyla yüzey ile ilişkisini etkilediği için belirli bir nokta ya da aralık değerinde etkin sonuç elde edilmesine olanak tanır. Bu sebeple, deneylere ilk olarak arsenat ve arsenitin adsopsiyonunda hangi pH değerinde çalışılması gerektiği araştırılmıştır. Uygun pH değeri ya da aralığı adsorbana da bağlı olduğundan her bir adsorban için deneyler ayrı ayrı yürütülmüştür.

Bu amaçla, belirli bir başlangıç derişiminde arsenat/arsenit çözeltileri hazırlanmış ve çözeltilerin pH'ları 2, 3.5, 5, 6.5, 8, 9.5 ve 11'e ayarlanmıştır. Daha sonra tüm çözeltilere eşit miktarda adsorban konulmuş ve 24 saat boyunca 150 rpm hızda karışmaya bırakılmıştır. Süre sonunda, her bir erlenden numune alınmış ve seyreltilerek AAS ya da ICP kullanılarak analiz edilmiştir. Aynı deneyler, başlangıç derişimi farklılaştırılarak tekrarlanmış ve başlangıç derişiminin uygun pH aralığına etki edip etmediği araştırılmıştır. Bu deneyler ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

6.2.2.2 Temas Süresinin Belirlenmesi

Adsorban ile belirli derişimde adsorbat içeren çözelti temas ettikten sonra sistem dengeye erişinceye değin adsorbat derişimi düşmeye devam eder. Sistem dengeye ulaştığında adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olduğundan çözeltideki adsorbat derişimi zamandan bağımsız hale gelerek sabit bir değer alır. Dengeye erişme süresinin tespiti için, 200-800 ppm 1L arsenat/arsenit çözeltilerinin, 5g/L dozunda adsorban ile 150 rpm hızda karıştırılarak teması sağlanmış ve belirli zaman aralıklarıyla numuneler alınmıştır. Deneyler, analizi gerçekleştirilen numuneler arasında derişim farkı olmayıncaya değin sürdürülmüştür.

6.2.2.3 Uygun Katı/Sıvı Oranının Belirlenmesi

Adsorbanın etkin ve ekonomik kullanımının sağlanabilmesi amacıyla uygun katı-sıvı oranının belirlenmesi ve operasyonun söz konusu oranda sürdürülmesi gereklidir. Bu amaçla yapılan deneylerde, başlangıç derişimi ve pH daha önce belirlenen değerlerde sabit tutulmak kaydıyla çözeltiler hazırlanmış ve 0.5, 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 g adsorban/L çözelti olacak şekilde adsorban konularak ortam sıcaklığında yeterli temas süresi

boyunca 150 rpm hızda karışmaya bırakılmıştır. Süre sonunda numuneler alınmış ve analiz gerçekleştirilmiştir.

6.2.2.4 İzotermlerin Çıkarılması ve Sabitlerin Belirlenmesi

Adsorpsiyon izotermlerinin çıkarılabilmesi için farklı başlangıç derişimlerinde çözeltiler stok çözeltilerin seyreltilmesi yoluyla hazırlanmış, pH tespit edilmiş olan uygun değere ayarlandıktan sonra tüm erlenlere eşit miktarda adsorban konularak denge süresi tamamlanıncaya değin 150 rpm hızda ve sabit sıcaklıkta karışmaya bırakılmıştır. Süre sonunda her bir erlenden numune alınmış ve analiz gerçekleştirilmiştir**.**

6.2.2.5 Kinetik Analiz

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde yapılan işlemler temas süresinin belirlenmesi kademesiyle aynıdır. Kinetik analizin gerçekleştirilebilmesi için zamana bağlı tutunma verilerine ihtiyaç duyulmaktadır ve bu veri 200-800 ppm başlangıç derişimi aralığı için temas süresinin belirlenmesi kademesinde elde edilmiştir.

6.2.2.6 Termodinamik Analiz

Termodinamik analiz farklı sıcaklıklarda elde edilmiş adsorpsiyon izotermlerinin kıyaslanmasına dayalıdır. Dolayısıyla, sıcaklık haricindeki diğer koşullar sabit tutulmak kaydıyla, 30 ve 40 ± 1°C sabit sıcaklıklar için izotermler çıkartılmış ve üç izotermin kıyaslanmasıyla termodinamik analiz gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında ısıtma-karıştırma ortamı olarak manyetik karıştırmalı su banyosu kullanılmıştır.

6.2.3 Numunelerin Analizi

Numunelerin analizi Perkin Elmer 3030 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi'nde 193.7 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. AAS'in okuma limiti 1 mg/L olup, 45 mg/L standart ile kalibre edilmiştir. Bu kalibrasyon 100 mg/L'ye kadar geçerliliğini korur. Alınan numunelerde çalışılan konsantrasyon aralığına bağlı olarak Spectrum One ICP (inductively coupled plasma) emisyon spektrofotometresinde de analiz gerçekleştirilmiştir. Söz konusu analizler 228.812 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiş olup, 0, 1 ve 10 ppm'lik standart çözeltiler ile kalibrasyon gerçekleştirilmiştir. ICP ile yapılan analizlerde okuma alt sınırı 2 μg/L,

üst sınır ise 12 mg/L düzeyindedir. Analiz sonuçlarından konsantrasyon değerlerine geçilirken seyreltme oranını göz önünde bulundurmak gereklidir. Konsantrasyon verisini elde ettikten sonra tutunma miktarını hesaplamak için daha önce açıklanmış olan aşağıdaki denklik kullanılmıştır.

$$q_e = \frac{V*(C_0 - C_e)}{m} \qquad (3.12b)$$

Atıksular ile gerçekleştirilen deneylerde arseniğin yanı sıra, nikel, kadmiyum, bakır ve çinko metallerinin konsantrasyonları da tespit edilmiştir. Analizler AAS kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, gerekli bilgi Tablo 6.2'de özet halinde sunulmuştur.

Tablo 6.2: AAS ile Diğer Metaller İçin Gerçekleştirilen Analizlerin Koşulları

Metal	**Dalgaboyu (nm)**	**Standart (ppm)**	**Lineerlik Sınırı (ppm)**	**Okuma Alt Sınırı (ppm)**
Nikel	232	3	2	0.14
Bakır	324.8	4	5	0.077
Kurşun	217	9	20	0.19
Kadmiyum	228.8	1.5	2	0.028

6.2.4 Desorpsiyon Deneyleri

Desorpsiyon kademesi belirli miktarda adsorbat ile yüklü olduğu bilinen 0.1 g adsorbanın çeşitli pH ortamlarındaki adsorbat içermeyen 50 mL çözelti ile dengeye erişilinceye değin temas ettirilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla 0.5 mL numune alınmış ve analiz edilmiştir.

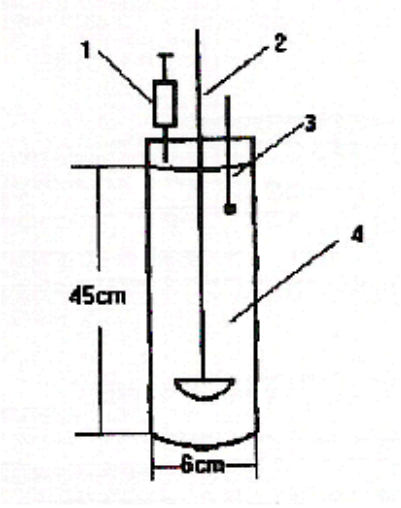
Desorpsiyon genellikle kuvvetli asidik ya da bazik çözeltilerle gerçekleştirilir. Yapılan çalışmada, üç farklı pH ortamında çalışılması uygun bulunmuş; bu maksatla, H_2SO_4 (pH=2.2) ve NaOH (pH=12.0) çözeltileri hazırlanmıştır. Nötr pH'taki desorpsiyon davranımının irdelenebilmesi için, distile su ortamında da deney yapılmıştır.

6.2.5 Adsorbanların Modifikasyonu

6.2.5.1 Aktif Karbon

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini, çeşitli metaller emprenye ederek, oksitleyici çözeltilerle muamele ederek ya da yapıya yeni fonksiyonel gruplar katarak arttırmak mümkündür. Bu maksatla çalışmada, Ruckenstein ve Sun tarafından geliştirilmiş metottan faydalanılarak [83], aktif karbon içeren polimer bazlı kompozit adsorban üretilmiştir.

Bu amaçla, ağırlıkça %10 PVA içeren 20 g PVA çözeltisi, ağırlıkça %10 hidroklorik asit içeren 2 mL asit çözeltisi ve 3.5 g toz haline getirilmiş aktif karbon 100 mL'lik behere alınmış ve polimerizasyonun gerçekleşmesini engellemek amacıyla buz banyosuna oturtulup, manyetik karıştırmaya tabi tutulmuştur. Sıcaklık 5°C seviyesine düşünce, 1.46 g %25'lik glutaraldehit çözeltisi eklenmiş ve 2 dakika süreyle karışmaya bırakılmıştır. Bu karışım bir enjektöre alınmış ve Şekil 6.2'de görülen reaksiyon düzeneğinin üstünden yavaşça ve damla damla enjekte edilmiştir. 90°C'de yürütülen reaksiyon, bir saat boyunca sürdürülmüş; süre sonunda süzülen boncuk formundaki adsorban tanecikleri sokslet düzeneğinde 10 saat boyunca tetrahidrofuran ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra boncuklar 24 saat boyunca kurutulmuştur. Bu şekilde elde edilen adsorban tanecikleri KAC.1 olarak isimlendirilmiştir. Aynı reaksiyon glutaraldehit ve aktif karbon miktarları sırasıyla 2.92 g ve 4.04 g'a çıkartılarak tekrarlanmıştır. Elde edilen bu ikinci numune ise KAC.2 olarak kodlanmıştır.



Şekil 6.2: Aktif Karbon-PVA Kompoziti Üretiminin Gerçekleştirildiği Deney Düzeneği (1) Enjektör, (2) Mekanik karıştırıcı, (3) Termometre, (4) Yağ

6.2.5.2 Chitosan

Chitosanın asetik asit, hidroklorik asit gibi asit çözeltilerinde çözünürlüğe sahip olması adsorpsiyon prosesleri açısından bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu sebeple çoğunlukla bir çapraz bağlanma kademesi gereklidir. En sık kullanılan kimyasallar arasında glutaraldehit, epiklorhidrin, EDTA (etilen diamin tetra asetik asit) gibi bağlayıcılar sıralanabilir. Öte yandan, chitosanın iyi bir adsorban olmasındaki en önemli etken olan amin gruplarının arttırılmasıyla da adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmesi olasıdır. Bu gerçekler göz önünde bulundurularak oluşturulan modifikasyon stratejisi gereği, çeşitli miktarlarda tiyoüre (2-4 g) 20 mL distile su ortamında öncelikle belirli miktarda glutaraldehitle (2-8 mL) 8 saat reaksiyona sokulmuş; süre sonunda 1 g chitosan eklenerek 72 saat boyunca reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon iki farklı sıcaklıkta (20 ve 30°C) yürütülmüş, elde edilen maddeler kıyaslanmıştır. İşlem sonunda modifiye edilmiş chitosan süzülmüş, distile su ile yıkanmış ve 50°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan madde kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

Tiyoüre ile gerçekleştirilen reaksiyonun etkisini inceleyebilmek için, 2-8 mL glutaraldehit ile 1 g chitosan 20 mL distile su ortamında 20 ve 30°C sabit sıcaklıklarda reaksiyona sokulmuş ve çapraz bağlanma gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda süzülen maddeler distile su ile yıkanmış ve 50°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan chitosan numuneleri kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır. Üretilen tüm maddelerin özellikleri Tablo 6.3'te sunulmuştur.

Tablo 6.3: Modifiye Chitosan Üretim Koşulları

Numune Adı	Chitosan Miktarı (g)	Glutaraldehit Miktarı (mL)	Tiyoüre Miktarı (g)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)
TGC.1	1.0007	4	2.0005	30
TGC.2	1.0000	8	2.0003	30
TGC.3	1.0006	4	3.9995	30
TGC.4	1.0006	8	4.0001	30
TGC.5	1.0002	4	1.9998	20
TGC.6	1.0004	8	2.0000	20

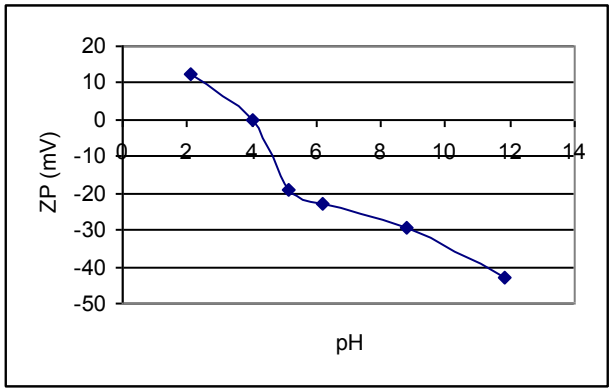
Tablo 6.3: Modifiye Chitosan Üretim Koşulları-*Devam*

TGC.7	1.0001	4	3.9999	20
TGC.8	1.0004	8	4.0000	20
TGC.9	1.0006	2	1.0001	20
GC.1	1.0000	4	---	30
GC.2	1.0001	8	---	30
GC.3	1.0008	2	---	20
GC.4	1.0000	4	---	20
GC.5	1.0003	8	---	20

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

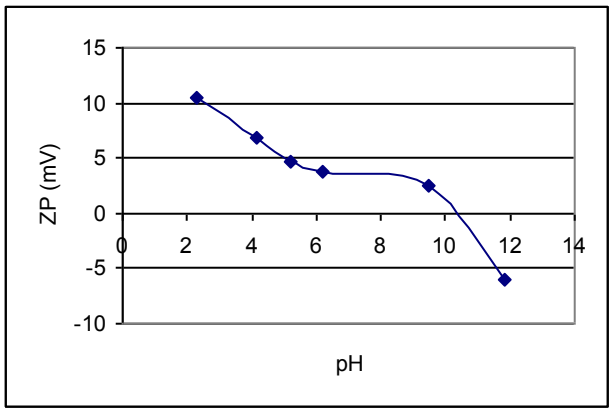
7.1 Adsorbanların Karakterizasyonu

Aktif karbon için zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilerek çeşitli pH ortamlarındaki yüzey şarjı ve sıfır şarj noktası bulunmuştur. Sonuçlar Şekil 7.1'te görüldüğü gibidir.



Şekil 7.1: Deneysel Çalışmada Kullanılan Aktif Karbon Numunesinin Zeta Potansiyeli Ölçümleri

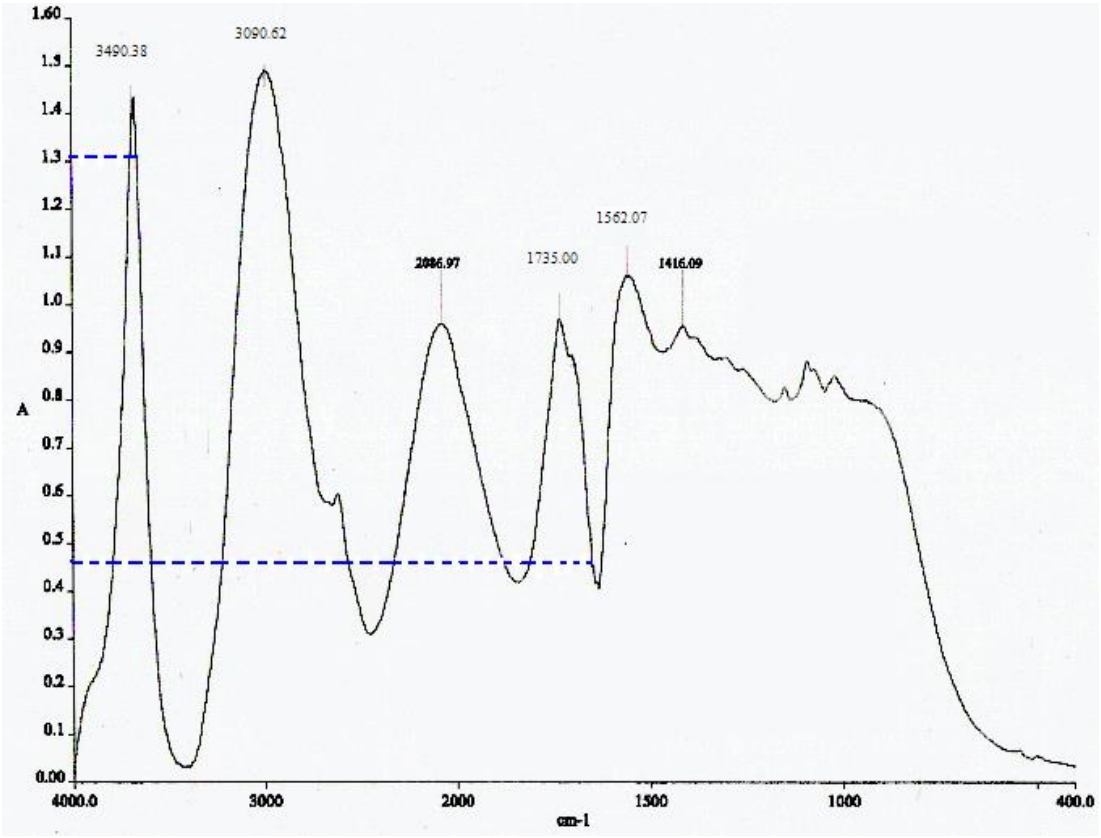
Ölçümler, aktif karbon yüzeyinin pH ≈ 4 ortamında yüksüz, pH < 4 ortamlarında pozitif yüklü, pH > 4 ortamlarında ise negatif yüklü olduğunu göstermektedir. Benzer ölçümler, deneysel çalışmada değerlendirilen diğer adsorban olan chitosan için de yinelenmiştir.



Şekil 7.2: Deneysel Çalışmada Kullanılan Chitosan Numunesinin Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Şekil 7.2'den de görülebileceği gibi chitosanın yüzeyi pH≈10.5 ortamında yüksüzdür. Öte yandan, pH < 10.5 ortamlarında pozitif yüklü, pH >10.5 ortamlarında negatif yüklüdür.

Chitosanın tespit edilmesi gereken diğer bir önemli karakteri deasetilasyon derecesidir. Bölüm 6.2.1.2'de anlatılan prosedürün takibi ile analize uygun hale getirilen chitosan numunesinin çekilen FT-IR spektrogramı Şekil 7.1'de görülmektedir.



Şekil 7.3: Ham Chitosanın FT-IR Spektrogramı

Şekil 7.3'te mavi kesikli çizgilerle vurgulanmış olan 1655 ve 3450 cm^{-1} absorbanslarının oranından yola çıkarak deasetilasyon derecesi hesaplanmıştır. Buna göre,

$$DD = 97.67 - \left[26.486 * \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right] \quad (6.1)$$

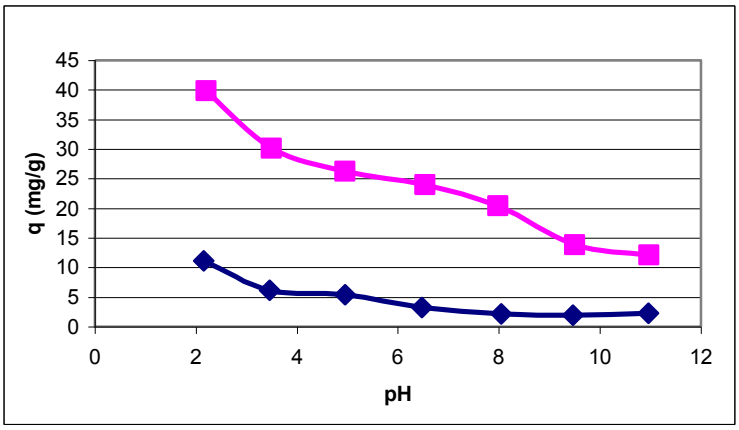
$$DD = 97.67 - \left[26.486 * \frac{0.47}{1.31} \right] = 88.17$$

chitosanın deasetilasyon derecesi %88.17 olarak belirlenmiştir.

7.2 Giderimde Uygun Koşulların Belirlenmesi

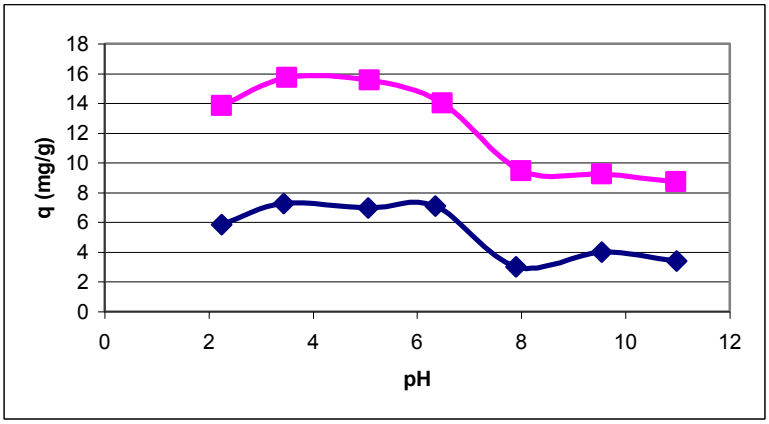
7.2.1 Uygun pH'ın Belirlenmesi

Aktif karbon ve chitosan üzerinde arsenat ve arsenit adsorpsiyonunun hangi pH ortamında en üst seviyeye çıktığının bulunabilmesi için farklı pH ortamlarında adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler için adsorpsiyon süresi 24 saat, sıcaklık 20°C ve adsorban dozu 0.1 g olarak sabit tutulmuştur. Başlangıç derişimi ise, 250 ve 500 ppm olmak üzere iki farklı değerdedir. Şekil 7.4'te arsenat-aktif karbon eşleşmesi için elde edilen sonuçlar görülmektedir.



Şekil 7.4: Arsenat İyonlarının Aktif Karbon Üzerinde Adsorpsiyonunda Uygun pH'ın Belirlenmesi; (♦)C_{A0}=250 ppm, (■)C_{A0}=500 ppm, m=0.1g, t=24 saat, T=293K.

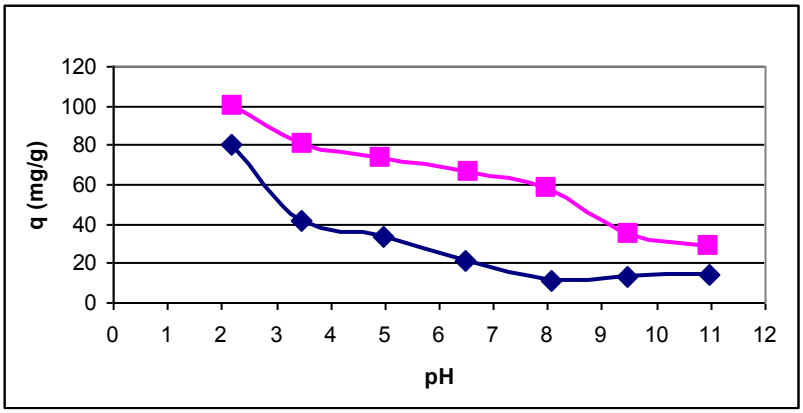
Şekil 7.4'ten görüldüğü üzere, her iki başlangıç derişiminde de ortamın pH değeri 2 seviyesindeyken tutunma miktarı en yüksek değerini almıştır. pH arttıkça tutunma miktarı da azalmaktadır. Şekil 7.5'te arsenit-aktif karbon eşleşmesi için elde edilen sonuçlar sunulmuştur.



Şekil 7.5: Arsenit İyonlarının Aktif Karbon Üzerinde Adsorpsiyonunda Tutunma Miktarının pH'a Bağlı Değişimi; (♦) C_{A0}=250 ppm, (■) C_{A0}=500 ppm, m=0.1 g, t=24 saat, T=293 K.

Sonuçlar, arsenit iyonlarının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunda ortamın pH değerinin 4 ile 5 aralığında olması halinde diğer pH ortamlarına kıyasla daha yüksek tutunma kapasitesi elde edileceğini göstermektedir. Ancak, pH'a bağlı olarak tutunma kapasitesinde görülen değişimin, arsenat iyonlarının adsorpsiyonundaki kadar belirgin olmadığı fark edilmektedir. Bölüm 7.1'de aktif karbon yüzeyinin pH 4'ün altında pozitif yüklü pH 4'ün üzerinde ise negatif yüklü olduğunu tespit edilmişti. Şekil 2.2 uyarınca pH 7'nin altında arsenatın suda $H_2AsO_4^{-1}$, pH 7'nin üzerinde ise $HAsO_4^{2-}$ iyonları yer almaktadır. pH 4'ün altında yüzeyin pozitif niteliği pH düştükçe arttığından, arsenat iyonlarının çekimi de artmaktadır. pH'ın yükselmesiyle hem adsorban yüzeyinin, hem de adsorbat iyonlarının negatif niteliğinin artması adsorpsiyonun düşmesine yol açmaktadır. Öte yandan arsenit, suda pH 8'in altında yüksüz H_3AsO_3 olarak bulunmakta ve bu sebeple yüzey yükünden etkilenmemektedir. Öte yandan pH 8'den itibaren $H_2AsO_3^{-1}$ oranının yükselmeye başlaması dolayısıyla yüzeyin negatif yükü etkin olmaya başlamakta ve adsorpsiyon kapasitesinde düşüş gözlemlenmektedir.

Şekil 7.6'da arsenat iyonlarının chitosan üzerindeki adsorpsiyonunda farklı pH ortamlarında elde edilen tutunma miktarları görülmektedir.



Şekil 7.6: Arsenat İyonlarının Chitosan Üzerinde Adsorpsiyonunda Uygun pH'ın Belirlenmesi; (♦) C_{A0}=250 ppm, (■) C_{A0}=500 ppm, m=0.1 g, t=24 saat, T=293 K.

Başlangıç derişiminden bağımsız olarak ortamın pH değeri 2 seviyesindeyken tutunma miktarı en yüksek değerini almıştır. pH'taki artışla birlikte tutunma miktarında düşüş gözlemlenmiştir. Düşük pH'ta yüksek adsorpsiyon kapasitesine erişilmesi, söz konusu ortamlarda chitosan bünyesindeki amin gruplarının protonasyonu dolayısıyla, (-) yüklü arsenat iyonları ile aralarında kuvvetli etkileşim gerçekleşmesi ile açıklanabilir. Her ne kadar, Şekil 7.6 uyarınca en uygun pH değeri

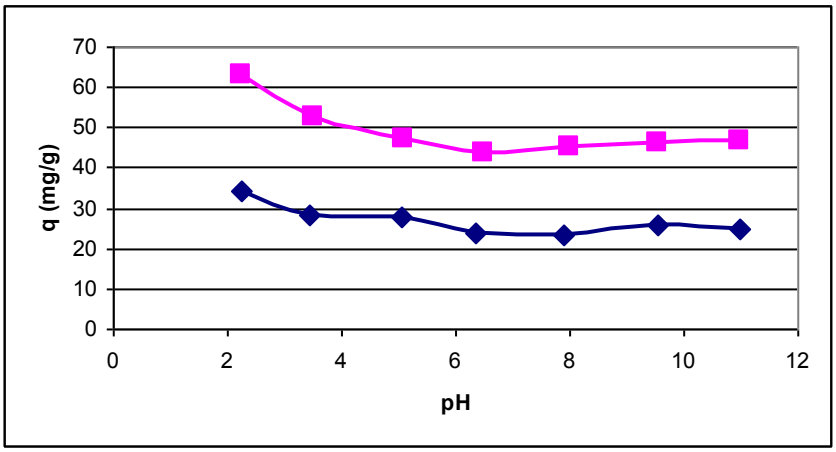
2 gibi görülse de, gerek ortamın yüksek aşındırıcılığı, gerekse chitosanın çoğu asitte çözünebilmesi dolayısıyla, çalışmanın ilerleyen safhalarında daha yüksek bir pH ortamında çalışılması uygun görülmüştür. Ancak pH arttıkça tutunma miktarı azaldığından, mümkün olan en düşük pH'ta çalışılması gerekliliği de açıktır. Bu sebeple, öncelikle chitosanın çeşitli pH ortamlarındaki çözünme davranımı incelenmiştir. Bunun için, 0.1'er g chitosan çeşitli pH'lardaki 50 mL çözelti ile 150 rpm'de 4 saat süresince karışmaya bırakılmıştır. pH 0.1N HCl ile ayarlanmıştır. Süre sonunda chitosan süzülmüş ve 50°C'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan maddelerin desikatörde oda sıcaklığına erişmesi beklenmiş ve daha sonra tartımları alınmıştır. Sonuçlar Tablo 7.1'de sunulmuştur.

Tablo 7.1: Chitosanın Çözünürlüğü

pH	Chitosan Ağırlığı (g)	Chitosan Ağırlığı (g)	Çözünürlük (%)
2	0.1007	0.0374	62.84
2.25	0.1003	0.0587	41.46
2.50	0.1003	0.0856	14.64
2.75	0.1002	0.0996	0.6
3.0	0.1006	0.1001	0.47

Çözünürlük deneyinin sonuçları, ortamın pH 2.75'ten daha asidik olması halinde önemli ölçüde madde kaybının söz konusu olduğunu göstermektedir. pH 2.75'in üzerinde ise kayıp yüzde birin altına inmektedir ve deneysel hata mertebesindedir. Gerçekte, chitosanın pH 4'e kadar çözündüğü bilinmektedir; ancak, çözünme mertebesinin daha da düşük olması sebebiyle ihmal edilebilir düzeyde olduğu kabul edilmiştir.

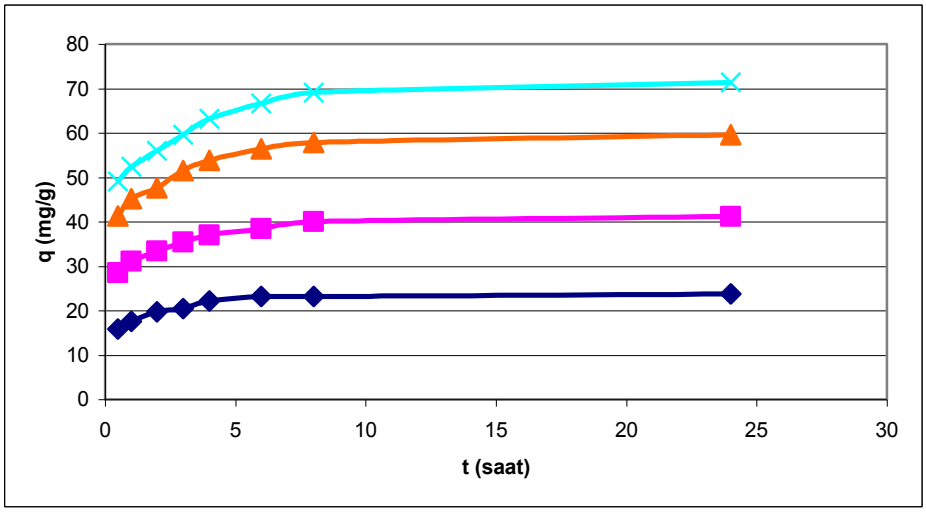
Şekil 7.7'de ise, arsenit-chitosan eşleşmesi için elde edilen sonuçlar görülmektedir. Her iki başlangıç konsantrasyonu için de pH 2-3 aralığında diğer pH seviyelerine göre daha yüksek tutunma miktarlarına ulaşılmıştır. Fark arsenat iyonlarının chitosan üzerinde adsorpsiyonunda olduğu kadar belirgin değildir. Düşük başlangıç derişimleri ile çalışıldığında, arsenitin chitosan üzerindeki adsorpsiyonunun pH'tan bağımsız olduğu sonucuna varılabilir. Deneysel çalışmanın arsenit adsorpsiyonu ile ilgili daha sonraki aşamalarında, açıklanan nedenler dolayısıyla pH 2.75 ortamında çalışılması kararına varılmıştır.



Şekil 7.7: Arsenit İyonlarının Chitosan Üzerinde Adsorpsiyonunda Uygun pH'ın Belirlenmesi; (♦) C_{A0}=250 ppm, (■) C_{A0}=500 ppm, m=0.1 g, t=24 saat, T=293 K.

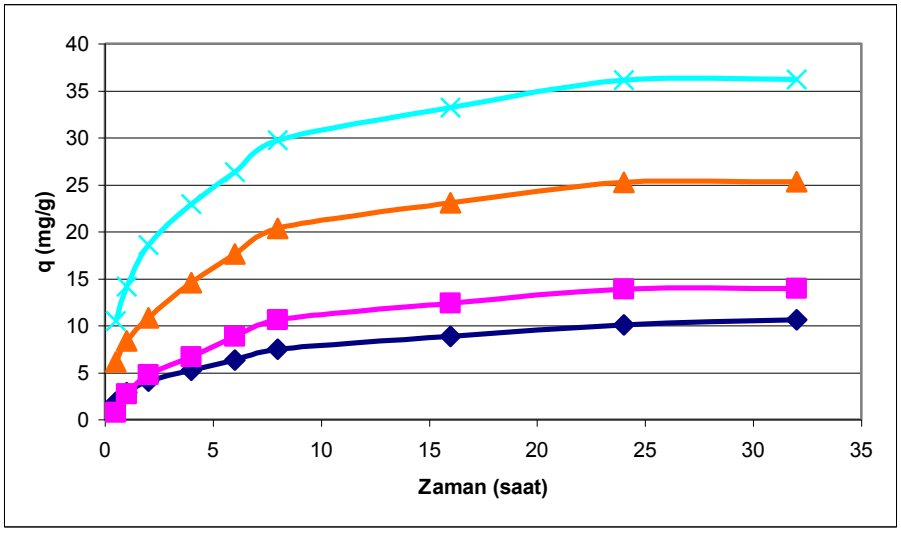
7.2.2 Denge Süresinin Tespiti

Arsenat ve arsenit iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyonunda denge süresinin belirlenmesi amacıyla, farklı başlangıç derişimlerinde adsorbat içeren 1L toplam hacimli çözeltiler hazırlanmıştır. Arsenat içerikli çözeltilerin pH'ları 2.2'ye, arsenit içerikli çözeltilerin pH'ları ise ~4.5'a ayarlanmıştır. Ayarlamalar sırasında 0.1N HCl ya da 0.1N NaOH kullanılmıştır. Tüm çözeltilere 5 g adsorban eklendikten sonra, 293 K'de ve mekanik karıştırıcıda 150 rpm'de karışmaya bırakılmıştır. Belirli zaman aralıklarıyla alınan numunelerin analizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler analiz sonuçları yaklaşık olarak aynı bulununcaya değin sürdürülmüştür. Şekil 7.8'de aktif karbon üzerinde arsenat adsorpsiyonu için elde edilmiş sonuçlar görülmektedir.



Şekil 7.8: As(V) İyonlarının Aktif Karbon Adsorpsiyonu Yoluyla Gideriminde Yeterli Temas Süresinin Bulunması; (♦) C_{A0}=200 ppm, (■) C_{A0}=400 ppm, (▲) C_{A0}=600 ppm, (×) C_{A0}=800 ppm, m =5 g/L, pH=2.2, T=293 K.

Sonuçlar yeterli temas süresinin başlangıç konsantrasyonundan bağımsız olduğunu, adsorpsiyonun ilk altı saatlik süreçte yaklaşık olarak en üst seviyesine eriştiğini göstermektedir. Sekizinci ve yirmi dördüncü saatte alınan numunelerden elde edilen sonuçlar, tutunma miktarının altı saatten sonra ihmal edilebilir düzeyde yükseldiğine işaret etmektedir. Bu nedenle, As(V) iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyonunda altı saatlik temas süresinin yeterli olduğu kararına varılmıştır.Şekil 7.9'da ise, aktif karbon ile arsenit adsorpsiyonu söz konusu olduğunda elde edilmiş sonuçlar sunulmuştur.

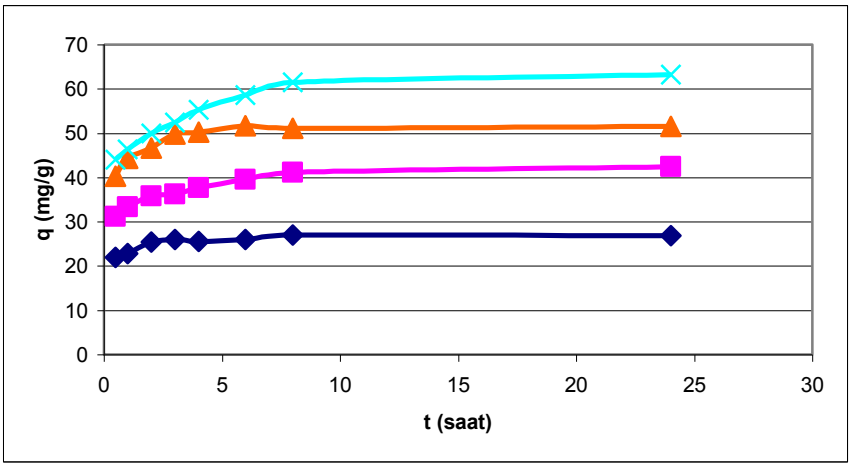


Şekil 7.9: As(III) İyonlarının Aktif Karbon Adsorpsiyonu Yoluyla Gideriminde Yeterli Temas Süresinin Bulunması; (♦) C_{A0}=200 ppm, (■) C_{A0}=400 ppm, (▲) C_{A0}=600 ppm, (×) C_{A0}=800 ppm, m=5 g/L, pH=4.5, T=293 K.

As(III) iyonlarının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu arsenat iyonlarına kıyasla daha yavaş gerçekleşmiştir. Sonuçlar, başlangıç konsantrasyonunun 200, 400 ya da 600 ppm düzeyinde olması halinde on altıncı saatten sonra önemli ölçüde farklılık göstermezken, başlangıç derişimi 800 ppm düzeyine çıktığında bir miktar yükselme gösterdiği göze çarpmaktadır. Ancak, farkın 2 mg/g düzeyinde olması sebebiyle ihmal edilebileceğine ve bu nedenle, As(III) iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyonunda on altı saatlik temas süresinin yeterli olduğuna karar verilmiştir.

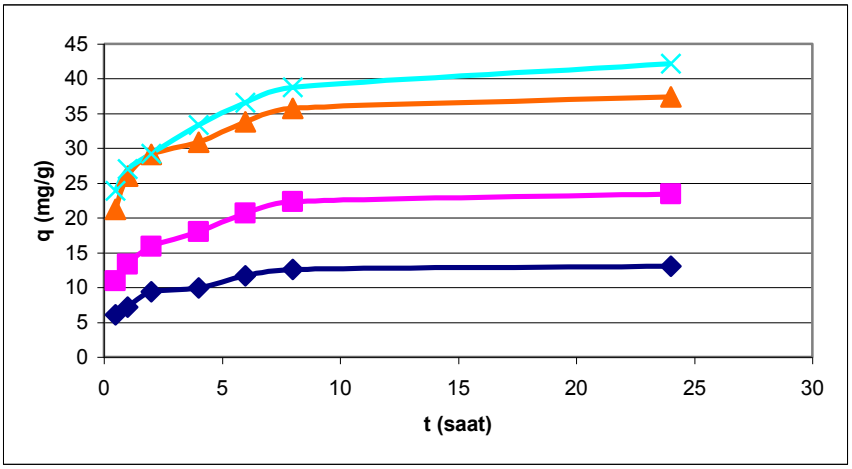
Arsenat ve arsenit iyonlarının chitosan ile adsorpsiyonunda denge süresinin belirlenmesi amacıyla benzer deneyler yinelenmiştir. Ancak, çözeltilerin pH'larının ayarlanması aşamasında 0.1N HCl yerine 0.1N H_2SO4 kullanılarak, ihmal edilebilir düzeyde olsa dahi, chitosanın çözünmesi engellenmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla

alınan numunelerin analizi gerçekleştirilmiştir ve As(V) adsorpsiyonu için elde edilen kısmı Şekil 7.10'da sunulmuştur.



Şekil 7.10: Arsenat İyonlarının Chitosan Üzerinde Adsorpsiyonunda Denge Süresinin Belirlenmesi; (♦) C_{A0}=200 ppm, (■) C_{A0}=400 ppm, (▲) C_{A0}=600 ppm, (×) C_{A0}=800 ppm, m=5 g/L, pH=2.75, T=293 K.

Şekil 7.10 incelendiğinde görülmektedir ki; başlangıç konsantrasyonu 200, 400 ve 600 ppm seviyesindeyken, tutunma miktarı ilk dört saatten sonra önemli bir artış sergilememiştir. Başlangıç derişimi 800 ppm seviyesine çıktığında denge süresi bir miktar ötelenerek, 8. saatten sonra tutunma miktarı sabitlenmiştir. Sonuç olarak, arsenat iyonlarının chitosan ile adsorpsiyonunda çalışılan konsantrasyon aralığına bağlı olarak 4 veya 8 saatlik sürenin pratik anlamda yeterli olduğu kararına varılmıştır. Benzer deneyler arsenit iyonlarının chitosan ile adsorpsiyonu için de gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.4'te sunulmuştur.



Şekil 7.11: Arsenit İyonlarının Chitosan Üzerinde Adsorpsiyonunda Denge Süresinin Belirlenmesi; (♦) C_{A0}=200 ppm, (■) C_{A0}=400 ppm, (▲) C_{A0}=600 ppm, (×) C_{A0}=800 ppm, m=5 g/L, pH=2.75, T=293 K.

Arsenit iyonlarının chitosan ile adsorpsiyonunda çalışılan her dört başlangıç derişimi için de 8. saatten sonra tutunma miktarında önemli bir değişim söz konusu olmamıştır. Bu sebeple, dengeye erişme süresinin başlangıç konsantrasyonundan bağımsız olarak 8 saat olduğu sonucuna varılmıştır.

7.2.3 Uygun Adsorban Dozunun Belirlenmesi

Adsorbanın efektif kullanımı adsorpsiyon proseslerinin en önemli gereklerinden biridir. Yapılan deneylerde, adsorban dozu değiştirilerek, adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tüm deneylerde başlangıç derişimi 500 ppm olarak sabit tutulmuş, pH ise giderim deneylerinin ilk aşamasında saptanmış olan uygun değere ayarlanmıştır. Deneyler, belirlenmiş olan uygun temas süresi tamamlanıncaya değin sürdürülmüştür. Tablo 7.2'de adsorban dozunun değiştirilmesiyle As(V) iyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu yoluyla gideriminde gerçekleşen değişim özetlenmiştir.

Tablo 7.2: As(V) İyonlarının Aktif Karbon Adsorpsiyonu Yoluyla Gideriminde Adsorban Dozunun Tutunma Miktarı ve Giderim Yüzdesi Üzerindeki Etkisi

Adsorban Dozu (g/50 mL)	Tutunma Miktarı (mg/g)	Giderim Yüzdesi (%)
0.1	71.7544	26.95
0.2	55.5664	41.74
0.3	41.5794	46.85
0.4	30.9183	46.45
0.5	26.199	49.2

Tablo 7.2'de yer alan tutunma miktarı hesaplamaları incelendiğinde, adsorban dozunun artmasıyla bu değerde düşüş gerçekleştiği görülmektedir. Adsorban dozunun 0.1g'dan 0.2 g'a arttırılmasıyla, tutunma miktarında önemli bir düşüş gözlemlenmiş; ancak 0.2 g'ın üzerindeki artırımlarda kapasitede benzer ölçüde azalma saptanmamıştır. Buradan birim adsorban miktarı başına alınan verimin ilk iki değer kıyaslandığında hızla düştüğü, ancak düşüşün diğer değerler için daha yavaş olduğu sonucu çıkarılabilir. Adsorpsiyonun yüksek bir giderim oranına erişmesi gerekliliği de mutlaktır. Bu sebeple, karar verilirken arsenat giderim yüzdeleri de incelenmelidir. Adsorban dozu ile giderim yüzdeleri arasındaki ilişki incelendiğinde, ilk iki değer arasında %54.88 düzeyinde bir fark olduğu, ikinci ve üçüncü değerler arasında bu farkın %12'ye düştüğü ve daha sonraki değerlerde ihmal edilebilir düzeye indiği görülmektedir. Tüm bu gerçekler göz önünde bulundurularak, As(V) iyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu yoluyla gideriminde uygun adsorban dozunun

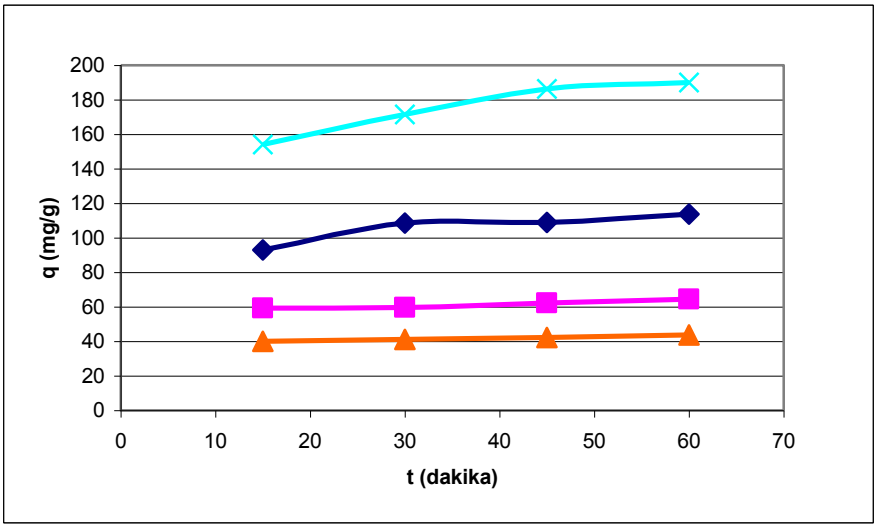
0.2 ile 0.3 g/50 mL arasında olduğu sonucuna varılmış ve çalışmanın devamında 0.25 g/50 mL adsorban miktarı ile çalışılması uygun bulunmuştur. Tablo 7.3'te As(III) iyonlarının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunda adsorban dozunun değiştirilmesiyle elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

Tablo 7.3: As(III) İyonlarının Aktif Karbon Adsorpsiyonu Yoluyla Gideriminde Adsorban Dozunun Tutunma Miktarı ve Giderim Yüzdesi Üzerindeki Etkisi

Adsorban Dozu (g/50 mL)	**Tutunma Miktarı (mg/g)**	**Giderim Yüzdesi (%)**
0.1	34.4794	12.95
0.2	22.5514	16.94
0.3	17.6169	19.85
0.4	14.9433	22.45
0.5	15.549	29.2
0.6	16.0194	36.1
0.7	15.7468	41.4
0.8	14.9766	45

Sonuçlar, adsorban dozunun artmasıyla tutunma miktarında düşüş gerçekleştiğini göstermektedir. Düşüş ilk üç doz kıyaslandığında belirgin, diğer doz artırımları içinse ihmal edilebilir düzeydedir. Adsorban dozu ile giderim yüzdeleri arasındaki ilişki incelendiğinde ise, ilk iki değer arasında %30.81 seviyesinde artış olduğu, ikinci ve üçüncü değerler arasında bu farkın %17'ye düştüğü, adsorban dozunun 0.5-0.7g/50 mL arasında değiştirilmesiyle tekrar artışa geçtiği görülmektedir. Tüm kıstaslar göz önünde bulundurularak, As(III) iyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu yoluyla gideriminde uygun adsorban dozunun 0.6 ile 0.7 g/50 mL arasında olduğu sonucuna varılmış ve çalışmanın devamında 0.65 g/50 mL adsorban miktarı ile çalışılmasına karar verilmiştir.

Benzer deneyler, arsenat ve arsenit iyonlarının chitosan adsorpsiyonu ile giderimi için de yürütülmüş ve As(V)-chitosan eşleşmesine ait sonuçlar Şekil 7.12 ile Tablo 7.4'te sunulmuştur.



Şekil 7.12: Arsenat İyonlarının Chitosan Üzerinde Adsorpsiyonunda Uygun Adsorban Dozunun Belirlenmesi; (×) m=0.05 g, (♦) m=0.1g, (■) m=0.2 g, (▲) m=0.3g, C_{A0}=500 ppm, pH=2.75.

Adsorban miktarı arttıkça birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarının azaldığı açıktır. Bu durumda, en uygun adsorban miktarı çalışılmış en düşük doz olan 0.05g/50 mL ya da 1 g/L olarak görülmektedir. Ancak son kararın verilmesi için adsorban dozu ile arsenat giderim yüzdesinin de incelenmesi gerekmektedir. Tablo 7.4'te giderim yüzdesi ile adsorban dozu arasındaki ilişki ortaya konmuştur.

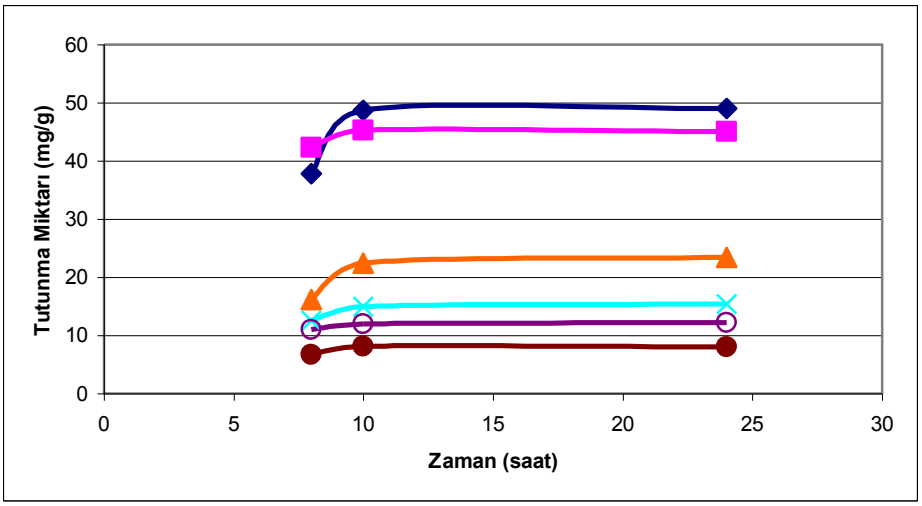
Tablo 7.4: Adsorban Dozunun Arttırılmasının As(V) Giderimi Üzerine Etkisi

Adsorban Dozu (g/50 mL)	**Giderim (%)**
0.05	34.33
0.1	45.84
0.2	48.88
0.3	51.03
0.4	51.02
0.5	50.12

Sonuçlar, gerçekte arsenat gideriminin adsorban dozundaki artışla arttığını, ancak artışın çok yüksek seviyelerde olmadığını vurgulamaktadır. Bu bilgiler ışığında, 0.05g/50mL adsorban miktarının yeterli olduğu sonucuna varılmış ve arsenat giderimi deneylerinde söz konusu doz ile çalışılması uygun bulunmuştur.

Benzer deneyler arsenit-chitosan eşleşmesi için de yinelenmiş ve sonuçlar Şekil 7.13'te sunulmuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine benzer şekilde 0.05g/50

mL adsorban dozunda erişildiği görülmektedir. Ancak, yüzde giderim üzerindeki etkinin de incelenmesi gereklidir.



Şekil 7.13: Arsenit İyonlarının Chitosan Üzerinde Adsorpsiyonunda Uygun Adsorban Dozunun Belirlenmesi; (♦) m=0.05g, (■) m=0.1g, (▲) m=0.2g (×) m=0.3 g, (○)m=0.4 g, (●) m=0.5 g, C_{A0}= 500 ppm, pH=2.75, T=293K.

Tablo 7.5'te adsorban dozundaki artış ile arsenit giderimi yüzdesinde gerçekleşen değişim ortaya konmuştur. Açıkça görülmektedir ki; adsorban dozu 0.05g/50mL'den 0.1g/50mL'ye arttırıldığında giderim yüzdesi iki katına yükselmiştir. Şekil 7.13'ten faydalanılarak söz konusu adsorban dozları için adsorpsiyon kapasiteleri kıyaslandığında, kapasitedeki düşüşün aynı ölçüde farklı olmadığı görülmektedir. Bu sebeple, chitosan ile arsenit adsorpsiyonu deneylerinde 0.1g/50 mL ya da 2 g/L miktarınca adsorban kullanılması uygun bulunmuştur.

Tablo 7.5: Adsorban Dozunun Artırılmasının As(III) Giderimi Üzerine Etkisi

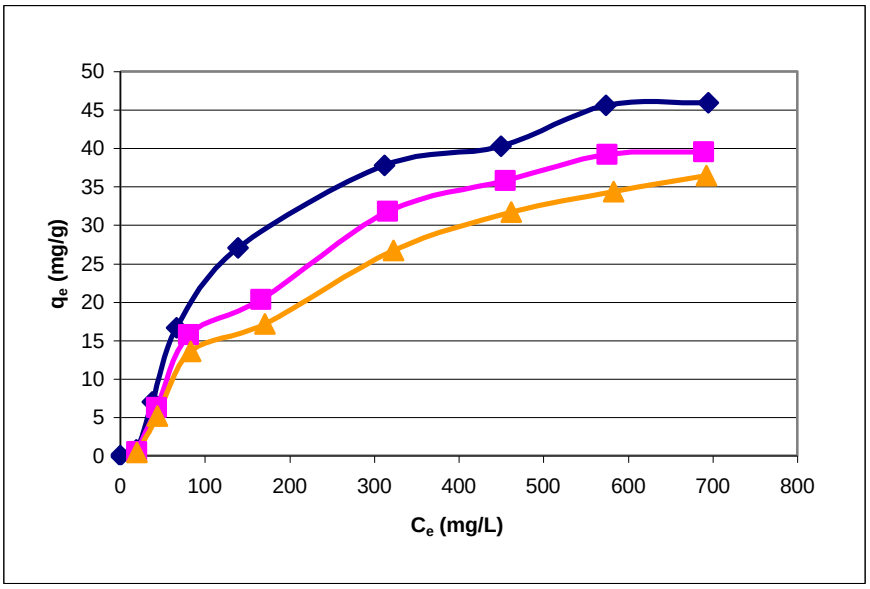
Adsorban Dozu (g/50 ml)	**Giderim (%)**
0.05	7.97
0.1	16.46
0.2	16.44
0.3	16.35
0.4	15.57
0.5	14.60

7.2.4 İzotermlerin Çıkarılması

Gerekli tüm şartlar belirlenmiş olduğundan, adsorpsiyonun izotermlerle karakterize edilmesi aşamasına geçilmiştir. Bunun için, sabit sıcaklıkta denge halinde çözeltinin adsorbat konsantrasyonuna karşılık ve birim adsorban ağırlığı başına adsorplanmış

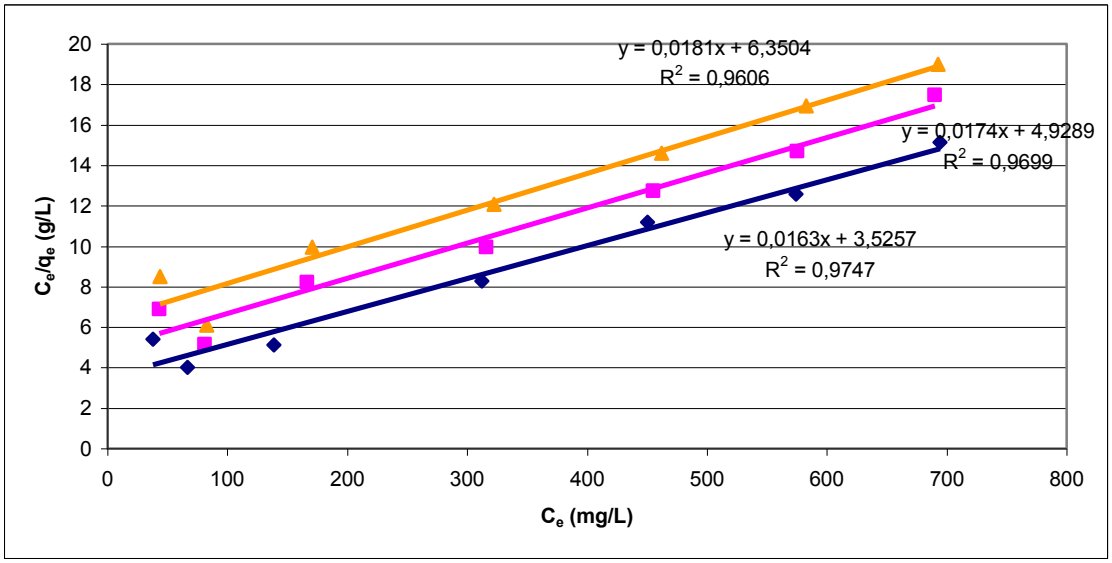
madde miktarları arasındaki ilişkinin ortaya konması ve bu ilişkinin sıcaklıkla değişiminin belirlenmesi için, sıcaklığın değiştirilerek ilişkinin tekrar belirlenmesi gerekmektedir.

Bu maksatla öncelikle As(V) iyonlarının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu incelenmiş ve ilişkiler değerlendirilmiştir. Şekil 7.14'te söz konusu eşleşme için çözeltideki adsorbat konsantrasyonu ile tutunma miktarı arasındaki ilişki grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 7.14: As(V) İyonlarının Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunda Çeşitli Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi; (♦)T=293 K, (■) T=303K, (▲) T=313 K, C_{A0}= 500 ppm, pH=2.2, m=0.25g/50 mL, t=6 saat.

As(V) iyonlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonuna ait tutunma-denge adsorbat konsantrasyonu ilişkisi, sıcaklıktaki artışla beraber tutunmanın düştüğünü açıkça ortaya koymaktadır. Elde edilen ilişkilerin Langmuir izotermine uygunluğunun incelenmesi maksadıyla, C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe dökülmüştür. Şekil 7.15'te söz konusu grafik görülmektedir.



Şekil 7.15: As(V) İyonlarının Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunda Langmuir Sabitlerinin Çeşitli Sıcaklıklar İçin Bulunması; (♦) T=293 K, (■) T=303K, (▲) T=313 K.

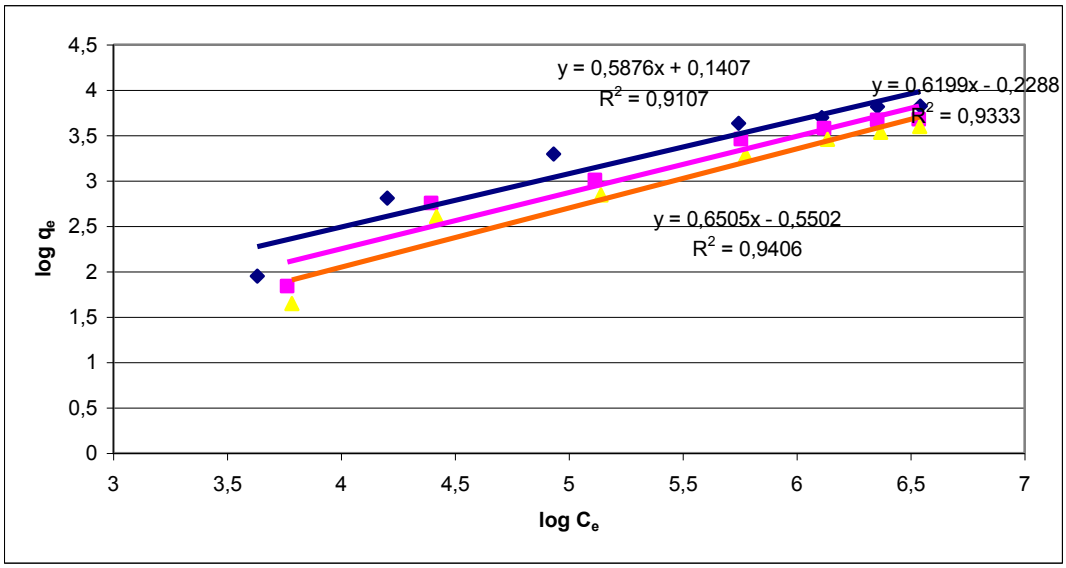
Şekil 7.15'te elde edilen doğruların eğim ve kayım değerlerinden hareketle hesaplanan Langmuir sabitleri ve bu doğrulara ait korelasyon katsayıları Tablo 7.6'da özetlenmiştir.

Tablo 7.6: As(V) İyonlarının Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunda Saptanan Langmuir Sabitleri

Sıcaklık (K)	Sabitler			R^2	Dağılma Sabiti (R_L)
	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	q_m (mg/g)		
293	0.2836	0.0046	61.3497	0.9747	0.3020
303	0.2029	0.0035	57.4713	0.9699	0.3616
313	0.1575	0.0028	55.2486	0.9606	0.4123

Tüm sıcaklıklarda hesaplanan korelasyon katsayıları 0.96'dan büyüktür. Bu sebeple, Langmuir izoterminin arsenat iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyonunu karakterize etmeye uygun olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon enerjisinin bir ölçütü olan a_L sabitinin artan sıcaklıkla düşüş göstermesi adsorpsiyonun ekzotermik olduğuna işaret etmektedir. Öte yandan, adsorpsiyonun elverişliliğini gösteren dağılma sabitinin (R_L) her üç sıcaklık için de 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunu gösterir. Sıcaklıkla birlikte bu değerde gözlemlenen artış elverişliliğin düşmesinin bir göstergesi olup, adsorpsiyonun ekzotermik doğasından kaynaklanmaktadır.

Freundlich izotermine uygunluğun incelenmesi maksadıyla log q_e değerlerine karşılık log C_e değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 7.16'da sunulmuştur.



Şekil 7.16: As(V) İyonlarının Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunda Freundlich Sabitlerinin Çeşitli Sıcaklıklar İçin Bulunması; (♦)T=293 K, (■) T=303K, (▲) T=313 K.

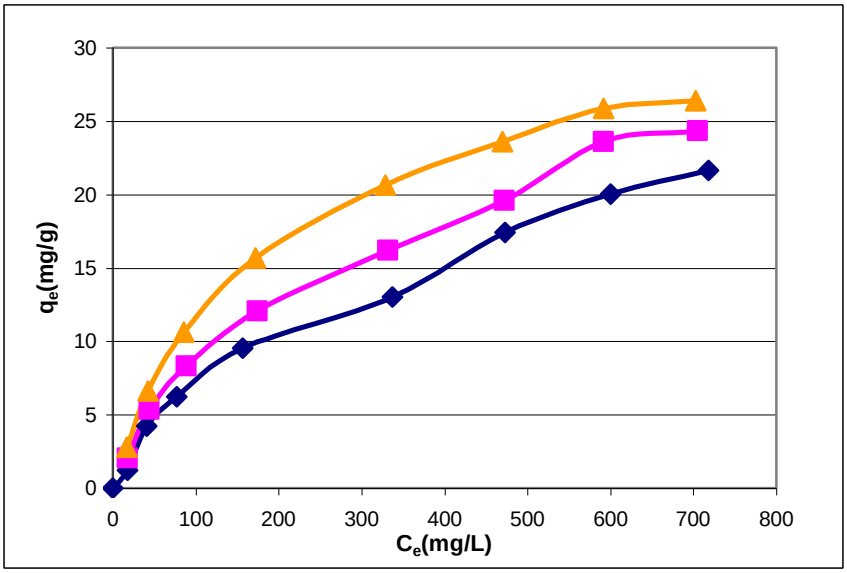
Şekil 7.16'da görülen doğruların eğim ve kayım değerlerinden hareketle hesaplanan Freundlich sabitleri Tablo 7.7'de özetlenmiştir.

Tablo 7.7: As(V) İyonlarının Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunda Saptanan Freundlich Sabitleri

Sıcaklık (K)	Sabitler			R^2
	K_F	n	1/n	
293K	1.382611	1.701838	0.5876	0.9107
303K	0.590473	1.613163	0.6199	0.9333
313K	0.281709	1.537279	0.6505	0.9406

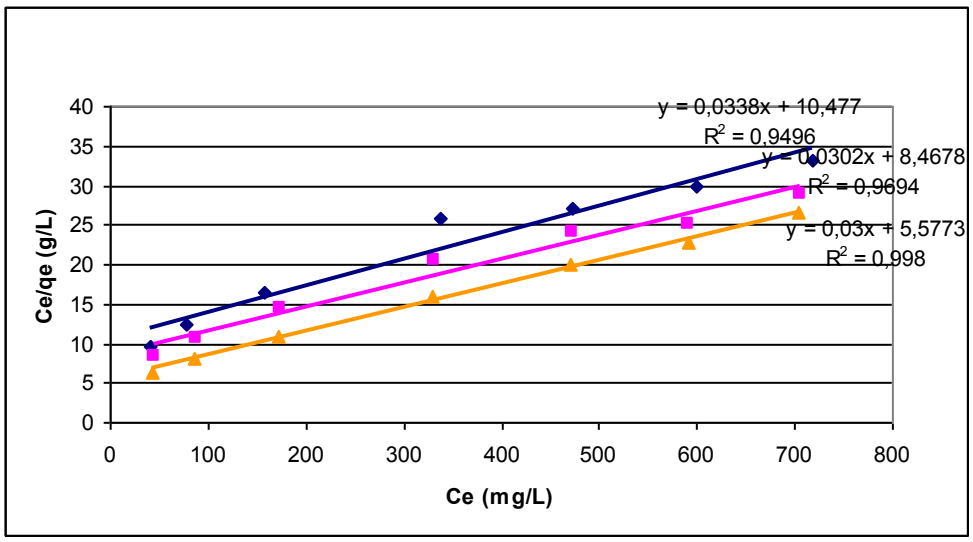
Tüm sıcaklıklar için elde edilen doğruların korelasyon katsayıları 0.91'den büyük olmakla beraber, Freundlich izotermi, As(V) iyonlarının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunu tanımlamakta Langmuir izotermine kıyasla zayıf kalmaktadır. Sıcaklıktaki artışla birlikte K_F ve 1/n değerlerindeki görülen düşüş, adsorpsiyon şiddetinde düşüş olduğuna işaret etmekte ve adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir.

As(III) iyonunun adsorpsiyonu için de benzer süreç tekrarlanmıştır. Denge durumunda konsantrasyon-adsorpsiyon miktarı ilişkisi Şekil 7.17'de görüldüğü gibidir. Sıcaklıktaki artışla birlikte arsenit adsorpsiyonun daha yüksek kapasitede gerçekleştiği açıktır.



Şekil 7.17: Arsenit İyonlarının Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonunda Çeşitli Sıcaklıklar İçin Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi; (♦)T=293 K, (■)T=303K, (▲)T=313 K, C_{A0}= 500 ppm, pH=4.5, m=0.65g/50 mL, t=16 saat.

Elde edilen ilişkilerin Langmuir izotermine uygunluğunun incelenmesi maksadıyla, C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirilmiştir. Söz konusu grafik Şekil 7.18'de görülmektedir. Şekil 7.18'de görülmekte olan doğruların eğim ve kayım değerlerinden hesaplanan Langmuir sabitleri ise Tablo 7.8'de özetlenmiştir.

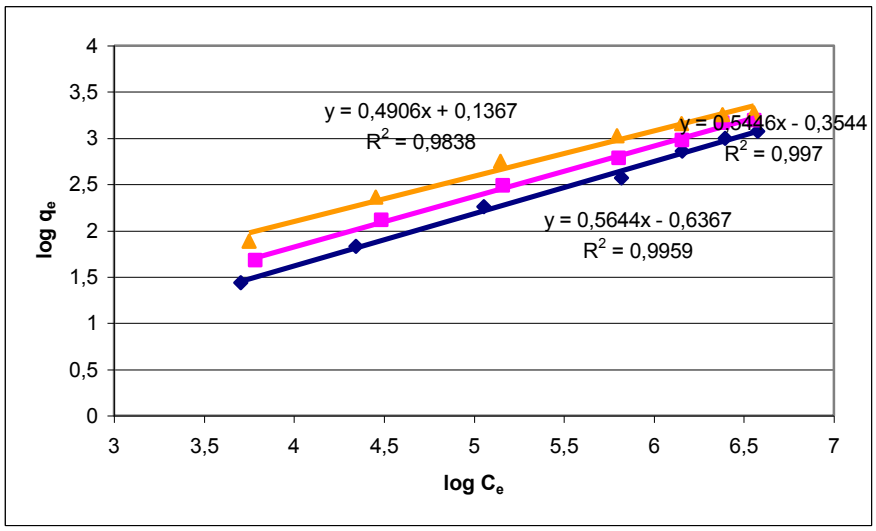


Şekil 7.18: As(III) İyonlarının Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonunda Langmuir Sabitlerinin Çeşitli Sıcaklıklar İçin Bulunması; (♦)T=293K, (■)T=303K, (▲) T=313K.

Tablo 7.8: As(III) İyonlarının Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunda Saptanan Langmuir Sabitleri

Sıcaklık (K)	Sabitler			R^2	Dağılma Sabiti (R_L)
	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	q_m (mg/g)		
293	0.095447	0.003226	29.5858	0.9496	0.3827
303	0.118094	0.003566	33.1126	0.9694	0.3593
313	0.179298	0.005379	33.3333	0.998	0.2710

Tüm denklikler için elde edilen korelasyon katsayılarının ~0.95'ten büyük olması sebebiyle, Langmuir izotermi arsenit iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyonunu tanımlamaya uygundur. a_L sabitinin ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklıkla yükselmekte oluşu, arsenit adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir. Öte yandan, adsorpsiyonun elverişliliğini gösteren dağılma sabitinin (R_L) sıcaklıktaki artışla birlikte 0'a yaklaşması elverişliliğin arttığına işaret etmektedir. Şekil 7.19 Freundlich izotermine uygunluğun incelenmesi amacıyla çizilmiş olup, bu grafikten elde edilen doğruların eğim ve kayımlarından hareketle hesaplanan Freundlich sabitleri Tablo 7.9'da sunulmuştur.



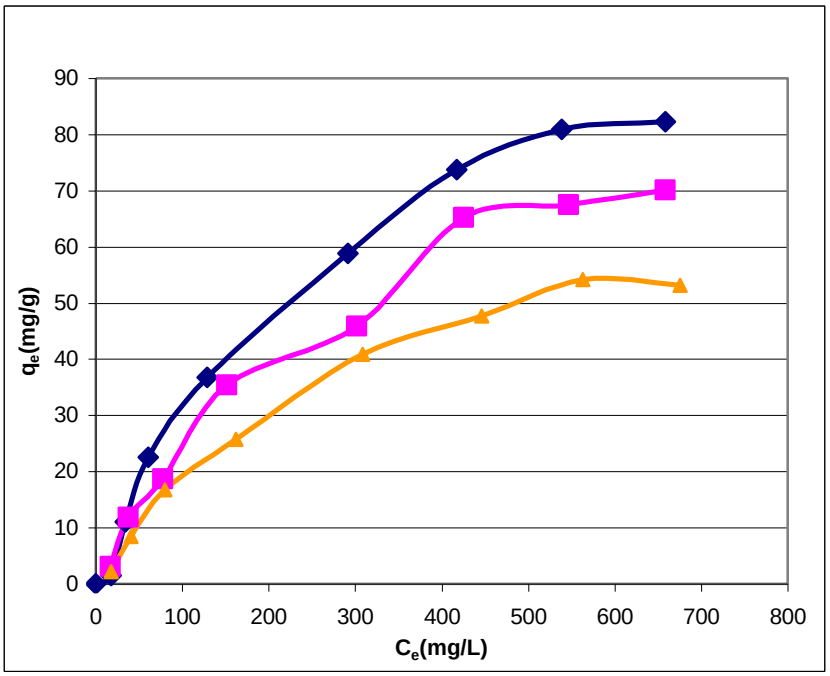
Şekil 7.19: As(III) İyonlarının Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonunda Freundlich Sabitlerinin Çeşitli Sıcaklıklar İçin Bulunması; (♦)T=293 K, (■) T=303K, (▲) T=313 K.

Tablo 7.9: As(III) İyonlarının Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunda Saptanan Freundlich Sabitleri

Sıcaklık (K)	Sabitler			R^2
	K_F	n	1/n	
293K	0.230834	1.771793	0.5644	0.9959
303K	0.442181	1.83621	0.5446	0.997
313K	1.369935	2.03832	0.4906	0.9838

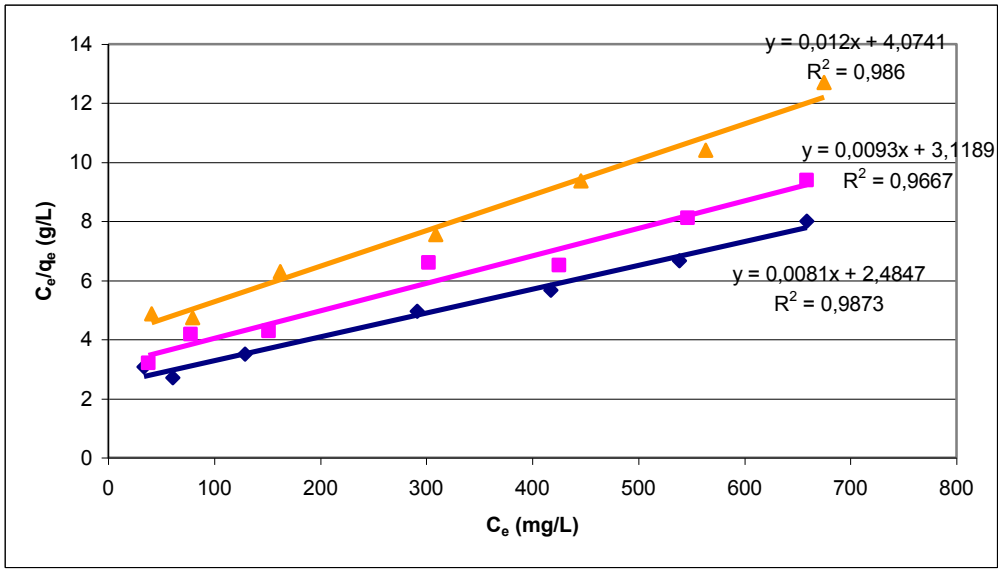
Tablo 7.9'da da açıkça görüldüğü üzere, deneysel veriler Freundlich izotermine, Langmuir izotermine kıyasla daha yüksek ölçüde uyum göstermiştir. Tüm sıcaklıklar için elde edilen doğruların korelasyon katsayıları 0.98'den büyüktür. Sıcaklığın artmasıyla K_F ve 1/n değerlerindeki artış, adsorpsiyon şiddetinde artış olduğuna işaret etmekte ve adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Benzer değerlendirmeler adsorban olarak chitosan kullanıldığında da tekrarlanmıştır. Şekil 7.19'da As(V)-chitosan eşleşmesi söz konusu olduğunda, çeşitli sıcaklıklar için denge adsorbat konsantrasyonu ve tutunma miktarı arasındaki ilişki grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 7.20: Arsenat İyonlarının Çeşitli Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi; (♦)T= 293 K, (■)T=303K, (▲)T=313 K, C_{A0}= 500 ppm, pH=2.75, m=0.05g/50 mL.

Şekil 7.20'de arsenat iyonlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonuna ait tutunma-denge adsorbat konsantrasyonu ilişkisi görülmektedir. Sıcaklıktaki artışla beraber tutunmanın düştüğü açıkça görülmektedir. Elde edilen ilişkilerin Langmuir izotermine uygunluğunun incelenmesi maksadıyla, C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe dökülmüştür. Şekil 7.21'de söz konusu grafik görülmektedir.



Şekil 7.21: Arsenat İyonlarının Chitosan ile Adsorpsiyonunda Langmuir Sabitlerinin Çeşitli Sıcaklıklar İçin Bulunması; (♦)T=293 K, (■)T=303K, (▲)T=313 K.

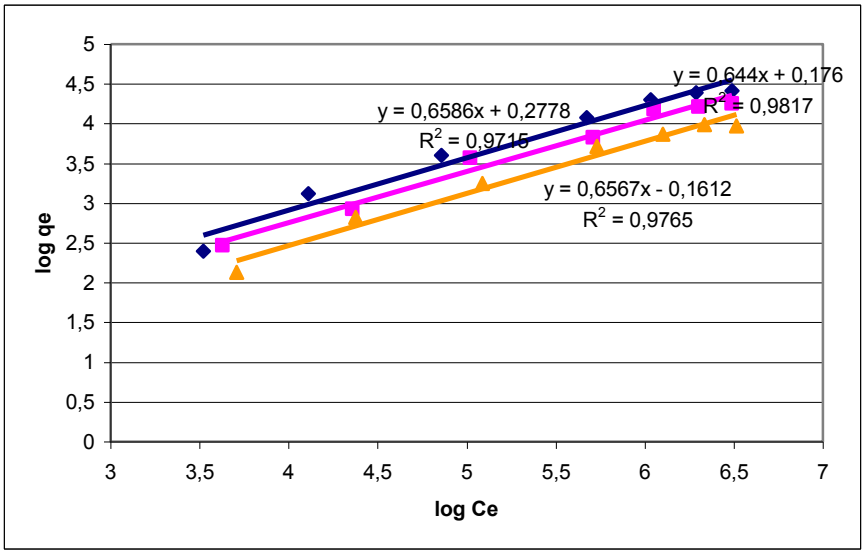
Şekil 7.21'de görülen doğrular her bir sıcaklık için elde edilmiş izotermin tersinin alınarak doğrusallaştırılması yoluyla elde edilmiş olup, doğruların eğim ve kayım değerlerinden faydalanılarak Langmuir sabitleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 7.10'da özetlenmiştir.

Tablo 7.10: Hesaplanan Langmuir İzoterm Sabitleri

Sıcaklık (K)	Sabitler			R^2	Dağılma Sabiti (R_L)
	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	q_m (mg/g)		
293	0.402463	0.00326	123.4568	0.986	0.3802
303	0.320626	0.002982	107.5269	0.9667	0.4015
313	0.245453	0.002945	83.3333	0.9873	0.4044

Tüm sıcaklıklarda korelasyon katsayısı 0.96'dan büyüktür. Bu sebeple, Langmuir izotermi arsenat iyonlarının chitosan ile adsorpsiyonunu tanımlamaya uygundur. Adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon enerjisinin bir ölçütü olan a_L sabitinin artan sıcaklıkla düştüğü açıkça ortadadır. Bu durum, arsenat adsorpsiyonunun ekzotermik olduğuna işaret etmektedir. Öte yandan, adsorpsiyonun elverişliliğini gösteren dağılma sabitinin (R_L) her üç sıcaklık için de 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumuna işaret etmektedir. Sıcaklıkla birlikte bu değerde gözlemlenen artış adsorpsiyonun ekzotermik doğasından kaynaklanmaktadır.

Sıklıkla kullanılan diğer bir izoterm olan Freundlich izotermine uygunluğun incelenmesi maksadıyla log q_e değerlerine karşılık log C_e değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 7.22'de sunulmuştur.



Şekil 7.22: As(V) İyonlarının Chitosan ile Adsorpsiyonunda Freundlich Sabitlerinin Çeşitli Sıcaklıklar İçin Bulunması; (♦) T=293K, (■) T=303K, (▲) T=313K

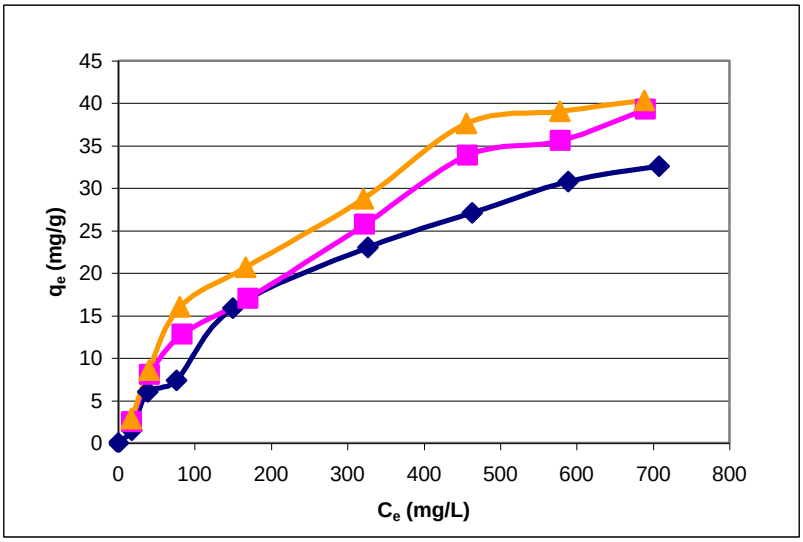
Şekil 7.22'de görülen doğrular her bir sıcaklık için elde edilmiş izotermlerin logaritmasının alınarak doğrusallaştırılması yoluyla elde edilmiştir. Doğruların eğim ve kayım değerlerinden faydalanılarak Freundlich sabitleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 7.11'de özetlenmiştir.

Tablo 7.11: Hesaplanan Freundlich İzoterm Sabitleri

Sıcaklık (K)	Sabitler			R^2
	K_F	n	1/n	
293	1.874131	1.518372	0.6586	0.9715
303	1.499685	1.552795	0.644	0.9817
313	0.689922	1.522765	0.6567	0.9765

Tüm sıcaklıklar için elde edilen doğruların korelasyon katsayıları 0.97'den büyüktür, dolayısıyla Freundlich izotermi arsenat adsorpsiyonunu tanımlamakta uygundur. Sıcaklıkta artışla birlikte K_F ve 1/n değerlerindeki düşüş, adsorpsiyon şiddetinde düşüş olduğuna işaret etmekte ve adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir.

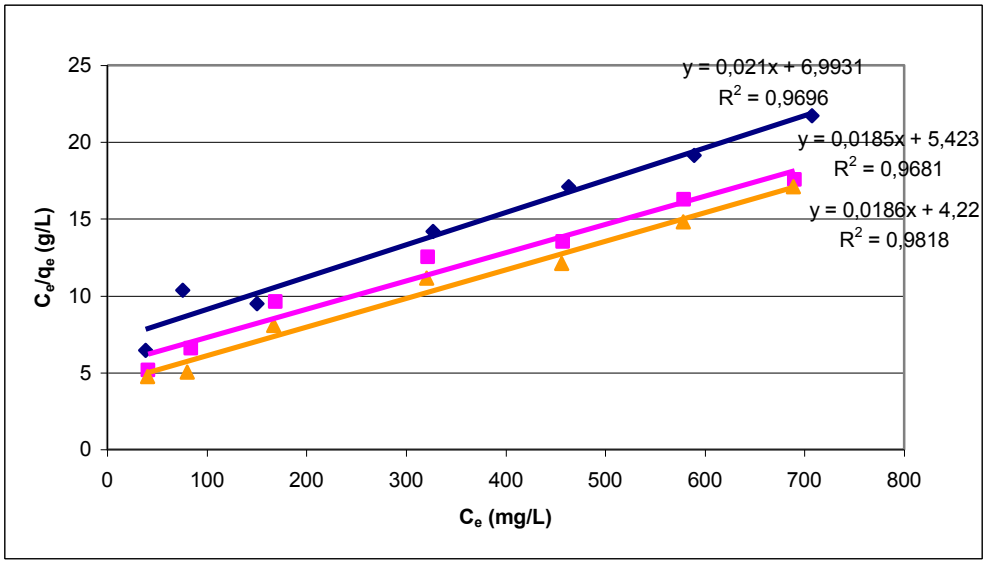
Arsenit iyonunun adsorpsiyonu için de benzer işlemler tekrarlanmıştır. Denge durumunda konsantrasyon-adsorpsiyon miktarı ilişkisi Şekil 7.23'te görüldüğü gibidir. Sıcaklıktaki artışla birlikte arsenit adsorpsiyonun daha yüksek kapasitede gerçekleştiği açıktır.



Şekil 7.23: Arsenit İyonlarının Chitosan ile Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi; (♦)T=293 K, (■)T=303K, (▲)T=313 K, C_{A0}= 500 ppm, pH=2.75, m=0.1g/50 mL.

Langmuir izotermine uygunluğunun incelenmesi için, C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirilmiştir. Söz konusu grafik Şekil 7.24'te görülmektedir.

Her bir sıcaklık için elde edilmiş izotermin tersinin alınarak doğrusallaştırılması yoluyla elde edilen doğruların eğim ve kayım değerlerinden faydalanılarak Langmuir sabitleri hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 7.12'de özetlenmiştir.



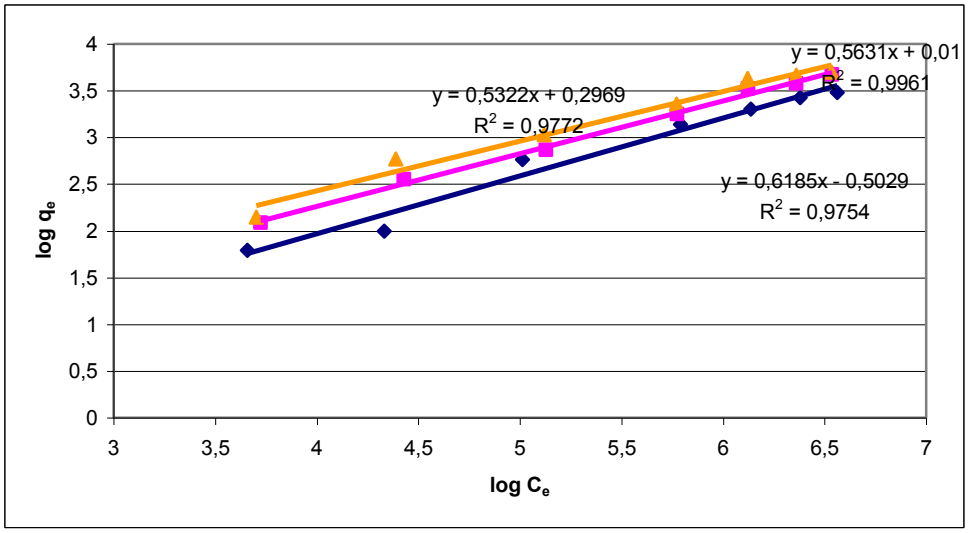
Şekil 7.24: Arsenit İyonlarının Chitosan ile Adsorpsiyonunda Langmuir Sabitlerinin Çeşitli Sıcaklıklar İçin Bulunması; (♦)T=293 K, (■)T=303 K, (▲)T=313 K.

Tablo 7.12: Arsenit Chitosan Çifti için Saptanan Langmuir İzoterm Sabitleri

Sıcaklık (K)	Sabitler			R^2	Dağılma Sabiti (R_L)
	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	q_m (mg/g)		
293	0.142998	0.003003	47.61905	0.9696	0.3998
303	0.1844	0.003411	54.05405	0.9681	0.3696
313	0.236967	0.004408	53.76344	0.9818	0.3121

Her üç sıcaklık için de elde edilen doğruların korelasyon katsayıları 0.968'den büyüktür. Bu nedenle, Langmuir izotermi arsenit iyonlarının chitosan ile adsorpsiyonunun tanımlanmasında uygun bir seçimdir. Adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon enerjisinin bir ölçütü olan a_L sabitinin artan sıcaklıkla artması nedeniyle, arsenat adsorpsiyonunun endotermik olduğu sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyonun elverişliliğini gösteren dağılma sabitinin (R_L) her üç sıcaklık için de 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun bir göstergesidir. Sıcaklıkla birlikte bu değerde gözlemlenen düşüş adsorpsiyonun endotermik doğasından ileri gelmektedir.

Freundlich izotermine uygunluğun incelenmesi maksadıyla log q_e değerlerine karşılık log C_e değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 7.25'te sunulmuştur.



Şekil 7.25: Arsenit İyonlarının Chitosan ile Adsorpsiyonunda Freundlich Sabitlerinin Çeşitli Sıcaklıklar İçin Bulunması; (♦) T=293 K, (■) T=303K, (▲) T=313 K.

Şekil 7.25'te görülen doğrular her bir sıcaklık için elde edilmiş izotermlerin logaritmasının alınarak doğrusallaştırılması yoluyla elde edilmiş olup, bu doğruların eğim ve kayım değerlerinden faydalanılarak Freundlich sabitleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 7.13'te özetlenmiştir.

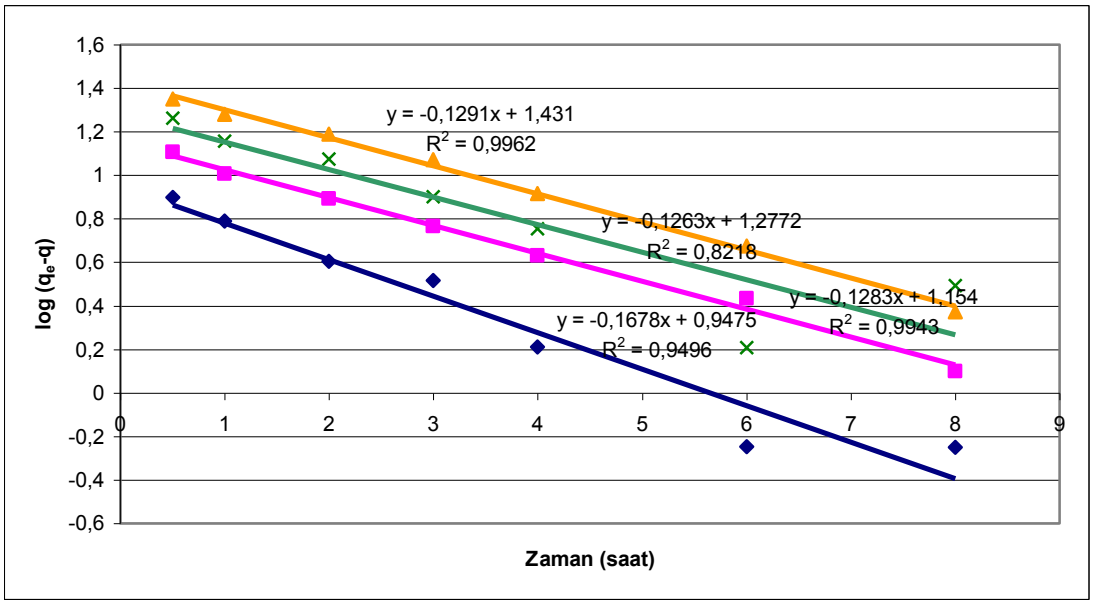
Tablo 7.13: Freundlich izoterm sabitleri

Sıcaklık (K)	Sabitler			R^2
	K_F	n	1/n	
293	0.314123	1.616815	0.6185	0.9754
303	1.023293	1.775884	0.5631	0.9961
313	1.981071	1.878993	0.5322	0.9772

Her üç sıcaklık için de elde edilen doğruların korelasyon katsayılarının 0.975'den büyük olması dolayısıyla Freundlich izotermi arsenit adsorpsiyonunu tanımlamakta uygundur. Sıcaklıktaki artışla birlikte K_F ve 1/n değerlerinde gözlemlenen artış, adsorpsiyon şiddetinde artış olduğuna işaret etmekte ve adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir.

7.2.5 Kinetik Analiz

Denge süresinin tespiti sırasında toplanan verilerden faydalanılarak adsorpsiyonun kinetik analizi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon derecesinin ve hız sabitinin bulunması amacıyla Lagergren çizimi oluşturulmuş ve bu maksatla log (q_e-q) değerlerine karşılık zaman değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekil 7.26'da arsenat iyonlarının aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu için Lagergren çizimi verilmiştir.



Şekil 7.26: As(V) İyonlarının Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon Hız Sabitinin ve Adsorpsiyon Derecesinin Bulunması; (♦)C_{A0}=200 mg/L, (■)C_{A0}=400 mg/L, (×)C_{A0}=600 mg/L (▲)C_{A0}=800 mg/L, pH=2.2, m=0.25 g, T=293K

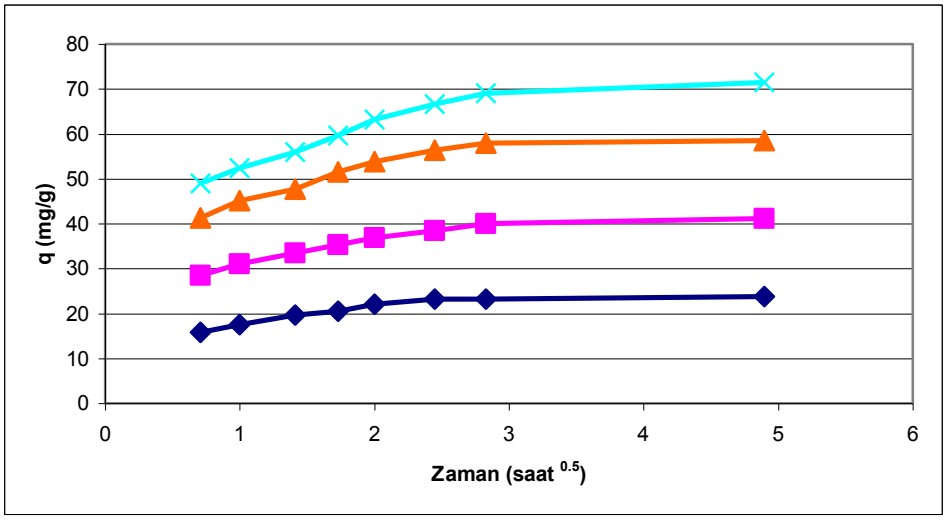
Şekil 7.26 çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon verilerinden hareketle elde edilmiş log (q_e-q) değerlerine karşılık zaman değerlerinin çizilmesiyle oluşturulmuş olup, aradaki ilişkinin doğrusal çıkması adsorpsiyonun

birinci dereceden hız ifadesine sahip olduğunun göstergesidir. Elde edilen doğruların kayım değerlerinden adsorpsiyonun hız sabiti saptanabilir. Arsenat iyonlarının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunda hesaplanan adsorpsiyon hız sabitleri Tablo 7.14'te görülmektedir.

Tablo 7.14: As(V) İyonlarının Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonunda Hız Sabitinin Çeşitli Başlangıç Konsantrasyonları için Aldığı Değerler.

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	**Hız Sabiti k_{ad} (saat^{-1})**	**R^2**
200	0.3864	0.9496
400	0.2955	0.9943
600	0.2909	0.8218
800	0.2975	0.9962

Adsorpsiyon hızının makrotaşınım kademesi tarafından belirlenmesi halinde hız sabiti ile başlangıç derişimi arasında doğrusal bir ilişki olması beklenir. Oysa, Tablo 7.14'teki sonuçlar açıkça göstermektedir ki; hız sabiti konsantrasyondaki artışla birlikte önce düşüş göstermekte, fakat konsantrasyon 800 ppm seviyesine eriştiğinde tekrar yükselmektedir. Bu sebeple, adsorpsiyon hızının makrotaşınım kademesi tarafından belirlenmediği sonucuna varılabilir. Sorpsiyon kademesi en hızlı kademe olduğundan, zaten hız belirleyici olmayacaktır. Gözenek difüzyonu ve sınır tabaka difüzyonlarından hangisinin hız belirleyici kademe olduğunun belirlenmesi amacıyla Şekil 7.27'de de görüldüğü üzere tutunma miktarına karşılık zamanın karekök değerleri grafiğe geçirilmiştir.



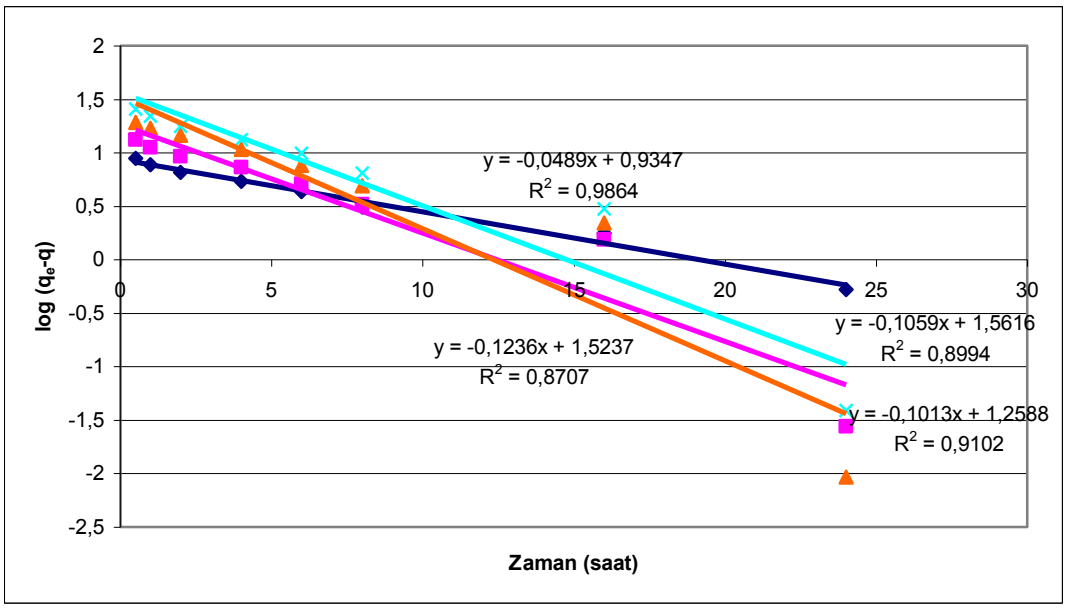
Şekil 7.27: As(V)-Aktif Karbon Eşleşmesi için Gözenek Difüzyonunun Karakterizasyonu; (♦)C_{A0}=200ppm, (■)C_{A0}=400ppm, (▲)C_{A0}=600ppm, (×)C_{A0}=800 ppm, m=0.25 g/50 mL, pH=4.5, T=293 K.

Bu şekilde elde edilen grafiğin tamamen doğrusal olması durumunda, gözenek difüzyonunun hız belirleyen kademe olduğuna karar verilebilir. Ancak, Şekil 7.27'de görülen ilişkiler tamamen doğrusal değildir. Bu nedenle, gözenek difüzyonunun sınır tabaka difüzyonu ile birlikte adsorpsiyon hızını belirlediği kararına varılmıştır. Şekil 7.27'de görülen ilişkilerin doğrusal kısımlarının eğimlerinden yararlanılarak gözenek difüzyonu hız sabiti hesaplanabilir. Söz konusu değerler, Tablo 7.15'te sunulmuştur.

Tablo 7.15: Arsenat İyonlarının Aktif Karbon Üzerinde Adsorpsiyonunda Gözenek Difüzyonu Hız Sabitleri

Başlangıç Derişimi (mg/L)	**Gözenek Difüzyonu Hız Sabiti ($mg/g*h^{0.5}$)**
200	4.6328
400	6.3893
600	8.7041
800	10.279

Benzer bir değerlendirme As(III) iyonlarının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu için de yürütülmüştür. Şekil 7.28'de hız sabitinin bulunması amacıyla çizilmiş Lagergren grafiği görülmektedir.



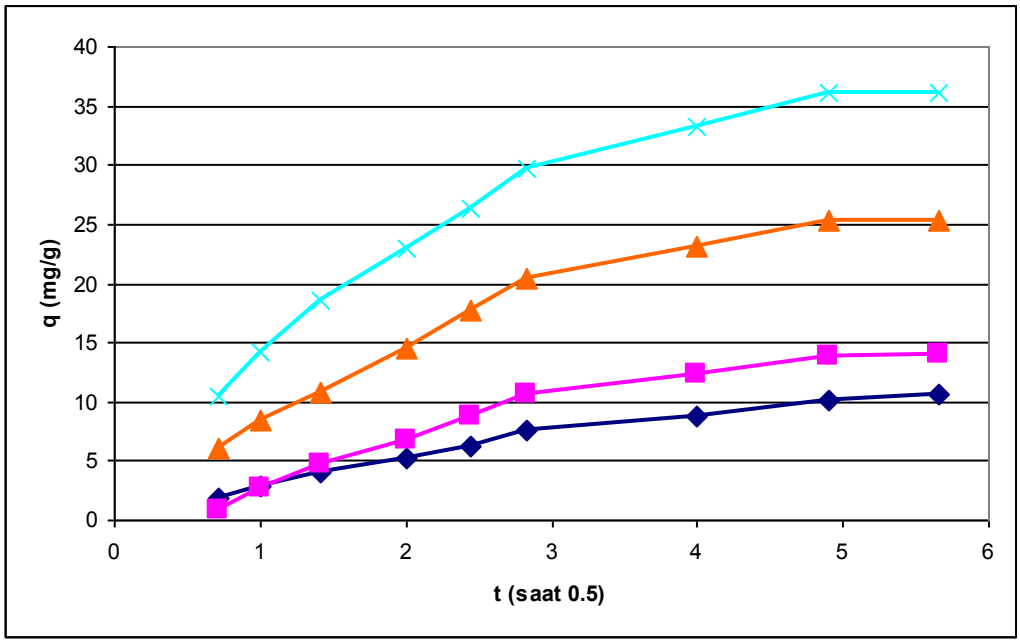
Şekil 7.28: As(III) İyonlarının Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon Hız Sabitinin ve Adsorpsiyon Derecesinin Bulunması (♦)C_{A0}=200 mg/L, (■)C_{A0}=400 mg/L, (▲)C_{A0}=600 mg/L (×)C_{A0}=800 mg/L, pH=4.5, m=0.65 g/50 mL, T=293K.

Lagergren çizimindeki ilişkilerin doğrusallığa uyum sağlaması adsorpsiyonun birinci dereceden olduğunu göstermektedir. Elde edilen doğruların eğimlerinden faydalanılarak bulunan adsorpsiyon hız sabitleri Tablo 7.16'da özetlenmiştir.

Tablo 7.16: As(III) İyonlarının Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonunda Hız Sabitinin Çeşitli Başlangıç Konsantrasyonları İçin Aldığı Değerler.

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	**Hız Sabiti k_{ad} (saat^{-1})**	**R^2**
200	0.1126	0.9864
400	0.2846	0.8707
600	0.2333	0.9102
800	0.2439	0.8994

Tablo 7.16'daki sonuçlar açıkça göstermektedir ki; hız sabiti konsantrasyonla doğrusal olarak değişmemektedir. Dolayısıyla, adsorpsiyon hızının makrotaşınım kademesi tarafından belirlenmediği söylenebilir. Gözenek difüzyonu ve sınır tabaka difüzyonlarından hangisinin hız belirleyici kademe olduğunun belirlenmesi için tutunma miktarına karşılık zamanın karekök değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bahsi geçen grafik Şekil 7.29'da görülmektedir.



Şekil 7.29: As(III)-Aktif Karbon Eşleşmesi İçin Gözenek Difüzyonunun Karakterizasyonu; (♦)C_{A0}=200ppm, (■)C_{A0}=400ppm, (▲)C_{A0}=600 ppm, (×)C_{A0}=800 ppm, m = 0.65 g/50mL, pH=2.2, T=293 K.

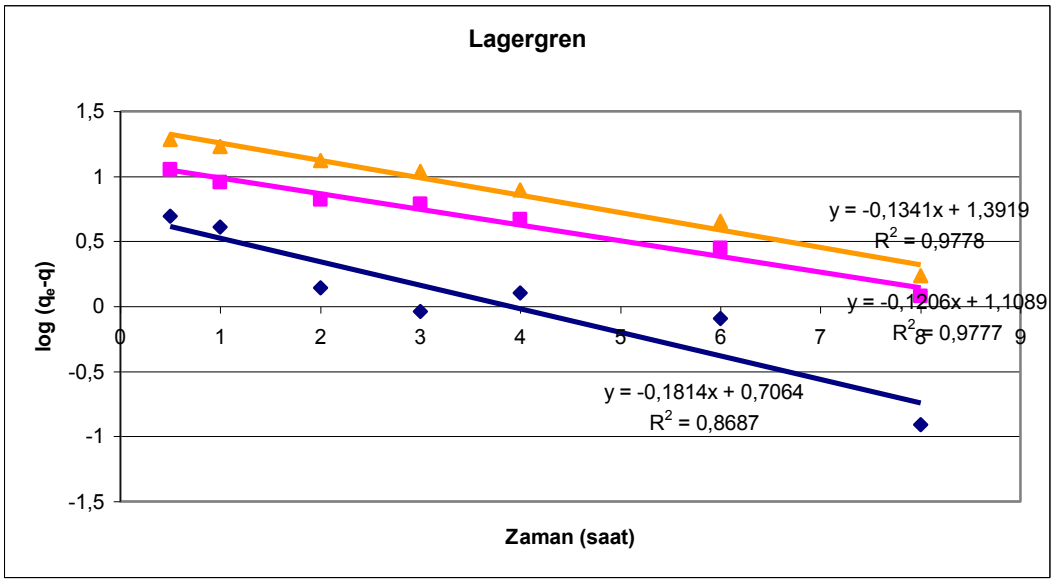
Grafikler arsenat adsorpsiyonunda olduğu gibi, tamamen doğrusal nitelikte değildir. O halde gözenek difüzyonu ve sınır tabaka difüzyonu adsorpsiyon hızını birlikte

belirlemişlerdir. Şekil 7.29'dan yararlanılarak farklı başlangıç derişimleri için hesaplanan gözenek difüzyonu hız sabitleri Tablo 7.17'de sunulmuştur.

Tablo 7.17: Arsenit İyonlarının Aktif Karbon Üzerinde Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç Derişimleri İçin Hesaplanan Gözenek Difüzyonu Hız Sabitleri

Başlangıç Derişimi (mg/L)	**Gözenek Difüzyonu Hız Sabiti ($mg/g*h^{0.5}$)**
200	2.5057
400	4.4398
600	6.6046
800	8.7561

Benzer irdelemeler arsenat ve arsenit iyonlarının chitosan ile adsorpsiyonu için de gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.30'da arsenat iyonlarının chitosan üzerinde adsorpsiyonu için Lagergren çizimi verilmiştir.



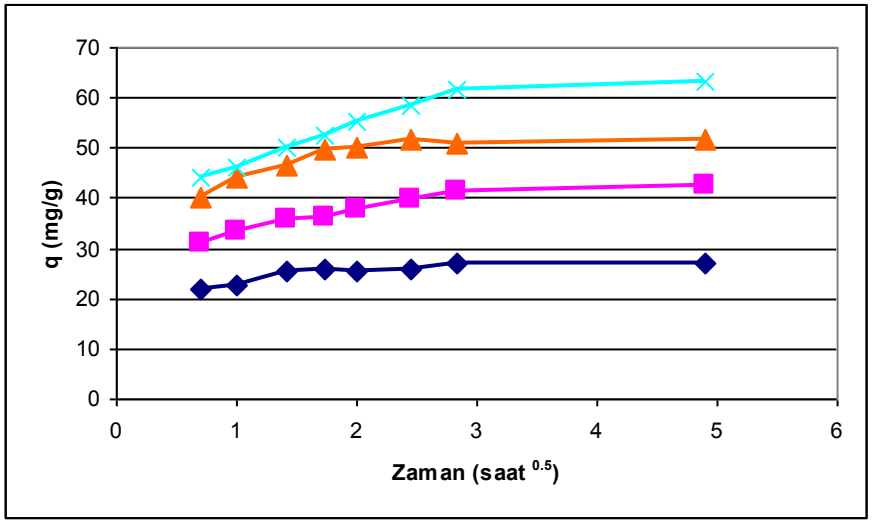
Şekil 7.30: Arsenat İyonlarının Chitosan ile Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon Hız Sabitinin Bulunması; (♦)C_{A0}=200ppm, (■)C_{A0}=400ppm, (▲)C_{A0}=600ppm, pH=2.75, m=0.05 g/50 mL, T=293K.

Şekil 7.30'da elde edilen doğru denklemlerinin eğiminden faydalanılarak hesaplanan adsorpsiyon hız sabitleri Tablo 7.18'de verilmiştir.

Tablo 7.18: Arsenat-Chitosan Eşleşmesinde Adsorpsiyon Hız Sabitleri

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Hız Sabiti k_{ad} (saat^{-1})	R^2
200	0.417764	0.8687
400	0.277742	0.9777
600	0.308832	0.9778

Adsorpsiyon hızı ile başlangıç konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki olmaması sebebiyle, gözenek difüzyonunun varlığının gösterilmesi maksadıyla denge durumunda gerçekleşen tutunma miktarı zamanın karekköküne karşılık grafiğe geçirilmiştir. Aradaki ilişkinin doğrusal olması ve eğimin gözenek difüzyonu hız sabitine eşit olması beklenmektedir. Söz konusu grafik Şekil 7.31'de görülmektedir.



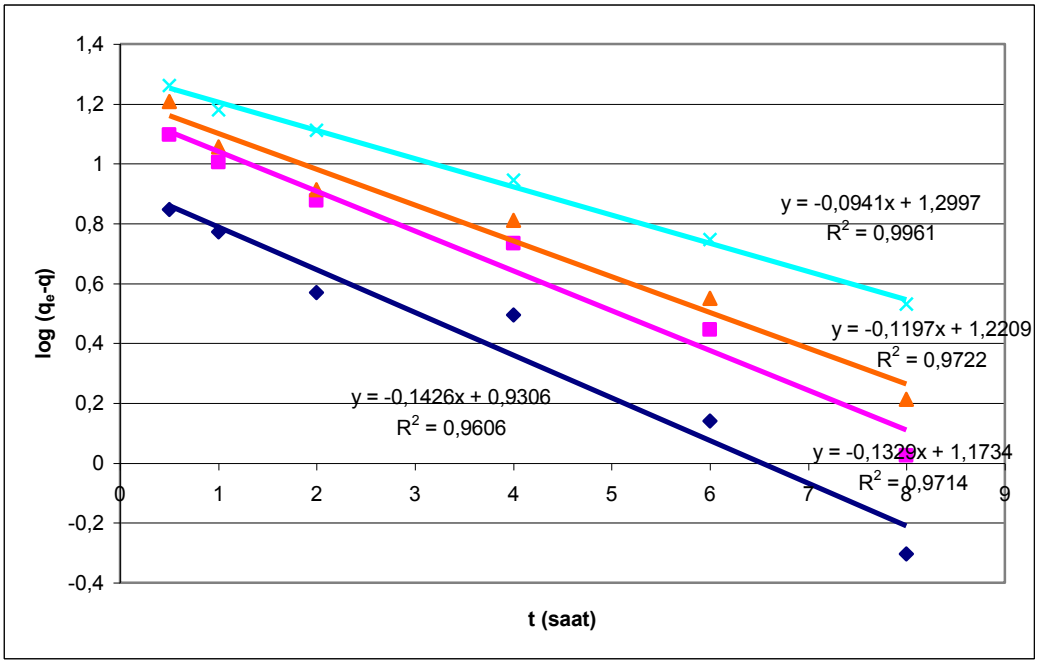
Şekil 7.31: Gözenek Difüzyonunun Karakterizasyonu; (♦)C_{A0}=200ppm, (■)C_{A0}=400 ppm, (▲)C_{A0}=600 ppm, (×)C_{A0}=800 ppm, m = 0.05 g/50 mL, pH=2.75, T=293 K.

Şekil 7.31'de görülmekte olan eğrilerin tamamen doğrusal olmayışı ve eğrinin doğrusal kısmının orijinden geçmeyişi adsorpsiyon hızının yalnızca gözenek difüzyonu tarafından sınırlandırılmadığının ve sınır tabaka difüzyonunun da hız belirlemede etkili olduğunun bir göstergesidir. Doğrusal kısımları eğimlerinden faydalanılarak gözenek difüzyonuna ait hız sabitleri her bir başlangıç derişimi için hesaplanabilir. Sonuçlar Tablo 7.19'da sunulmaktadır.

Tablo 7.19: Çeşitli başlangıç derişimleri için hesaplanan gözenek difüzyonu hız sabitleri

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Gözenek Difüzyonu Hız Sabiti ($mg/g*h^{0.5}$)
200	4.375
400	5.122
600	7.563
800	8.875

Benzer bir irdeleme arsenit iyonlarının chitosan ile adsorpsiyonunda, adsorpsiyon derecesinin ve hız sabitinin bulunması amacıyla tekrarlanmıştır. Lagergren çizimi oluşturulması için $\log(q_e-q)$ değerlerine karşılık zaman değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekil 7.32'de arsenat iyonlarının chitosan üzerinde adsorpsiyonu için Lagergren çizimi verilmiştir.



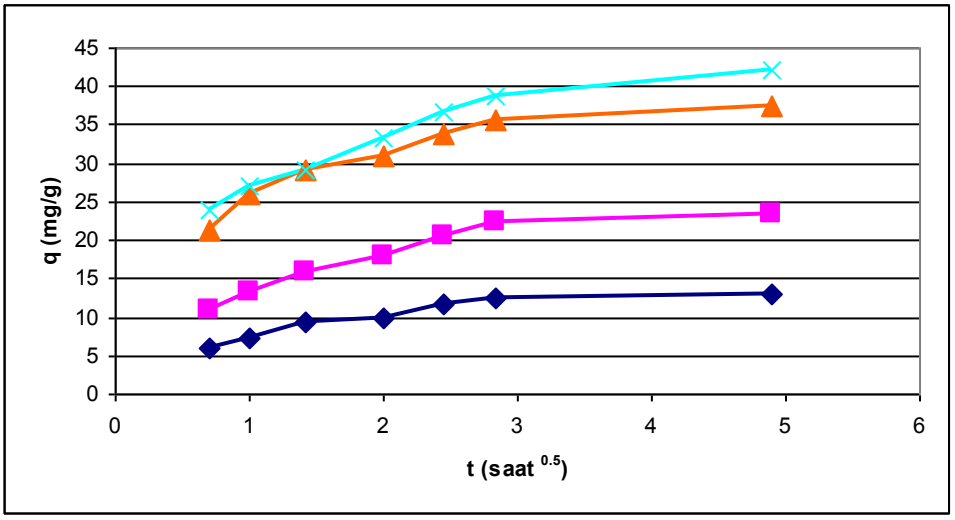
Şekil 7.32: Arsenit İyonlarının Chitosan ile Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon Hız Sabitinin Bulunması; (♦)C_{A0}=200 ppm, (■)C_{A0}=400 ppm, (▲)C_{A0}=600 ppm, pH=2.75, m=0.05 g/50 mL, T=293K

Şekil 7.32'de görülen doğru denklemlerinin eğiminden faydalanılarak hesaplanan adsorpsiyon hız sabitleri Tablo 7.20'de verilmiştir.

Tablo 7.20: Arsenit-Chitosan Eşleşmesinde Adsorpsiyon Hız Sabitleri

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Hız Sabiti k_{ad} (saat^{-1})	R^2
200	0.3284	0.9606
400	0.3061	0.9714
600	0.2757	0.9722
800	0.2167	0.9961

Adsorpsiyon hızı ile başlangıç konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki olmaması dolayısıyla, gözenek difüzyonu ile ilgili değerlendirmenin yapılması gerekmektedir. Gözenek difüzyonunun varlığının gösterilmesi maksadıyla denge durumunda gerçekleşen tutunma miktarı, zamanın kare köküne karşılık grafiğe geçirilmiştir. Gözenek difüzyonunun yalın halde hızı sınırlayan kademe olması halinde, aradaki ilişkinin doğrusal olması ve eğimin gözenek difüzyonu hız sabitine eşit olması beklenmektedir. Söz konusu grafik Şekil 7.33'te görülmektedir.



Şekil 7.33: Arsenit İyonlarının Chitosan Üzerinde Adsorpsiyonunda Gözenek Difüzyonu Hız Sabitinin Belirlenmesi; (♦)C_{A0}=200ppm, (■)C_{A0}=400ppm, (▲)C_{A0}=600 ppm, (×)C_{A0}=800 ppm, m=0.05 g/50 mL, pH=2.75, T=293 K.

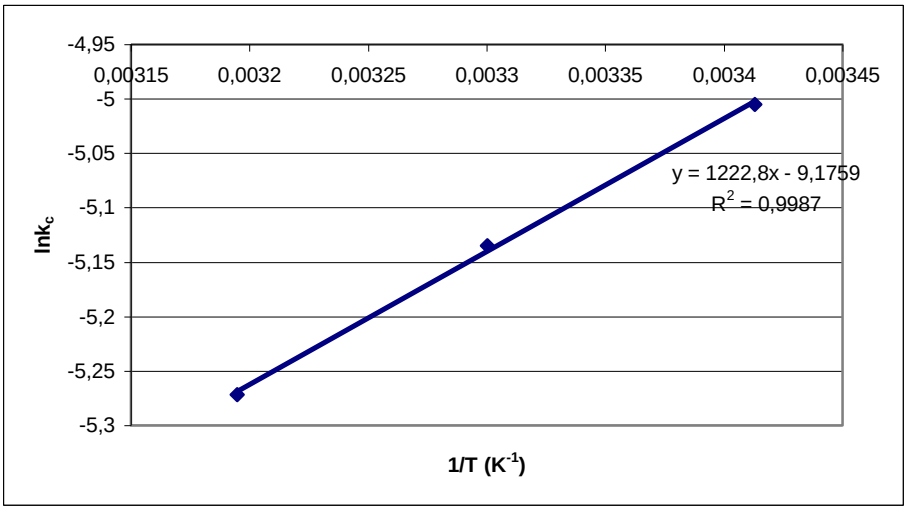
Şekil 7.33'te görülen çizimlerin tamamen doğrusal olmayışı ve eğrilerin doğrusal kısımlarının orijinden geçmeyişi adsorpsiyon hızının yalnızca gözenek difüzyonu tarafından sınırlandırılmadığını ve sınır tabaka difüzyonunun da hız belirlemede etkili olduğunu göstermektedir. Her bir başlangıç derişimi için hesaplanan gözenek difüzyonu hız sabitleri Tablo 7.21'de sunulmaktadır.

Tablo 7.21: Arsenit-Chitosan Eşleşmesinde Gözenek Difüzyonu Hız Sabitleri

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Gözenek Difüzyonu Hız Sabiti ($mg/g*h^{0.5}$)
200	3.690
400	4.8
600	6.247
800	7.425

7.2.6 Termodinamik Analiz

Termodinamik parametrelerin belirlenmesi amacıyla Bölüm 7.2.4'te verilmiş olan farklı sıcaklıklardaki tutunma verilerinden faydalanılmıştır. Bu veriler aracılığıyla hesaplanan denge sabiti değerlerinin logaritmasına karşılık sıcaklık değerlerinin çizilmesiyle elde edilen Van't Hoff çiziminden hareketle, her bir sıcaklık için adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisindeki değişim hesaplanmış ve doğrunun eğiminden entalpi, kayımından ise entropi değişimleri bulunmuştur. Şekil 7.34'te arsenat iyonlarının aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu için Van't Hoff çizimi görülmektedir.

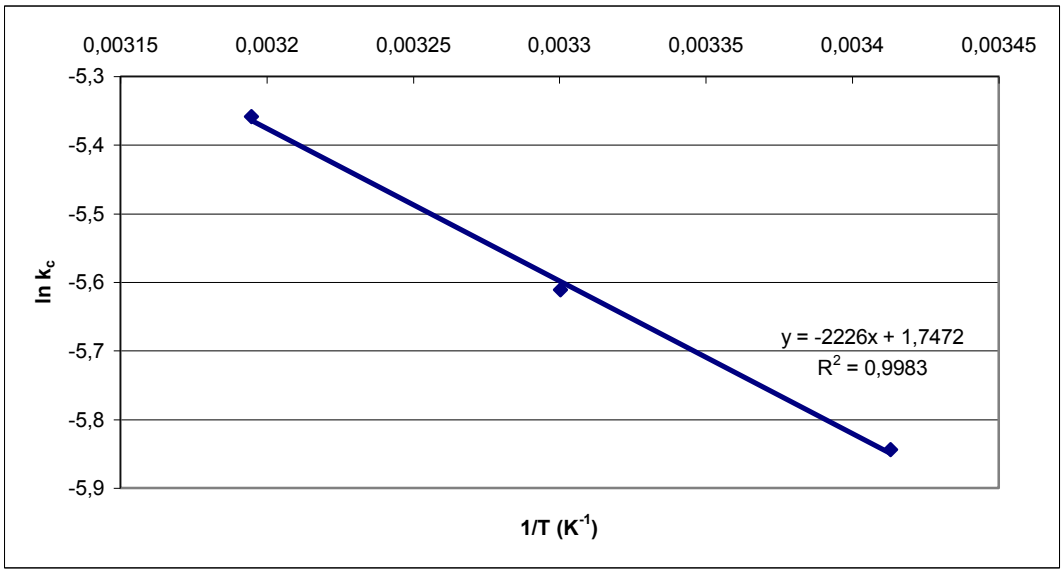


Şekil 7.34: As(V) İyonlarının Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Van't Hoff Çizimi.

Tablo 7.22: As(V) İyonlarının Aktif Karbon Üzerindeki Farklı Sıcaklıklardaki Adsorpsiyonu İçin Hesaplanan Termodinamik Sabitler

Sıcaklık (K)	k_c (m^3/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol*K)
293	0.0067	12.1930	-10.1663	-0.0763
303	0.0059	12.5087		
313	0.0051	12.8431		

Tablo 7.22'de de görüldüğü üzere entalpi değişimi negatiftir ve dolayısıyla adsorpsiyon ekzotermiktir. Entropi değişiminin negatif olması, adsorplanmış maddenin serbestlik derecesinde düşüş gerçekleştiğini göstermektedir ve bu adsorbatın adsorplanarak daha kararlı bir hale geçmesinden kaynaklanmaktadır. Gibbs serbest enerjisi değişiminin pozitif olması da adsorpsiyonun kendiliğinden olmadığını ortaya koymaktadır. Aynı irdelemeler arsenit iyonlarının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu içinde gerçekleştirilmiştir. Van't Hoff çizimi Şekil 7.35'te görülürken, bu çizimde görülen doğrunun eğim ve kayım değerlerinden hareketle hesaplanan entalpi ve entropi değişimleri Tablo 7.23'te sunulmuştur.



Şekil 7.35: As(III) İyonlarının Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonu için Van't Hoff Çizimi.

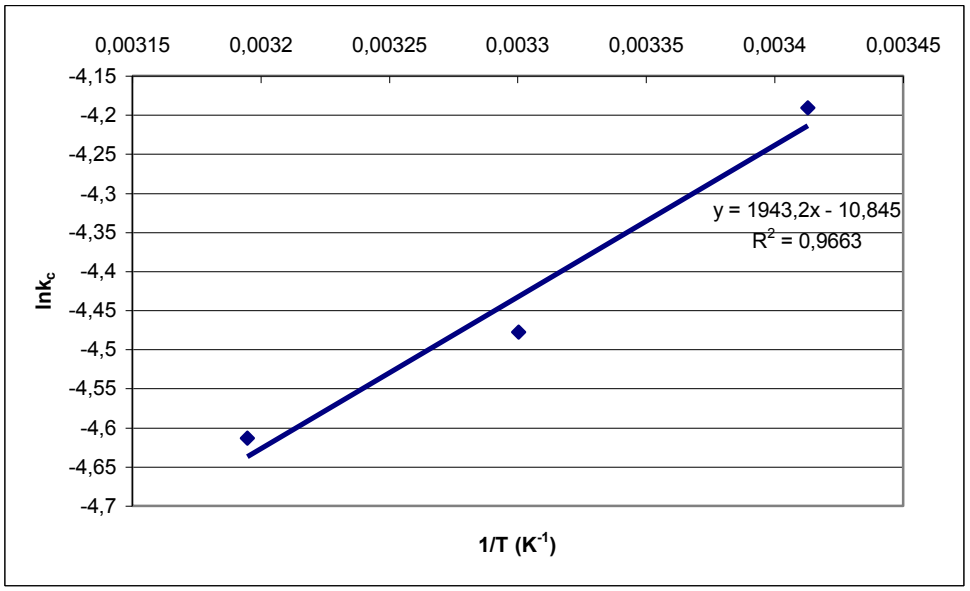
Tablo 7.23: As(III) İyonlarının Aktif Karbon Üzerindeki Farklı Sıcaklıklardaki Adsorpsiyonu için Hesaplanan Termodinamik Sabitler

Sıcaklık (K)	k_c (m^3/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol*K)
293	0.0029	14.2378	18.5078	-0.0145
303	0.0037	14.1359		
313	0.0047	13.9453		

Tablo 7.23'teki sonuçlar adsorpsiyonun beklendiği gibi endotermik olduğunu, entropi değişiminin negatif olması dolayısıyla adsorplanmış maddenin serbestlik derecesinde düşüş gerçekleştiğini ve Gibbs serbest enerjisi değişiminin pozitif olması dolayısıyla da adsorpsiyonun kendiliğinden olmadığını ortaya koymaktadır.

Arsenat ve arsenit iyonlarının chitosan üzerindeki adsorpsiyonu için de termodinamik parametrelerin belirlenmiştir. Şekil 7.36'da As(V) iyonlarının

adsorpsiyonu için Van't Hoff çizimi verilmiştir. Tablo 7.24'te ise bu çizimden yola çıkılarak hesaplanan parametre değerleri sunulmuştur.



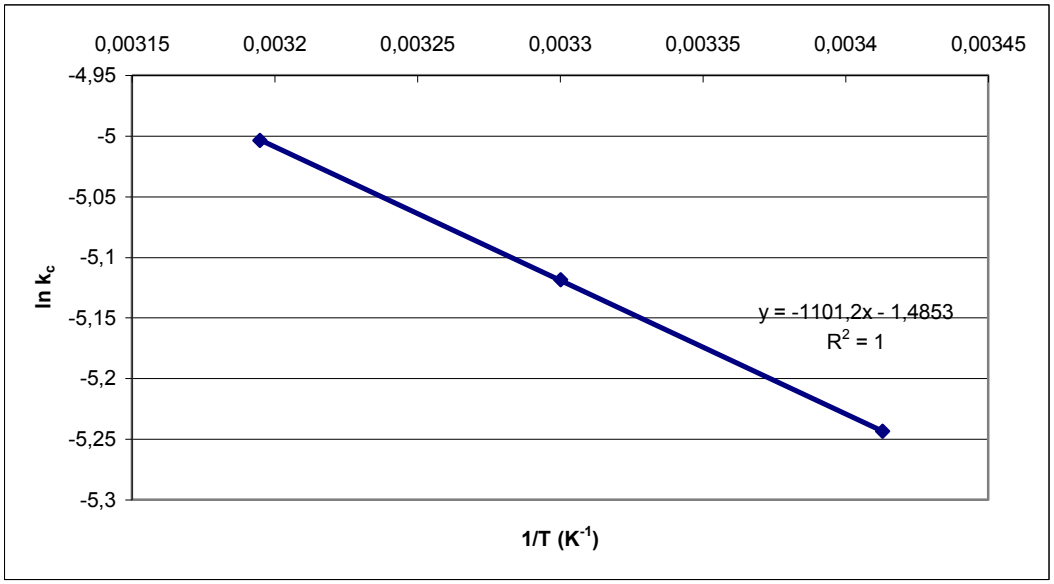
Şekil 7.36: As(V) İyonlarının Chitosan Üzerinde Adsorpsiyonu için Van't Hoff Çizimi.

Tablo 7.24: Arsenat İyonlarının Chitosan Üzerinde Adsorpsiyonunda Termodinamik Parametreler

Sıcaklık (K)	**k_c (m^3/mol)**	**ΔG (kJ/mol)**	**ΔH (kJ/mol)**	**ΔS (kJ/mol*K)**
293	0.01513	10.2104	-16.1558	-0.09016
303	0.01136	10.9088		
313	0.00992	11.2390		

Tablo 7.24'te her bir sıcaklık için yapılan hesaplamaların sonuçları özetlenmiştir. Adsorpsiyon beklendiği gibi ekzotermiktir; entropi değişiminin negatif olması adsorplanmış maddenin serbestlik derecesinde düşüş olduğuna işaret etmektedir. Gibbs serbest enerjisi değişiminin pozitif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden olmadığını göstermektedir.

Aynı hesaplamalar arsenit iyonlarının chitosan üzerinde adsorpsiyonunun termodinamik olarak karakterize edilmesi için de yinelenmiştir. Bu amaçla çizilmiş Van't Hoff çizimi Şekil 7.37'de görülmektedir. Her bir sıcaklık için yapılan hesaplamaların sonuçları ise Tablo 7.25'te sunulmuştur.



Şekil 7.37: As(III) İyonlarının Chitosan Üzerinde Adsorpsiyonu İçin Van't Hoff Çizimi.

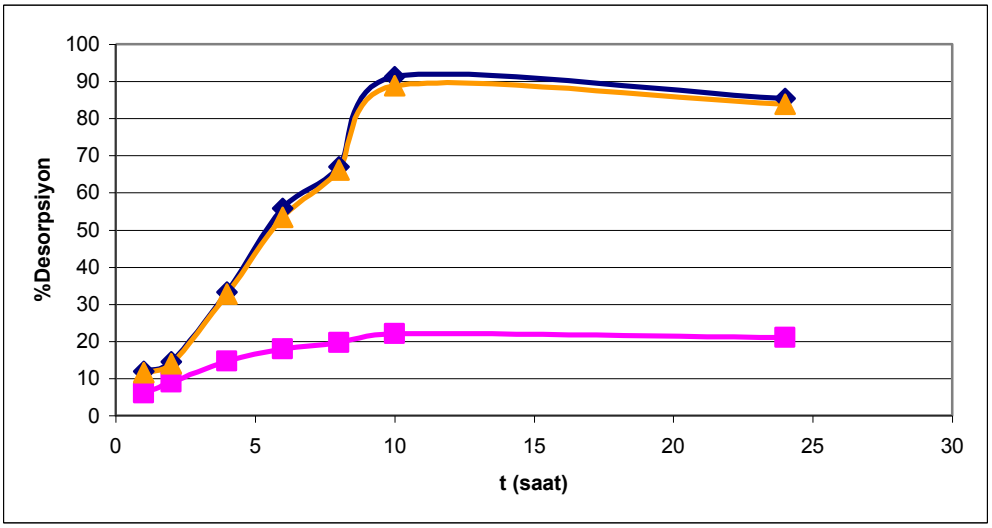
Tablo 7.25: As(III) İyonlarının Chitosan Üzerinde Adsorpsiyonunda Termodinamik Parametreler

Sıcaklık (K)	**k_c (m^3/mol)**	**ΔG (kJ/mol)**	**ΔH (kJ/mol)**	**ΔS (kJ/mol*K)**
293	0.00528	12.7745	9.15582	-0.01235
303	0.00598	12.8958		
313	0.00671	13.0216		

Entalpi değişiminin pozitif olması adsorpsiyonun beklendiği gibi endotermik olduğunu, entropi değişiminin negatif olması adsorplanmış maddenin serbestlik derecesinde düşüş gerçekleştiğini ve Gibbs serbest enerjisi değişiminin pozitif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden olmadığını ortaya koymaktadır.

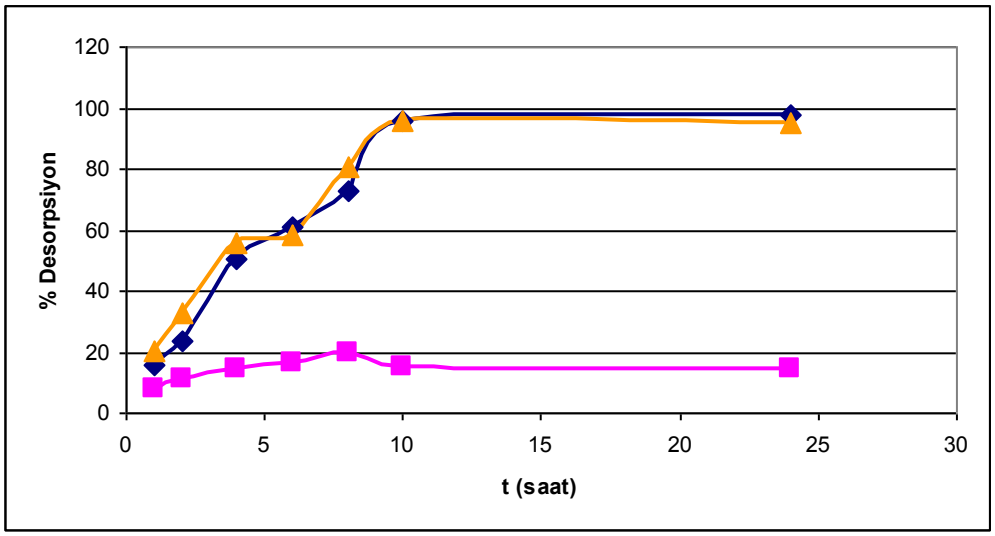
7.2.7 Desorpsiyon Deneyleri

Desorpsiyon kademesi belirli miktarda adsorbat ile yüklü olduğu bilinen 0.1 g adsorbanın çeşitli pH ortamlarındaki adsorbat içermeyen 50 mL çözelti ile dengeye erişilinceye değin temas ettirilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla 0.5 mL numune alınmış ve analiz edilmiştir. Sonuçlar, Şekil 7.38, 7.39, 7.40 ve 7.41'de sunulmuştur.



Şekil 7.38 : Arsenat Yüklü Aktif Karbonun Rejenerasyonunda Elde Edilen Veriler; (♦) pH=2.2, (■) pH=7, (▲) pH=12, m=0.1g/50 mL, Adsorban yükü= 514.29 mg/g, T=293K.

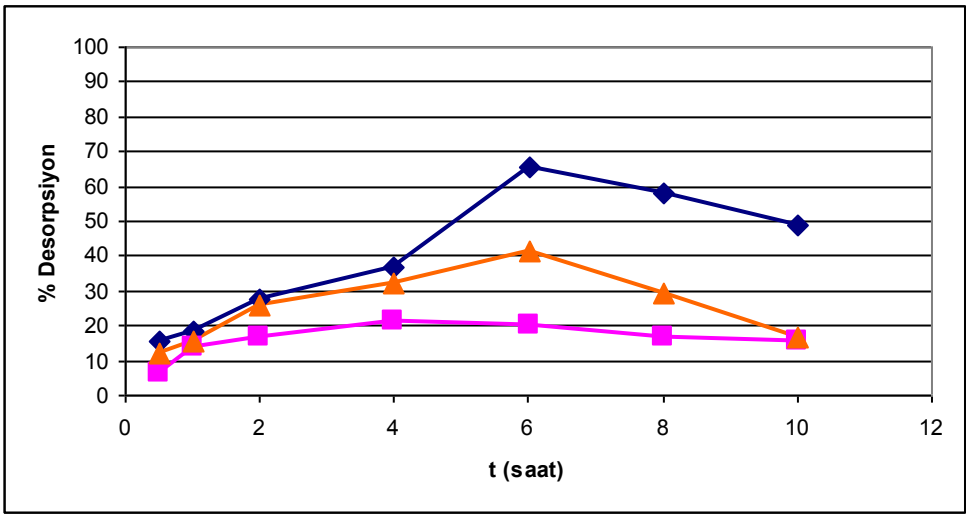
Şekil 7.38'de hem asidik hem de bazik ortamlarda 10 saatlik süre sonunda %90 gibi yüksek bir oranda desorpsiyon sağlanmış olduğu görülmektedir. Onuncu saatten sonra desorpsiyon yüzdesinin düşmesi, arsenat iyonlarının tekrar adsorplanmasından kaynaklanmaktadır. Distile su ortamında desorpsiyon %20 seviyesinde kalmıştır. Bu sebeple nötr ortamın rejenerasyon için uygun bir seçim olmadığına karar verilmiştir.



Şekil 7.39: Arsenit Yüklü Aktif Karbonun Rejenerasyonunda Elde Edilen Veriler; (♦)pH=2.2, (■) pH=7, (▲) pH=12, m=0.1g/50 mL, Adsorban Yükü=142.38 mg/g, T=293K.

Benzer bir irdelemeyi, Şekil 7.39'dan faydalanarak, arsenit yüklü granüler aktif karbon için de yapmak mümkündür. Şekilden de görüldüğü üzere, asidik ve bazik ortamlarda yürütülen desorpsiyon deneyleri 10 saatlik süre sonunda en yüksek

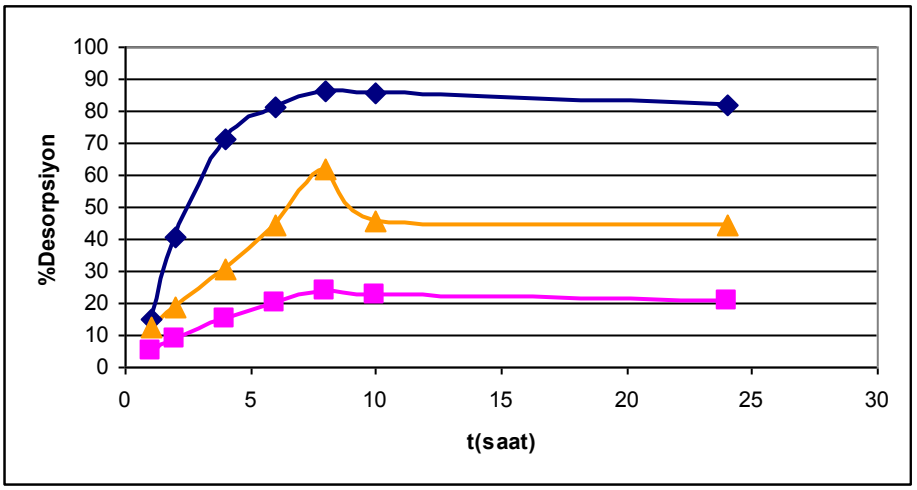
kapasitelerine erişmiş; süre arttırıldığında oran yaklaşık olarak aynı kalmıştır. Elde edilen desorpsiyon yüzdesi her iki ortamda da %95'in üzerindedir. Öte yandan, distile su ortamında tespit edilmiş en yüksek desorpsiyon oranı %19.7 olup, yetersiz düzeydedir. Rejenerasyon için pH 2.2 (H_2SO_4) ya da pH 12 (NaOH) ortamlarının uygun olduğu kararına varılmıştır.



Şekil 7.40: Arsenat Yüklü Chitosanın Rejenerasyonunda Elde Edilen Veriler; (♦) pH=2.2, (■) pH=7, (▲) pH=12, m=0.1g/50 mL, Adsorban yükü = 653.61, T=293K.

Arsenat iyonları ile yüklenmiş chitosanın rejenerasyonu söz konusu olduğunda ise, elde edilen veriler Şekil 7.40'ta grafiğe geçirilmiştir. Buna göre, pH 2.2 ortamında, pH 12 ve 7 ortamlarına kıyasla daha yüksek oranda desorpsiyon gerçekleşmiştir. Ulaşılan maksimum oran %65.78 olup, altı saatlik operasyon süresinden sonra oranda düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum, arsenat moleküllerinin yeniden adsorplanmasından ileri gelmiştir. Desorpsiyon oranının düşük olması sebebiyle, arsenat iyonlarının chitosan üzerindeki adsorpsiyonunda kimyasal adsorpsiyonun etkili olduğu kararına varılabilir.

Şekil 7.41'de ise arsenit desorpsiyonunun gerçekleştirildiği deneylerin sonuçları görülmektedir. Asidik ortam benzer şekilde rejenerasyonda daha etkili sonuçlar ortaya koymuştur. 8 saatlik operasyon süresi sonunda %86.45 desorpsiyon oranına erişilmiş ve bu süreçten sonra desorpsiyon oranında kısmen düşüş gerçekleşmiştir.



Şekil 7.41: Arsenit Yüklü Chitosanın Rejenerasyonunda Elde Edilen Veriler; (♦) pH=2.2, (■) pH=7, (▲) pH=12, m=0.1g/50 mL, Adsorban Yükü=196.64 mg/g, T=293K.

Erişilen maksimum rejenerasyon oranının aktif karbona kıyasla düşük olması, arsenit iyonlarının chitosan üzerindeki adsorpsiyonunda kimyasal adsorpsiyonun daha fazla rol oynadığına işaret etmektedir.

7.2.8 Belirlenen Şartlarda Atıksu Arıtımı

Giderim deneyleri sonucu seçilen adsorbanların en verimli ölçüde değerlendirilmiş olacakları operasyon koşulları belirlenmiştir. Ancak, çalışılan çözeltilerin sentetik olmaları dolayısıyla, adsorbanların gerçek koşullardaki veriminin de belirlenmesi gereklidir. Adsorpsiyon deneylerine başlanılmadan önce, mevcut atıksuların metal yükleri AAS kullanılarak belirlenmiş ve Tablo 7.26'da sunulmuştur.

Tablo 7.26: Sanayiden Elde Edilen Atıksuların Nitelikleri

Metal	**Kirli*** **(mg/L)**	**Temiz*** **(mg/L)**
Bakır	230	0.114
Çinko	47	1.106
Nikel	98.1	0.426
Kadmiyum	0.473	0.027

* Kirli olarak adlandırılan atıksu, arıtım tesisinin girişinden, temiz olarak adlandırılan atıksu ise, arıtım tesisinin çıkış noktasından alınmıştır.

Bu aşamadan sonra, her bir iyon ve adsorban çifti için belirlenmiş en uygun şartlar göz önünde bulundurularak atıksudan arsenik giderme deneyleri yürütülmüştür. Söz konusu deneylerde geçerli şartlar ve elde edilen sonuçlar Tablo 7.27'de özetlenmiştir.

Tablo 7.27: Atıksu Deneylerinin İşlem Koşulları ve Elde Edilen Sonuçlar

İyon	Adsorban	İşlem Koşulları				Tutunma Miktarı (mg/g)		
		pH	m (g/L)	t (saat)	T (K)	Atıksu		Sentetik Çözelti
						Kirli	Temiz	
As(V)	GAC	2.2	5	6	293	15.42	40.01	43.57
	Chitosan	2.75	1	4	293	33.08	80.14	82.16
As(III)	GAC	4.5	13	16	293	5.77	15.97	17.73
	Chitosan	2.75	2	8	293	9.73	28.10	28.44

Görüldüğü üzere, kirli olarak adlandırılan atıksudan giderimde, her bir iyon-adsorban çifti için gerçekleşen tutunma miktarı, sadece arsenik içeren sentetik çözelti ile çalışıldığı durumda tespit edilen kapasitenin çok daha altındadır. Saptanan tutunma miktarı, As(V)-GAC çifti için elde edilmesi beklenilen değerin sadece %35'ini karşılamaktadır. As(V)-chitosan eşleşmesi söz konusu olduğunda aynı oran %40, As(III)-GAC eşleşmesi için %32 ve As(III)-chitosan eşleşmesi için ise %34 düzeyindedir. Tutunma miktarındaki ortalama %65'lik düşüş, atıksuda yüksek konsantrasyonda varolan metallerin adsorplanması nedeniyle adsorpsiyon merkezlerinin dolması ve arseniğin sınırlı sayıdaki merkezde adsorplanabilmesi ile açıklanabilir.

Öte yandan, temiz olarak adlandırılan atıksu ile çalışıldığında, tutunma miktarında görülen düşüş oldukça azdır. Bu suyun metal yükünün, kirli suya kıyasla çok daha hafif olması dolayısıyla tutunma miktarındaki düşüşün az olması beklenen bir sonuçtur.

İşlem sonunda su diğer metaller için de analiz edilmiş ve sonuçlar Tablo 7.28'de sunulmuştur. Verilen sonuçlar, arsenat içerikli kirli atıksuyun arıtımı sonrasında ulaşılmış değerleri göstermektedir.

Tablo 7.28: İşlem Sonunda Yapılan Analiz Sonucu Tespit Edilen Diğer Metallere Ait Konsantrasyon Değerleri

Metal	Aktif Karbon ile Adsorpsiyon Durumunda Konsantrasyon (mg/L)	Chitosan ile Adsorpsiyon Durumunda Konsantrasyon (mg/L)
Bakır	194.1	186.25
Çinko	28.45	29.96
Nikel	82.57	92.88
Kadmiyum	0.397	0.4

Tablo 7.28'deki değerlerin Tablo 7.26'da kirli atıksu için verilmiş konsantrasyon değerleri ile kıyaslanması sonucu görülmektedir ki; tüm değerler adsorpsiyon sonrasında daha düşük seviyelere indirgenmiştir. İndirgenme düzeyi bakır ve çinkoda, nikel ve kadmiyuma kıyasla daha yüksektir. Bu durumda, arsenat iyonlarının bakır ve çinko iyonları ile adsorbe olma yarışına girdiği söylenebilir.

7.3. Modifiye Malzemelerle Elde Edilen Sonuçlar

7.3.1 Sentetik Ortam Sonuçları

Modifiye edilmiş aktif karbon ve chitosan öncelikle, sentetik çözeltilerden giderimde değerlendirilmiştir. Deneylerde, ham malzemelerle çalışıldığında en iyi sonuç alınan şartlarda çalışılmış ve bu şartlar altındaki kapasiteleri tespit edilmiştir. Tablo 7.29'da GAC-PVA kompoziti ile çalışıldığında elde edilen sonuçlar görülmektedir.

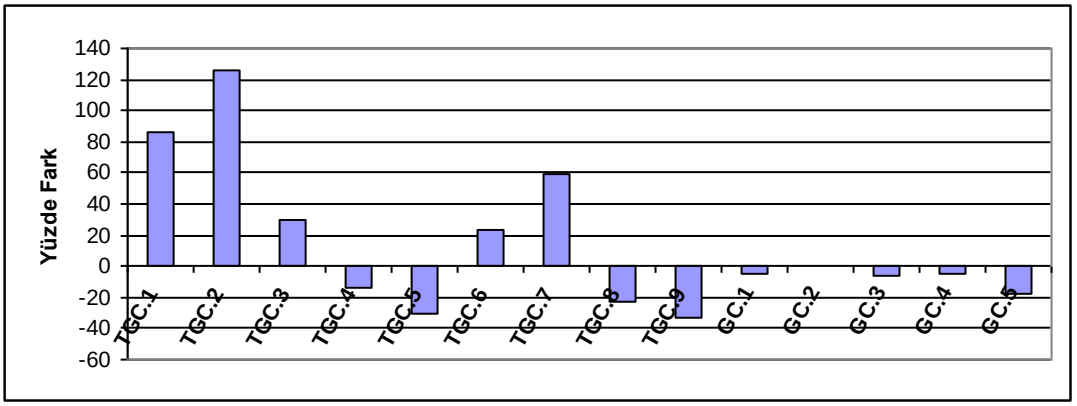
Tablo 7.29: Modifiye Aktif Karbon Numunelerinin Arsenat ve Arsenit Giderimindeki Kapasiteleri

İyon	Adsorban	Tutunma Miktarı (mg/g)	Adsorban	Tutunma Miktarı (mg/g)
As(V)	**KAC.1**	49.71	**GAC**	43.57
	KAC.2	48.22		
As(III)	**KAC.1**	48.22		17.73
	KAC.2	16.95		

Tablo 7.29'daki değerlerin kıyaslanması ile KAC.1 kodlu numunenin arsenat gideriminde %14.09'luk, arsenit gideriminde ise %3.5'luk bir artış sağladığı saptanmıştır. Öte yandan KAC.2 no'lu numune ile elde edilen sonuçlar incelendiğinde arsenat gideriminde artışın %10.67 düzeyinde olduğu, arsenit gideriminde ise %4.4'lük düşüş tespit edildiği göze çarpmaktadır. Kapasitedeki artış yüzey alanının artırılmasının doğal bir sonucudur. Uygulanan modifikasyon sonrasında, 1370 m^2/g olan yüzey alanı, KAC.1 ve KAC.2 için sırasıyla 1550 m^2/g ve 1390 m^2/g düzeylerine ulaşmıştır. KAC.1 ile KAC.2 arasında AC/(GA+PVA) oranı ve PVA miktarı sabitken, GA miktarları değişim göstermektedir. GA miktarındaki artışla birlikte kapasitede düşüş gözlenmesi, GA'in çapraz bağlanma etkisi dolayısıyla yapının gözenek hacmini düşürmesi ile açıklanabilir. Zira, 0.207 cc/g olan toplam gözenek hacmi, modifikasyon sonrası KAC.1 için 0.1975 cc/g'a, KAC.2 içinse 0.1661 cc/g değerine düşmüştür.

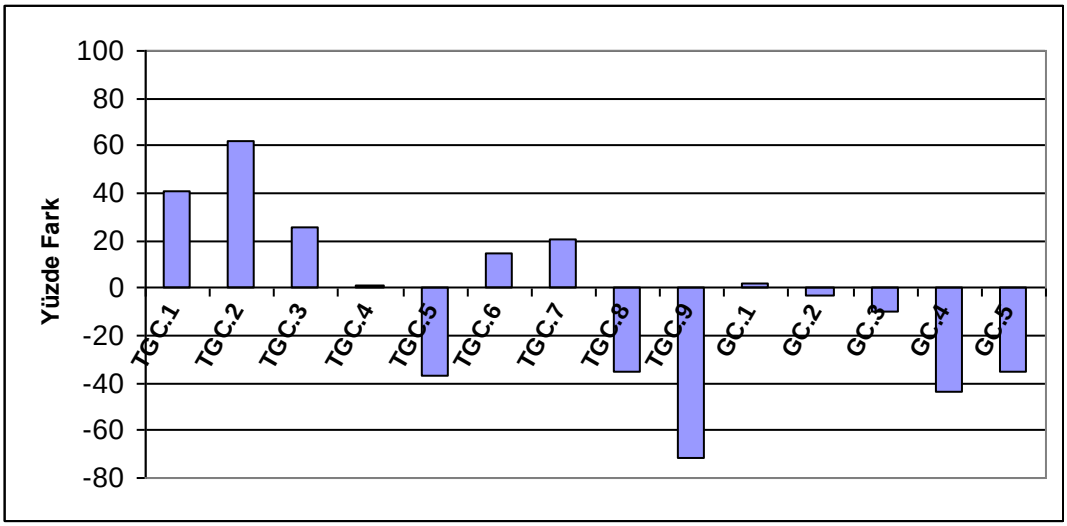
Benzer deneyler, modifiye chitosan malzemeler için de gerçekleştirilmiştir. Arsenat giderimi söz konusu olduğunda elde edilen sonuçlar, kıyaslamalı olarak Şekil 7.42'de verilmiştir. Yatay eksende numunelerin ismi yer alırken, dikey eksendeki yüzde fark, söz konusu numunenin arsenat tutma kapasitesinin, ham malzemenin aynı koşullardaki arsenat tutma kapasitesi ile kıyaslanması yoluyla hesaplanmış ve grafiğe geçirilmiştir. Yüzde fark değerleri 7.1 no'lu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%\text{Fark} = \left(\frac{\text{Modifiye numunenin kapasitesi} - \text{Ham numunenin kapasitesi}}{\text{Ham numunenin kapasitesi}} \right) * 100 \quad (7.1)$$



Şekil 7.42: Modifiye Chitosan Numunelerinin Sentetik Ortamda As(V) Tutma Kapasitelerinin Ham Malzeme ile Kıyaslanması

Tablo 6.3'teki bilgilerden faydalanılarak, TGC.1, 2, 3 ve 4 no'lu numunelerin sırasıyla 5, 6, 7 ve 8 no'lu numunelerle eş oranlarda malzemeler ile üretilmiş olduğu ancak üretim sıcaklıkları arasında farklılık olduğu görülmektedir. TGC.1, 2, 3 ve 4 no'lu numuneler 30°C sıcaklıkta üretilmişken, 5, 6, 7 ve 8 no'lu numuneler 20°C sıcaklıkta üretilmiştir. Arsenat tutma kapasiteleri açısından bir bir kıyaslandıklarında 30°C'de üretilmiş olan numunelerin daha başarılı sonuçlar ortaya koyduğu görülmektedir. TGC.1 ve TGC.2 no'lu numuneler kıyaslandığında, glutaraldehit miktarının iki katına çıkarılmasın tutma kapasitesini olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Öte yandan, TGC.1 ile TGC.3, ya da TGC.2 ile TGC.4 no'lu numuneler kıyaslandığında ise glutaraldehit miktarı sabit tutulurken tiyoüre miktarının arttırılmasının etkisi görülebilir. Açıkça görülmektedir ki; söz konusu etki olumsuzdur. GC.1-5 no'lu numunelerin üretiminde tiyoüre ile reaksiyon kademesi söz konusu değildir ve bu numunelere yalnızca çapraz bağlanma uygulanmıştır. Şekil 7.42'den de görüldüğü üzere, tek başına çapraz bağlanma uygulanması kapasitede herhangi bir artış sağlamadığı gibi, kısmen kayba yol açmaktadır. TGC.1 ile GC.1 no'lu numuneler chitosan ve glutaraldehit miktarları ile üretim sıcaklığı koşulları açısından eşdeğer nitelikte olup, bu iki numunenin kıyaslanması ile tiyoüre ile glutaraldehit arasında gerçekleştirilen reaksiyonun kapasite üzerindeki etkisi net olarak açığa çıkar. Aynı durum TGC.2 ve GC.2 için de geçerlidir. Tiyoüre ile glutaraldehit arasında gerçekleştirilmiş olan reaksiyon sonucunda kapasitede önemli



düzeyde artış gerçekleştiği açıkça ortadadır.

Şekil 7.43: Modifiye Chitosan Numunelerinin Sentetik Ortamda As(III) Tutma Kapasitelerinin Ham Malzeme ile Kıyaslanması

Arsenit iyonlarının giderimi için gerçekleştirilen deneylerde de elde edilen sonuçlar 7.43'te de görüldüğü üzere, benzer nitelikli olup, varılan kanıları doğrulamaktadır. Üretilen modifiye chitosan numunelerinin yapısının daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla FTIR spektrometresinde 4000-400 cm^{-1} aralığında analiz gerçekleştirilmiştir.

Chitosanın FTIR spektrumunda görülen karakteristik pikler dört gruba ayrılmaktadır. Bunlar, 1580-1605 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen amin (>N-H gerilme), 1650 cm^{-1} civarında görülen amid I (>C-O gerilme ve -N-H deformasyon), 1550-1590 cm^{-1} aralığında görülen amid II (>N-H deformasyon ve >C=N- deformasyon) ve 1300 cm^{-1} civarında görülen amid III (>N-H deformasyon, >C=O gerilme ve >C=N gerilme) pikleridir. Glutaraldehitle çapraz bağlanmış chitosan numunelerinde bu bantlara ek olarak 1710-1730 cm^{-1} dalga boyu aralığında, reaksiyona katılmamış C=O bağları, 1640-1690 cm^{-1} aralığında reaksiyonun belirteci olan –C=N piki belirmelidir. Ayrıca, serbest amin grupları azaldığından 1550-1590 cm^{-1} aralığında görülen amid II bandı daralmalıdır. Öte yandan, tiyoüre aşılanmış glutaraldehitle çapraz bağlanmış chitosan numunelerinde bu piklere ek olarak kükürt pikleri (1300-1050 cm^{-1} aralığında >C=S gerilme, 1420-1590 cm^{-1} aralığında >C=S gerilme ve >C-N gerilme pikleri gözlenmelidir. Ek olarak, reaksiyona katılmamış C=O bağları azalacağından 1710-1730 cm^{-1} aralığındaki pik daralmalı/küçülmelidir.

Elde edilen spektrumlar EK.B'de sunulmuştur. Şekil B.1-9'da, tiyoüre ile reaksiyonun gerçekleştirildiği numunelere ait spektrumlar, Şekil B.10-14'te ise, yalnızca çapraz bağlanma uygulanmış numunelerin spektrumları görülmektedir. Bahsi geçen bantlar tüm spektrumlarda yer almaktadır. Şekil B.10-14'te 1730-1710 cm^{-1} aralığında görülen serbest karbonil gruplarına ait ufak bandın, Şekil B.1-9'da reaksiyonun etkisiyle yokolduğu, öte yandan, 1550-1590 cm^{-1} aralığında görülen amid bandının çapraz bağlanma etkisiyle daraldığı görülmektedir.

7.3.2 Atıksu Arıtımında Elde Edilen Sonuçlar

Üretilmiş olan modifiye malzemelerin en yüksek tutma kapasitesine erişmiş olanları atıksu arıtımında değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 7.30'da sunulmuştur.

Tablo 7.30 Atıksu Arıtımında Modifiye Malzemelerle Ulaşılan Arsenat ve Arsenit Giderim Seviyesi

Adsorban	İyon	Tutunma Miktarı (mg/g)		
		Atıksu		Sentetik Çözelti
		Kirli	Temiz	
KAC.1	**As(V)**	18.53	45.04	43.57
	As(III)	6.89	18.22	17.73
TGC.2	**As(V)**	52.83	156.93	82.16
	As(III)	19.64	43.37	28.44

Tablo 7.30'da görüldüğü üzere, kirli nitelikli atıksudan arsenat ve arsenit giderimleri incelendiğinde elde edilen aktif karbon kompoziti kullanılarak elde edilen sonuçlar sentetik ortam ham malzeme şartlarıyla kıyaslandığında sırasıyla %42 ve %38.86 seviyesinde kalmıştır. Temiz nitelikli atıksuda kıyaslama yapıldığında ise tutunma miktarında düşük de olsa artış olduğu görülmektedir. Öte yandan, kirli nitelikli atıksudan arsenat ve arsenit giderimi için tiyoüre aşılanmış chitosan numunesi adsorban olarak kullanıldığında tespit edilen tutunma miktarları maksimum düzeyin sırasıyla %64.3 ve %69.06'sı düzeyinde kalmıştır. Bu değerler ham malzemelerin atıksudan giderimdeki performansları ile (Tablo 7.27) kıyaslandığında özellikle tiyoüre-chitosan yapısının önemli düzeyde başarı yakaladığı sonucuna varılabilir.

8. VARGILAR VE ÖNERİLER

❖ Yapılan çalışmalar sonucunda arsenat ve arsenit içerikli atıksuların aktif karbon ve chitosan adsorpsiyonu yoluyla gideriminde en uygun operasyon koşulları saptanmıştır. Bu adsorbanlarla gerçekleştirilen bir adsorpsiyon prosesinde, Tablo 8.1'de özetlenen işlem koşullarında çalışılması verimi yüksek düzeyde tutacaktır.

Tablo 8.1: Arsenat ve Arsenit Gideriminde En Uygun İşlem Koşulları

	İyon	**pH**	**Adsorban Dozu (g/L)**	**Temas Süresi (saat)**
Aktif Karbon	**As(V)**	2.2	5	6
	As(III)	4-5	13	16
Chitosan	**As(V)**	2.75	1	4
	As(III)	2.75	2	8

❖ Arsenat iyonlarının aktif karbon ve chitosan üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik, arsenit iyonlarının adsorpsiyonunun ise endotermik olduğu bulunmuştur. Bu sebeple, arsenat giderimi prosesinde düşük sıcaklıkların tercih edilmesi uygunken, arsenit giderimi prosesinde sıcaklığı arttırmanın giderim üzerine olumlu etkisi olacaktır.

❖ Arsenit iyonlarının giderimi arsenat iyonlarına kıyasla daha düşük kapasitede gerçekleştirilebilmiştir. Arsenit iyonlarının gideriminden önce ozon vb. redükleyici ajanlarla işleme tabi tutulup, arsenat iyonlarına indirgenmeleri adsorbanın etkin kullanımı ve proses ekonomisi açısından olumlu sonuçlar doğuracağından, gerçek arıtım koşullarında uygulanması önerilebilir.

❖ Aktif karbon ve chitosanın adsorpsiyon kapasiteleri kıyaslandığında, gerek arsenat gerekse arsenit için chitosanın daha yüksek kapasitede tutunma sağladığı sonucuna varılabilir.

❖ Aktif karbon ve chitosanın rejenerasyon kapasiteleri irdelendiğinde ise her ikisinin de kuvvetli asidik ortamda rejenere edilebildiği sonucuna varılmıştır. Aktif karbonun %95 gibi yüksek bir oranda rejenere olduğu, öte yandan, arsenat yüklü

chitosanın yaklaşık %66, arsenit yüklü chitosanın ise yaklaşık %85 oranında rejenere olabildiği sonucuna varılmıştır.

❖ Chitosanın tüm dünyaya yayılmış bir potansiyelinin olmayışı, ürün özelliklerindeki geniş çeşitlilik, yüksek fiyat ve göreceli olarak düşük rejenerasyon kapasitesi dolayısıyla, aktif karbonun arsenat ve arsenit gideriminde kullanımının chitosana kıyasla daha ekonomik olacağı düşünülmektedir. Ancak, kesin kararın verilebilmesi için detaylı bir ekonomik inceleme yapılmalıdır.

❖ Gerçek arıtım koşulları söz konusu olduğunda, her iki adsorbanın da arsenik tutma kapasitesi %70 oranında düşüş göstermiştir. Bu durum, adsorpsiyonun arsenat ve arsenit gideriminde tek başına yeterli arıtımı sağlayamayacağını göstermektedir. Diğer metallere yönelik arıtım kademelerinin ardından arsenat ve arsenit adsorpsiyonunun yürütülmesi uygun olacaktır.

❖ Uygulanan modifikasyonlar her iki adsorban için de başarılı sonuçlar ortaya koymuş; gerek sentetik, gerekse gerçek koşullarda erişilen tutunma miktarının artmasını sağlamıştır. Polivinil alkol-aktif karbon kompoziti arsenat gideriminde %14, arsenat gideriminde ise %3.5 oranında daha başarılı olmuştur. Tiyoüre aşılanmış chitosan numuneleri ise arsenat gideriminde hemen hemen 2.5 kat, arsenit gideriminde ise 1.6 kat yüksek kapasite ile tutunma sağlamıştır. Bu durumda yapıya kazandırılan amin gruplarının ve kükürdün arsenik gideriminde pozitif etki yarattığı sonucuna varılabilir

❖ Modifiye malzemeler, ham malzemelerle yürütülen deneylerde tespit edilen en uygun koşullarda denenmiştir. Bu koşullar her bir maddenin özelliklerine bağlı olarak değişim gösterebileceğinden, modifiye malzemeler için de uygun şartların belirlenmesi ile daha yüksek kapasitelere ulaşılması mümkündür. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda bu şartların araştırılması uygun olacaktır.

❖ Her ne kadar uygulanmış modifikasyon stratejileri başarılı olmuş olsa da, modifikasyonda, seçici nitelikli grupları içeren kimyasalların kullanılması ya da metal empregnasyonu yoluyla daha yüksek tutunma kapasitelerine erişilebilir. Literatürde, chitosana molibden, aktif karbona ise demir emprenye edilmesi ile 200 mg/g seviyesinde tutunma miktarlarının tespit edildiği çalışmalara rastlanmıştır. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda, bu tip modifikasyon stratejilerinin de uygulanarak, başarı oranının tespit edilmesi yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Bissen, M., and Fritz H.F., 2003. Arsenic-a review part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **31**, 9-18.

[2] www.ttb.org.tr/JTED/jted0702/arsenik.pdf

[3] http://www.umeciv.maine.edu/MacRae/what_is_arsenic.htm

[4] http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html

[5] http://www.greenfacts.org/arsenic/arsenic-1.htm

[6] Loukidou, M.X., Matis, K.A., Zouboulis, A.I., and Liakopoulou-Kyriakidou, M., 2003. Removal of As(V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass, *Water Research*, **37**, 4544-4552.

[7] Singh, T. S., and Pant, K.K., 2003. Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies for Adsorption of As(III) on Activated Alumina, *Separation and Purification Technology*, **36**, 139-147.

[8] Fujimoto, M., 2001. The Removal of Arsenic from Drinking Water by Carbon Adsorption, Michigan State University, *MSc. Thesis*, Michigan.

[9] Leist, M., Casey, R.J., and Caridi, D., 2000. The Management of Arsenic Wastes: Problems and Prospects, *Journal of Hazardous Materials*, **B76**, 125-138.

[10] Chakravarty, S., Dureja, V., Bhattacharya, G., Maity, S., and Bhattacharjee, S., 2002. Removal of Arsenic from Groundwater Using Low Cost Ferruginous Manganese Ore, *Water Research*, **36**, 625-632.

[11] Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A Review of the Source Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters, *Applied Geochemistry*, **17**, 517-568.

[12] Lin, T.S., Wu, J.K., 2001. Adsorption of Arsenite and Arsenate within Activated Alumina Grains: Equilibrium and Kinetics, *Water Research*, **35**, 8, 2049-2057.

[13] Ng, J.C., Wang J., and Shraim, A., 2003. A Global Health Problem Caused by Arsenic fron Natural Sources, *Chemosphere*, **52**, 1353-1359.

[14] Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B., and Bollinger, J.C., 2002. Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, **255**, 52-58.

[15] Morales, K.H., Ryan, L., Kuo, T.L., Wu, M.M., and Chen, C.J., 2000. Risk of Internal Cancers from Arsenic in Drinking Water, *Environmental Health Perspectives*, **108**, 103-111.

[16] Tünay, O., 1996. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İ.T.Ü, İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.

[17] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 1988. Resmi Gazete, Ankara.

[18] Ng, K., Ujang, Z., and Le-Clech, P., 2004. Arsenic removal technologies for drinking water treatment, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, **3**, 43–53.

[19] Newcombe, R.L., 2003. Arsenic Removal from Drinking Water, University of Idaho, *PhD. Thesis*, Idaho.

[20] Bissen, M., and Frimmel F.H, 2003. Arsenic-a review part 2: Oxidation of Arsenic and its Removal in Water Treatment, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **31**, 2, 91-107.

[21] Hering, J.G., Chen, P., Wilkie, J.A., Elimelech, M., and Liang, S., 1997. Arsenic Removal from Drinking Water during Coagulation, *Journal of Environmental Engineering*, **123**, 800-807.

[22] Clifford, D., 1991. Arsenic (III) and Arsenic (V) Removal from Drinking Water in San Ysidro, New Mexico, *EPA/600/82-91/011*, USEPA, Cincinati.

[23] Rau, I., Gonzalo, A., and Valiente, M., 2000. Arsenic (V) Removal form Aqueous Solutions by Iron (III) loaded Chelating Resin, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **246**, 3, 597-600.

[24] USEPA, 2000. Technologies and Costs for Arsenic Removal from Drinking Water, EPA/815/R/00/028.

[25] Ghimire, K.N., Inoue, K., Yamaguchi, H., Makino, K., and Miyajima, T., 2003**.** Adsorptive Separation of Arsenate and Arsenite Anions from Aqueous Medium by Orange Waste**,** *Water Research*, **37**, 4945-4953.

[26] Mc Kay, G., 1996. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, CRC Press, Inc., U.S.A.

[27] Kara, M., 1999. Toksik Ağır Metal İyonlarının Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[28] www.people.cornell.edu/pages/mec68/files/adsor.pdf.

[29]Ulubaş, T., 2000. Uçucu Küllerin Ağır Metal (Cu^{2+}, Pb^{2+}) Gideriminde Kullanımı, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[30] Orbak, İ., 2002. Tunçbilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemiyle Aktif Karbon Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[31] Masel, R.I., 1996. Principles of Adsorption and Reaction On Solid Surfaces, pp. 111-113, Wiley, USA.

[32] Suzuki, M., 1990. Adsorption Engineering, pp.5-51, Kodansha Ltd and Elsevier Science Publishers, Japan.

[33] Rojas, G., Silva, J., Flores, J.A., Rodriguez, A., Ly, M., Maldonado, H., 2005. Adsorption of Chromium onto Cross-linked Chitosan, *Separation and Purification Technology*, **44**, 31-36.

[34] Başural, Y., 1996. Çeşitli Adsorbanlarla Fosfat Giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[35] Aygün, A., 2002. Yerli Doğal Hammaddelerden Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul**.**

[36] Benguella, B., Benaissa, H., 2002. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies, *Water Research*, **36**, 2463-2474.

[37] Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W., 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, **53**, 655-665.

[38] Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents**,** *Advances in Environmental Research*, **6**, 533-540.

[39] Sharma, D.C., Forster C.F., 1993. Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat, *Water Research*, **27**, 1201-1208.

[40] Zamzow, M.J., Eichbaum, B.R., 1990. Removal Of Heavy-Metals and Other Cations from Waste-Water Using Zeolites, *Separation Science and Technology*, **25**, 1555-1569.

[41] Ouki, S.K., Kavanagh, M., 1997. Performance Of Natural Zeolites For The Treatment Of Mixed Metal-Contaminated Effluents, *Waste Management and Research*, **15**, 383-394.

[42] Srivastava, S.K., Tyagi, R., Pal, N., 1989. Studies on the removal of some toxic metal ions. 2. Removal of Lead and Cadmium by montmorillonite and kaolinite, *Environmental Technology Letters***, 10,** 275-282.

[43] Panday, K.K., Prasad, G., Singh, V.N., 1986. **M**ixed Adsorbents for Cu(II) Removal from Aqueous Solutions, *Environmental Technology Letters***, 7,** 547-554.

[44] Yüksel, B., 2000. Atıksulardan Kurşun Gideriminde Doğal Kil Minerallerinin Adsorban Olarak Kullanılmasının Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[45] Babel, S., Kurniawan, T.A., 2003. Low Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: a review, Journal of Hazardous Materials, **97**, 219-243.

[46] http://www.yildiz.edu.tr/~gonul/tezler/mbeyhan.pdf

[47] Srivastava, S.K., Bhattacharjee, G., Tyagi, R., Pant, N., Pal, N., 1988. Studies on the Removal of Some Toxic Metal-ions from Aqueous Solutions and Industrial Waste .1. Removal of Lead and Cadmium by Hydrous Iron and Aluminum-oxide, *Environmental Technology Letters*, **9**, 1173-1185.

[48] Sharma, D.C., Forster, C.F., 1996. Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by Granular Activated Carbon, Water SA, **22**, 153-160.

[49] Han, I., Schlautman, M.A., Batchelor, B., 2000. Removal of Hexavalent Chromium from Groundwater by Granular Activated Carbon, *Water Environment Research*, **72**, 29-39.

[50] Lyubchik, S.I., Lyubchik, A.I., Galushko, O.L., Tikhonova, L.P., Vital J., Fonseca, I.M., Lyubchik, S.B., 2004. Kinetics and Thermodynamics of the Cr(III) Adsorption on the Activated Carbon from Co-mingled Wastes, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **242**, 151-158.

[51] Kobya, M., 2004. Adsorption, Kinetic and Equilibrium Studies of Cr(VI) by Hazelnut Shell Activated Carbon, *Adsorption Science and Technology***, 22**, 51-64.

[52] Demirbaş, E., 2003. Adsorption of Cobalt (III) Ions from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Hazelnut Shells, *Adsorption Science and Technology***, 21**, 951-963.

[53] Kütahyalı, C., Eral, M., 2004. Selective Adsorption of Uranium from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Prepared from Charcoal by Chemical Activation, *Separation and Purification Technology*, **40**, 109-114.

[54] Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Vennilamani, N., Pattabhi, S., 2004. Mercury (II) Adsorption by Activated Carbon Made from Sago Waste, *Carbon*, 42, 745-752.

[55] Chen, J.P., Wu S.N., Chong K.H., 2003. Surface Modification of a Granular Activated Carbon by Citric Acid for Enhancement of Copper Adsorption.

[56] Jha, I.,N., Iyengar, L., Prabhakaro, Rao, A.,V.,S., 1988. Removal of Cadmium using Chitosan, *Journal of Environmental Engineering*, **114**, 962-974.

[57] McKay, G., Blair, H.S., Findon, A., 1993**.** Transport studies for the sorption of copper ions by chitosan, *Journal of Environmental Science and Health-Part A Environmental Science and Engineering*, **28**, 173-185.

[58] Wan Ngah, W.S., Isa, I.M., 1998. Comparison Study of Copper Ion Adsorption on Chitosan, Dowex A-1, and Zerolit 225, *Journal of Applied Polymer Science***, 67,** 1067-1070.

[59] Guibal, E., Saucedo, I., Jannsin-Charrier, M., Delanghe, B., Le Cloirec, P., 1994. Uranium and Vanadium Sorption by Chitosan and Derivatives, *Water Science and Technology***, 30,** 183-190.

[60] Wan Ngah, W.S., Endud, C.S., Mayanar, R., 2002. Removal of Copper(II) Ions from Aqueous Solution onto Chitosan and Cross-linked Chitosan Beads, *Reactive and Functional Polymers*, **50**, 181-190.

[61] Guibal, E., 2003. Interactions of Metal Ions with Chitosan-Based Sorbents: a Review, *Separation and Purification Technology*, 43-84.

[62] Marsh, H., Heintz, E.A., Rodriguez-Reinoso, F., 1997. Introduction to Carbon Technologies, Chapter Two, Activated Carbon: Structure, Characterization, Preparation and Applications, Alicante Universidad, Spain.

[63] Roy, G.M., 1995. Activated Carbon Applications in the Food and Pharmaceutical Industries, pp. 1-18, Technomic Publishing Company, Inc., Pennsylvania, U.S.A.

[64] Setton, R., Bernier, P., Lefrant, S., 2002. Carbon Molecules and Materials, pp. 9-16, Taylor&Francis, New York.

[65]http://www.norit.com/files/brochures/NORIT%20brochure%20AC%20introduction.pdf

[66] Swiatkowski, A., 1998. Industrial Carbon Adsorbents, *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection Studies in Surface Science and Catalysis***, 120,** 69-94.

[67] Dobrowski, R., 1998. Application of Activated Carbons for the Enrichment of Toxic Metals and their Determination by Atomic Spectroscopy, *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection Studies in Surface Science and Catalysis***, 120,** 777-805.

[68] Buczek, B., 1998. The influence of Properties Within Particles of Active Carbons on Selected Adsorption Processes, *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection Studies in Surface Science and Catalysis***, 120,** 507-530.

[69] Pattanayak, J., Mondal K., Mathew, S., Lalvani, S.B., 2000. A Parametric Evaluation of the Removal of As(V) and As(III) by Carbon Based Adsorbents, *Carbon*, **38**, 589-596.

[70] Jubinka, L., **Rajakovic,V.,** 1992. The Sorption of Arsenic onto Activated Carbon Impregnated with Metallic Silver and Copper, *Separation Science and Technology*, **27**, 1423-1433.

[71] Lorenzen, L., Van Deventer, J.S.J., Landi V.M., 1995. Factors Affecting the Adsorption of Arsenic Species on Activated Carbon, *Minerals Engineering*, **8**, 557-569.

[72] Guibal, E., 2004. Interactions of Metal Ions with Chitosan-Based Sorbents: A Review, *Seperation and Purification Technology*, **38**, 43-74.

[73]www.tdx.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0619102-193943/05CAPITOL3.pdf

[74] Wachter, R., 1998. Chitosan-More Than Just Skin Protection, Seminar der Arbeitsgemeinshaft für Pharmazeutische Verfahrenstechnik (APV), 30th September-1st October

[75] Dambies, L., Vincent, T., and Guibal, E., 2002. Treatment of arsenic containing solutions using chitosan derivatives: Uptake Mechanism and Sorption Performances, *Water Research*, **36**, 3699-3710.

[76] Dambies, L., Guibal, E., and Roze, A., 2000**.** Arsenic(V) Sorption on Molybdate-Impregnated Chitosan Beads, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **170**, 19–31.

[77] Kartal, S. N., and Imamura, Y., 2005. Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood onto chitin and chitosan, *Bioresource Technology*, **96**, 389- 392.

[78] Okuyama, K., Noguchi, K., Miyazawa, T., Yui, T., and Ogawa, K., 1997. Molecular and Crystal Structure of Hydrated Chitosan, *Macromolecules*, **30**, 5849-5855.

[79] Cervera, M.L., Arnal, M.C., and Guardia, M., 2003. Removal of heavy metals by using adsorption on alumina or chitosan, *Anal. Bioanal. Chem.*, **375** , 820–825.

[80] Chassary, P., Vincent T., Guibal, E., 2004**.** Metal Anion Sorption on Chitosan and Derivative Materials: a Strategy for Polymer Modification and Optimum Use, *Reactive and Functional Polymers*, **60**, 137-149.

[81] Mcafee B.J., Gould W.D., Nadeau, J.C., da Costa, A.C.A., 2001. Biosorption of Metal Ions Using Chitosan, Chitin, and Biomass of Rhizopus Oryzae, Separation Science and Technology, 36, 3207-3222.

[82] Cheam, V., Agemian, H., 1980. Preservation of Arsenic Species at Microgram Levels in Water Samples, *The Analyst*, **105**, 737-743.

[83] Ruckenstein, E., Sun, Y., 1996. Preparation and Characteristics of polymer Based Large Adsorbent Particles, Journal of Applied Polymer Science, **61**, 1949-1956.

[84] Sabnis, S., Block, L.H., 1997. Improved Infrared Spectroscopic Method for the Analysis of degree of N-deacetylation of Chitosan, *Polymer Bulletin*, **39**, 67-71.

EK A. DİĞER ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Bu bölümde Bölüm 3.4.4'te bahsedilen izotermler ile ilgili bilgi sunulmuştur.

A.1 Temkin İzotermi

Temkin izotermi, adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich denkliğindeki gibi üstel değil, doğrusal olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir. Temkin izotermi genellikle aşağıdaki formda kullanılır.

$$q_e = \frac{R * T}{b_T} * \ln(A_T * C_e) \qquad (A.1)$$

Burada,

A_T; Temkin izoterm sabiti (dm^3/ mmol),

b_T; Temkin isotherm sabiti,

R; gaz sabiti (8.314 J/mol K) ve

T; mutlak sıcaklık (K)'dir.

A.2 Redlich-Peterson İzotermi

Redlich-Peterson izotermi Freundlich ve Langmuir izotermlerini bir denklikte birleştirir. Düşük konsantrasyonlarda Henry Kanunu'na indirgenirken, yüksek konsantrasyonlarda Freundlich izotermine benzer davranım gösterir. Redlich-Peterson izoterm ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$q_e = \frac{K_R * C_e}{1 + a_R * C_e^{b_R}} \qquad (A.2)$$

Burada,

K_R; Redlich-Peterson izoterm sabiti (dm^3/ g),

b_R; Redlich-Peterson izoterm sabiti,

a_R; Redlich-Peterson izoterm sabiti (dm^3/ mmol)^{bR}'dir.

A.3 Dubinin-Radushkevich İzotermi

Radushkevich (1949) ve Dubinin (1965), izoterm denkliğini adsorbanın gözenek yapısı ile ilişkilendirmişlerdir. Bu izoterm genellikle aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_e = q_D * \exp\left(- B_D \left[R * T * \ln\left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \right) \quad \text{(A.3)}$$

Burada,

q_D; Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti (mmol/g),

B_D; Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti'dir.

(A.3) no'lu denklikte B_D ile gösterilen izoterm sabiti, adsorpsiyonun bağıl serbest enerjisine bağlıdır ve bağıl serbest enerji aşağıdaki (A.4) no'lu denklik kullanılarak hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 * B_D}} \quad \text{(A.4)}$$

Burada E, adsorpsiyon bağıl serbest enerjisi olup, kJ/mol birimindedir.

A.4 Toth İzotermi

Toth izotermi heterojen yapılı adsorbanların kullanıldığı adsorpsiyon sistemlerinin tanımlanmasında kullanılan bir izotermdir. Çoğu adsorpsiyon merkezinin ortalamadan daha düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu varsayımına dayanır.

$$q_e = \frac{K_t * C_e}{(a_t + C_e)^{1/t}} \quad \text{(A.5)}$$

Burada, t, K_t ve a_t Toth izoterm sabitleridir.

A.5 Sips İzotermi

Sips izoterminin diğer bir adı da Langmuir-Freundlich izotermidir. Langmuir bir molekülün iki adsorpsiyon merkezini kapsadığı durumu da düşünmüştür. Yüzeyin adsorbat molekülleri tarafından kaplanmış kısmı θ ile ifade edilirse ve adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının sırasıyla $(1-\theta)^2$ ve θ^2 ile orantılı olduğu varsayılırsa, hız denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a * C * (1-\theta)^2 - k_d * \theta^2 \quad \text{(A.6)}$$

Bu denklemin m adsorpsiyon merkezi ve denge varsayımı altında türetilmesi Sips izotermini verir.

$$q_e = \frac{q_m * (a_s * C_e)^{n_s}}{1 + (a_s * C_e)^{n_s}} \quad \text{(A.7)}$$

Aynı denklem Langmuir-Freundlich formunda da ifade edilebilir.

$$q_e = \frac{K_{LF} * C_e^{n_{LF}}}{1 + (a_{LF} * C_e)^{n_{LF}}} \quad \text{(A.8)}$$

Langmuir-Freundlich izotermi, düşük adsorbat konsantrasyonlarında Freundlich izotermine indirgenir ve Henry Kanunu'na uyum sağlamaz. Yüksek adsorbat konsantrasyonlarında ise, Langmuir izoterm karakteristiğini takip eder.

A.6, A.7 ve A.8 no'lu denkliklerde,

a_{LF}; Langmuir-Freundlich izoterm sabiti,

a_S; Sips izoterm sabiti,

K_{LF}; Langmuir-Freundlich izoterm sabiti,

k_a; adsorpsiyon hız sabiti;

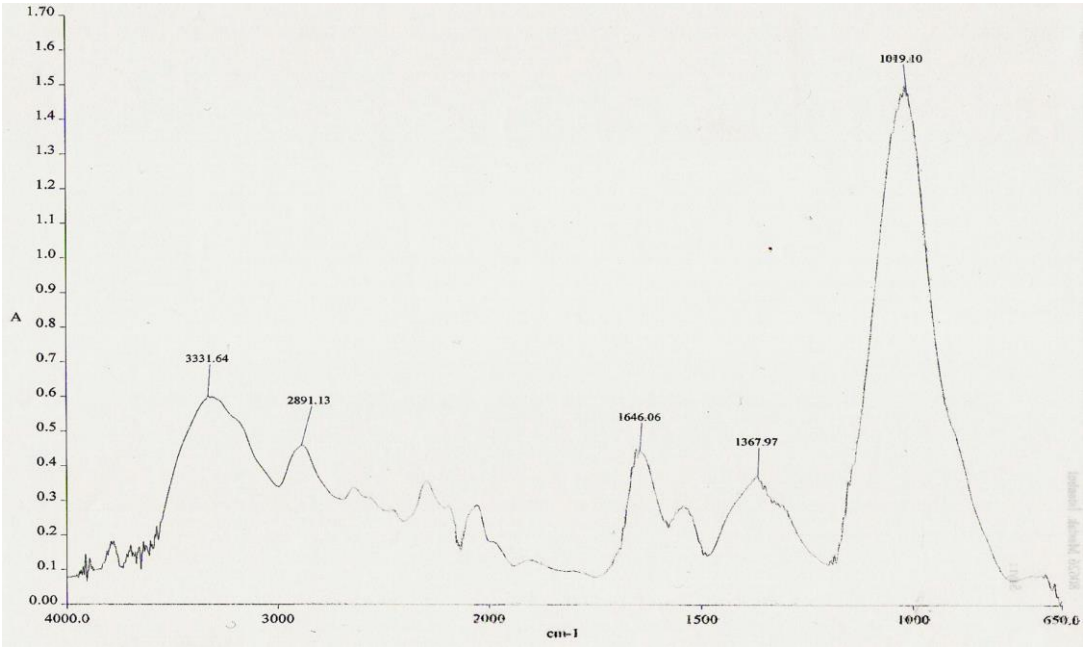
k_d; desorpsiyon hız sabiti;

n_{LF}; Langmuir-Freundlich izoterm sabiti;

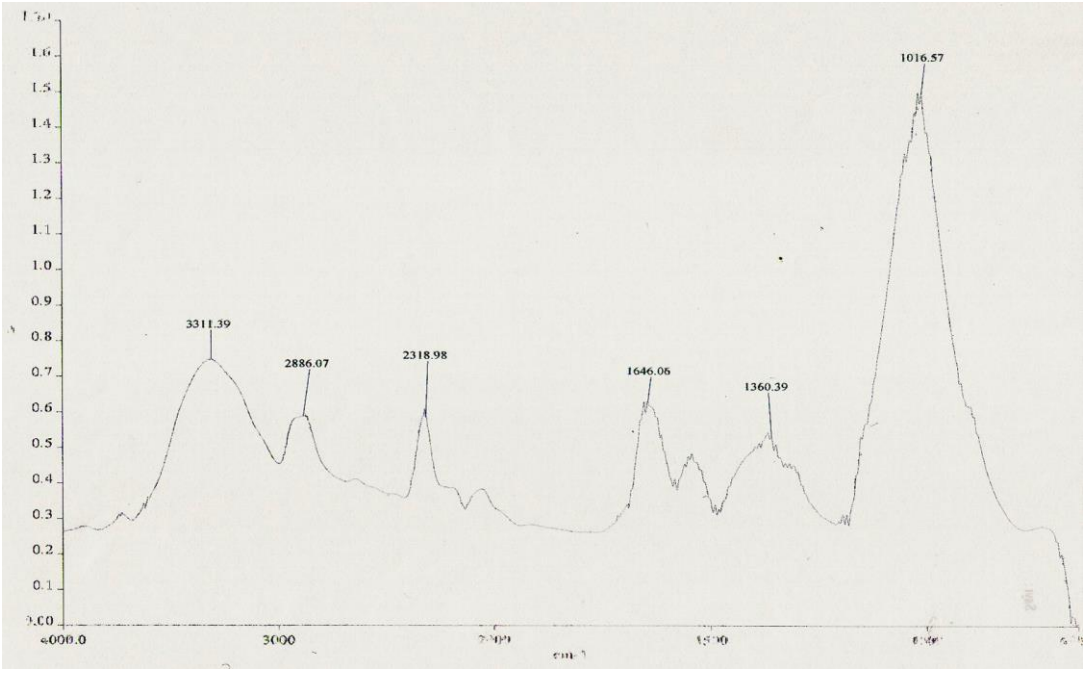
n_S; Sips izoterm sabiti'ni ifade eder.

EK B. MODİFİYE CHİTOSAN NUMUNELERİNİN FT-IR ANALİZLERİ

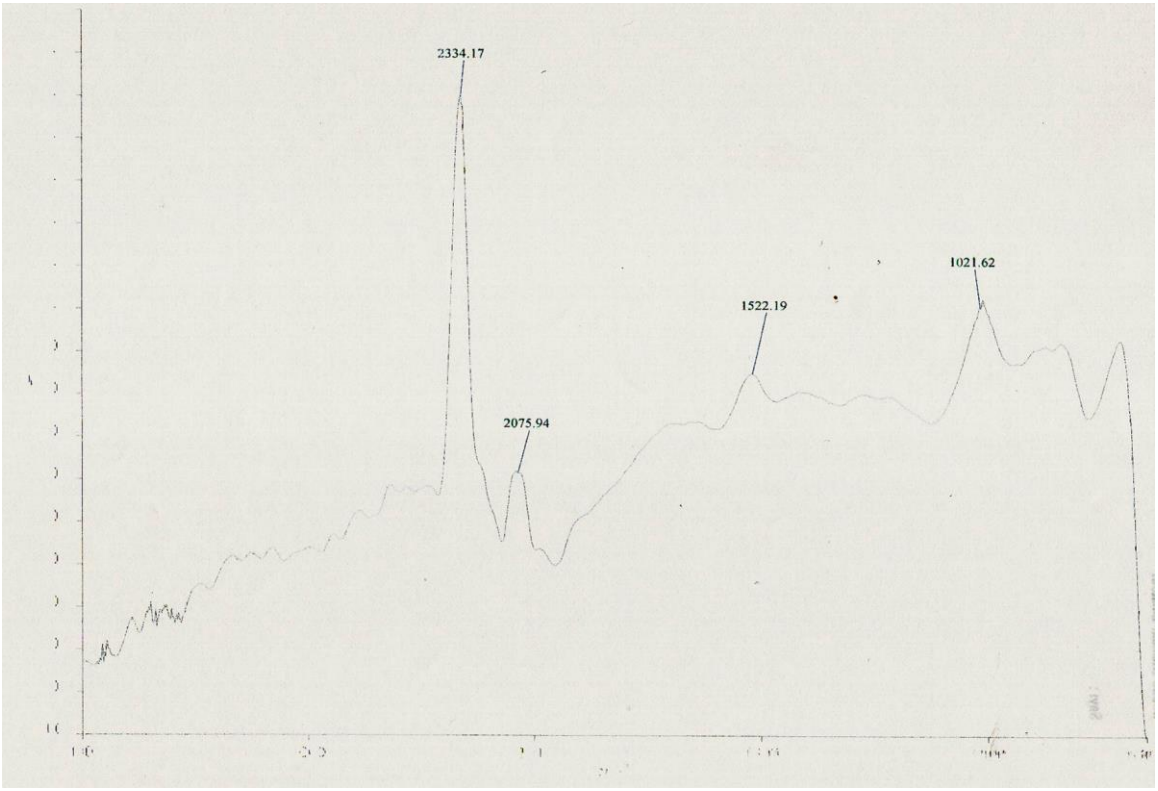
B.1 Tiyoüre-Glutaraldehit-Chitosan Kompleksleri



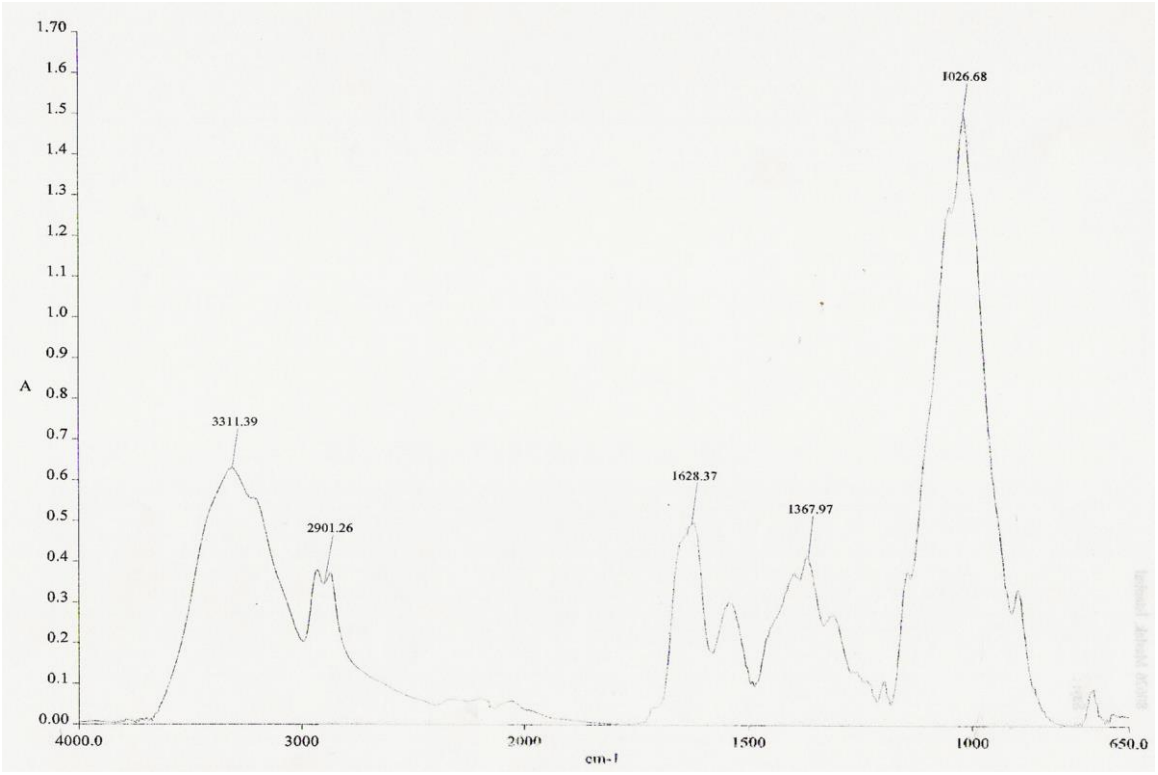
Şekil B.1: TGC.1 No'lu Numunenin FT-IR Spektrogramı



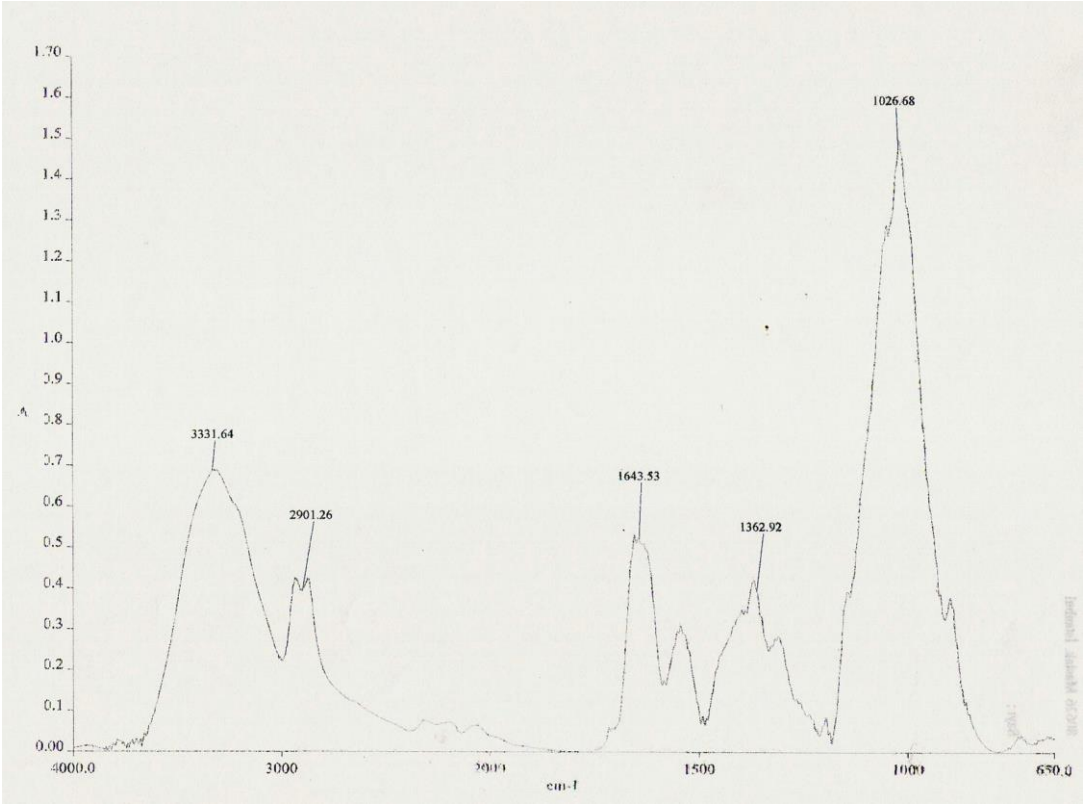
Şekil B.2: TGC.2 No'lu Numunenin FT-IR Spektrogramı



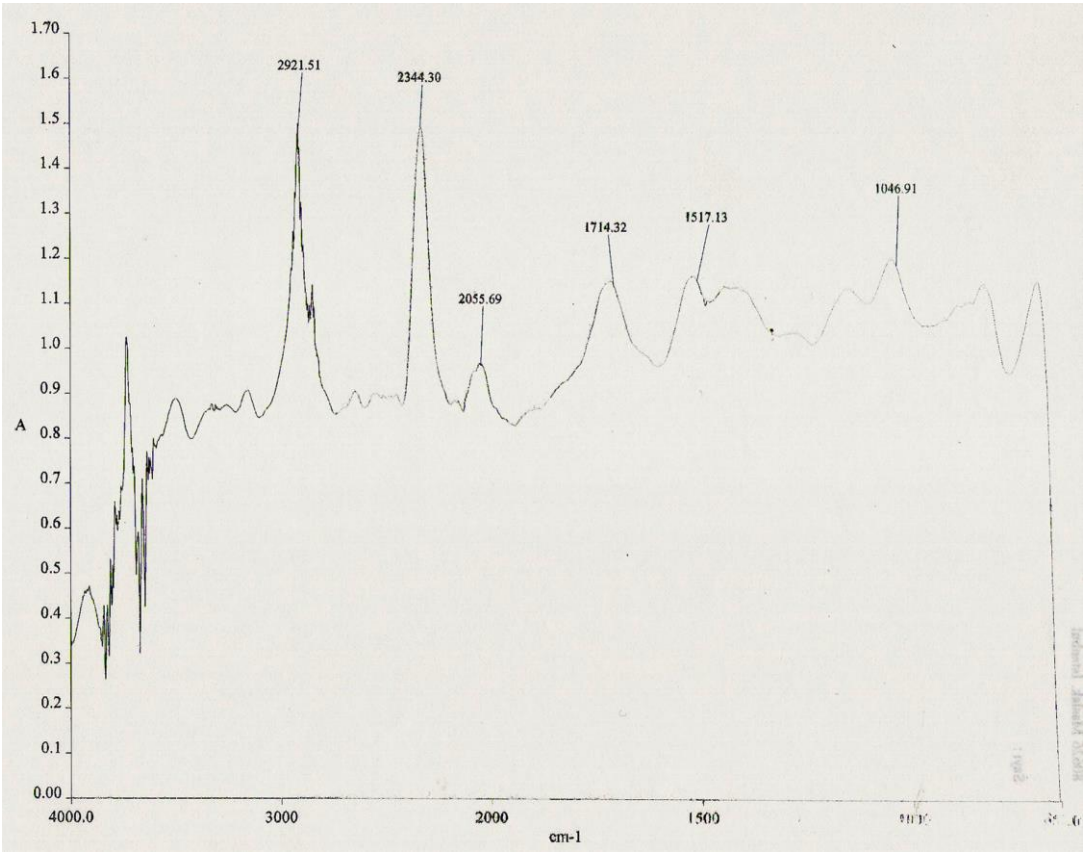
Şekil B.3: TGC.3 No'lu Numunenin FT-IR Spektrogramı



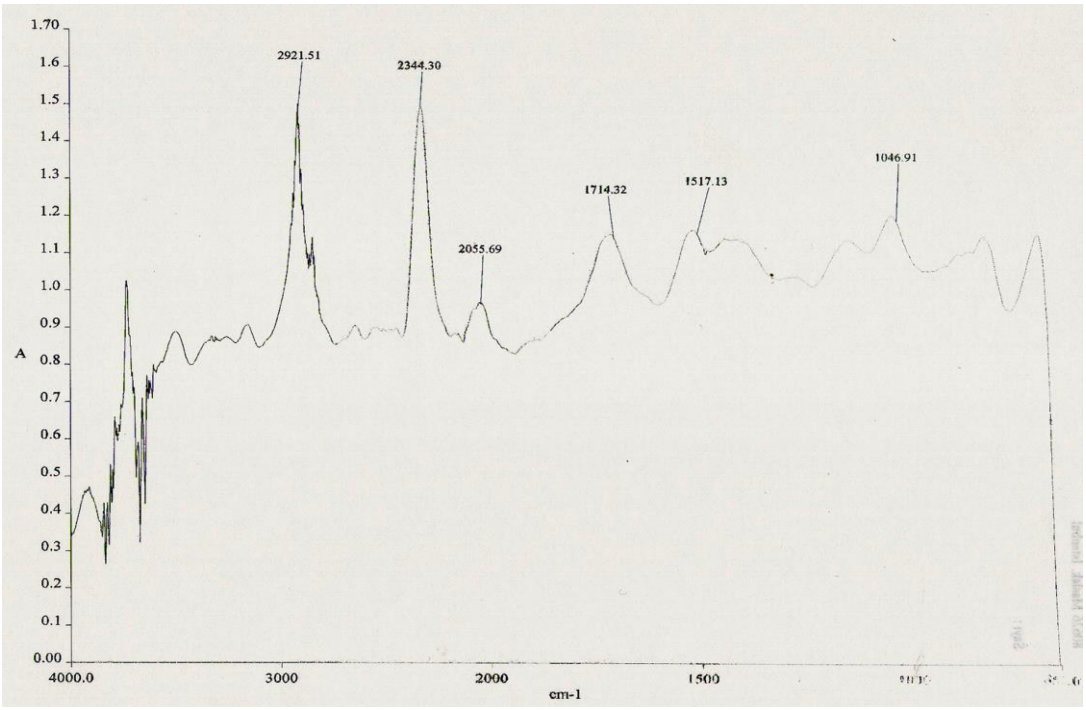
Şekil B.4: TGC.4 No'lu Numunenin FT-IR Spektrogramı



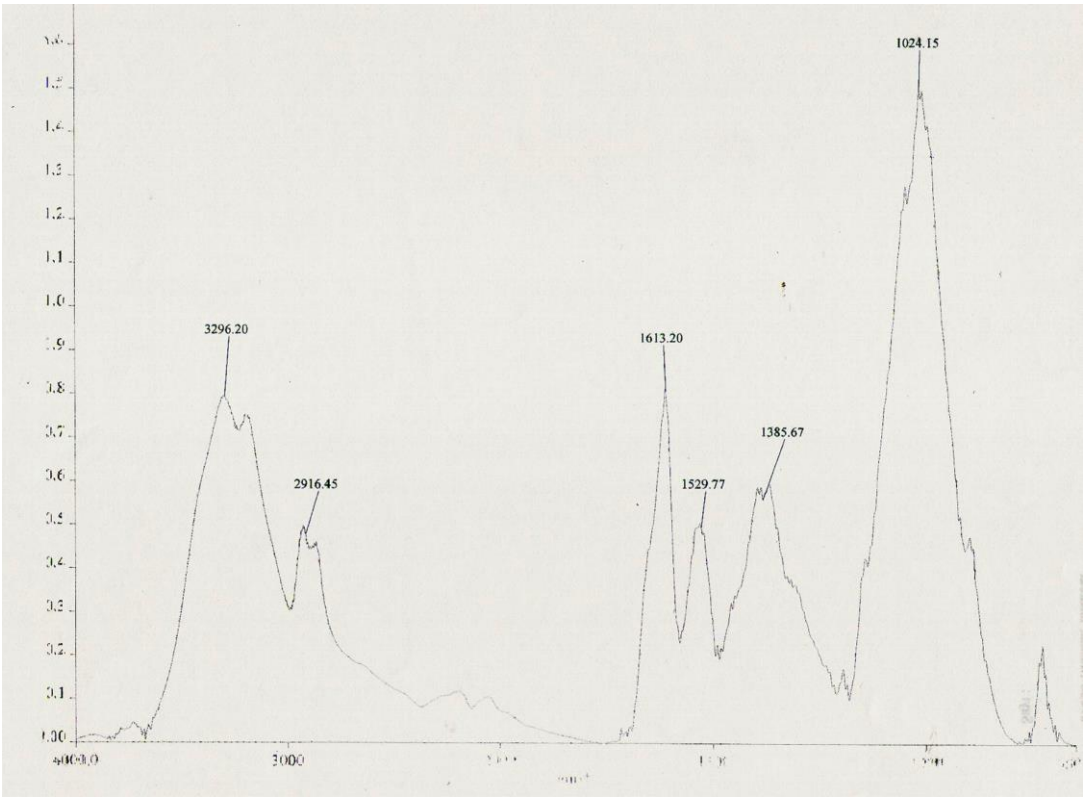
Şekil B.5: TGC.5 No'lu Numunenin FT-IR Spektrogramı



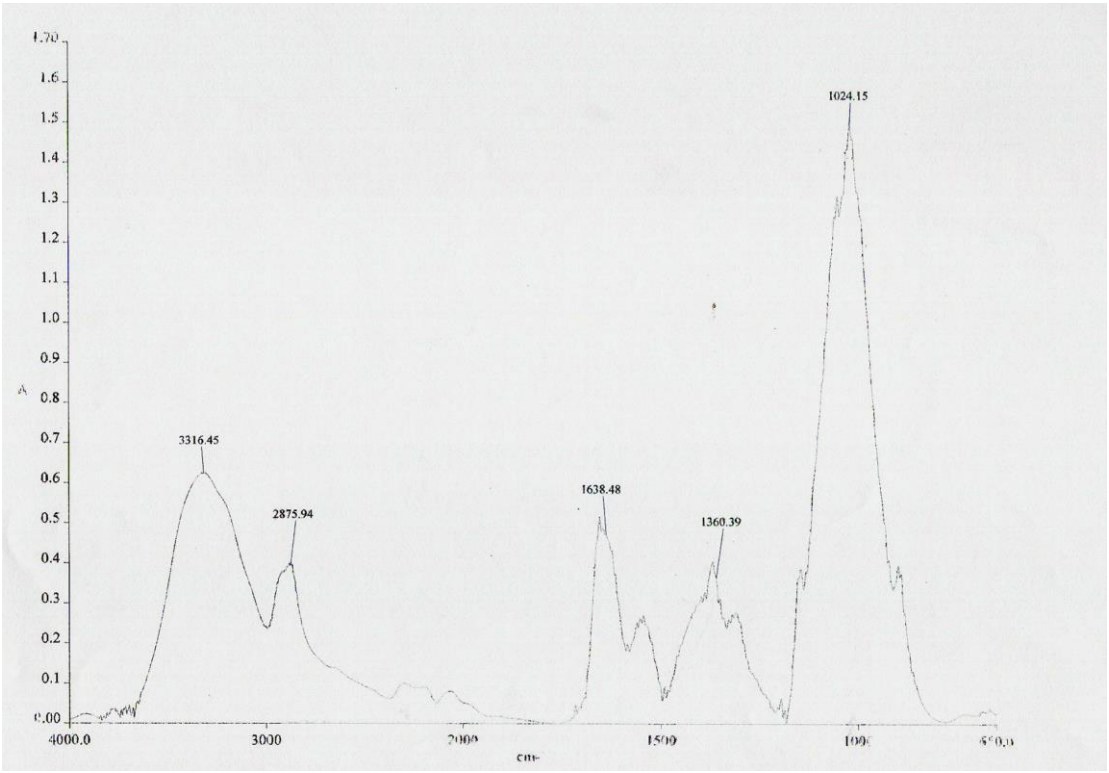
Şekil B.6: TGC.6 No'lu Numunenin FT-IR Spektrogramı



Şekil B.7: TGC.7 No'lu Numunenin FT-IR Spektrogramı

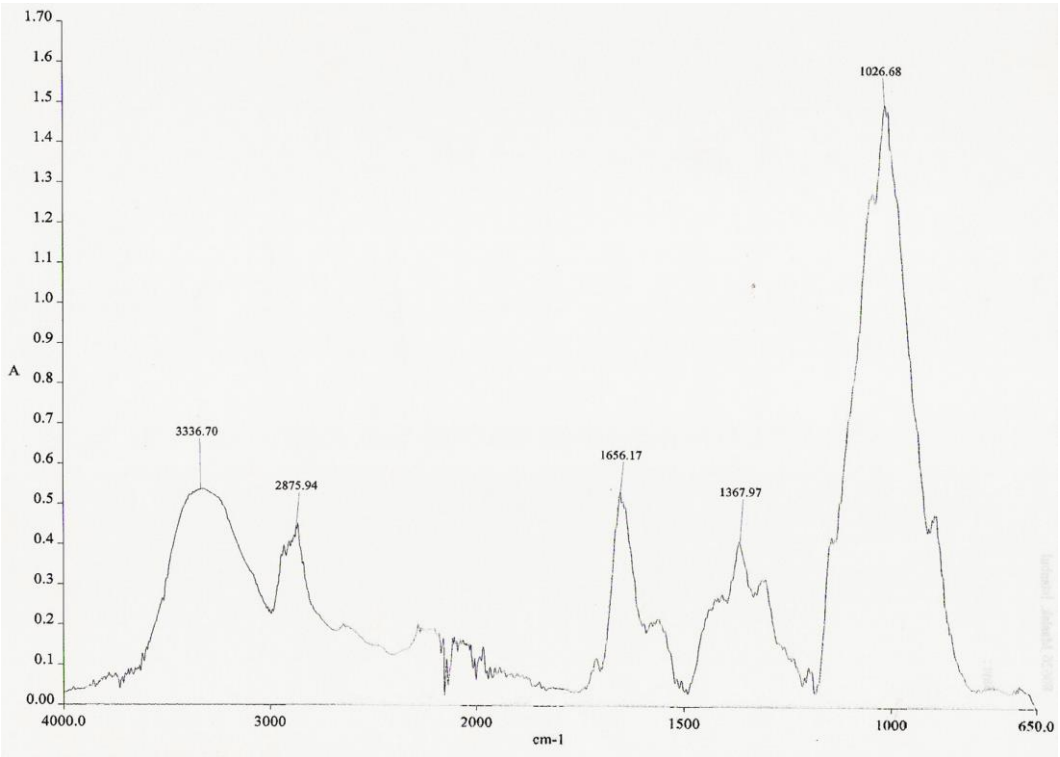


Şekil B.8: TGC.8 No'lu Numunenin FT-IR Spektrogramı

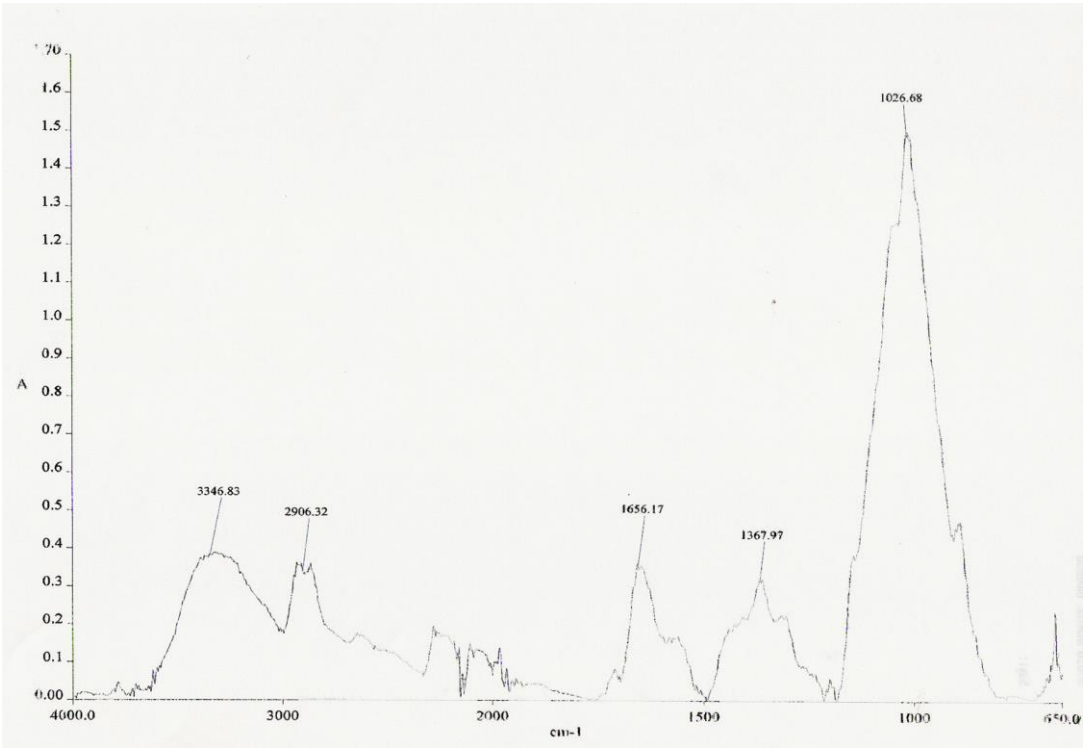


Şekil B.9: TGC.9 No'lu Numunenin FT-IR Spektrogramı

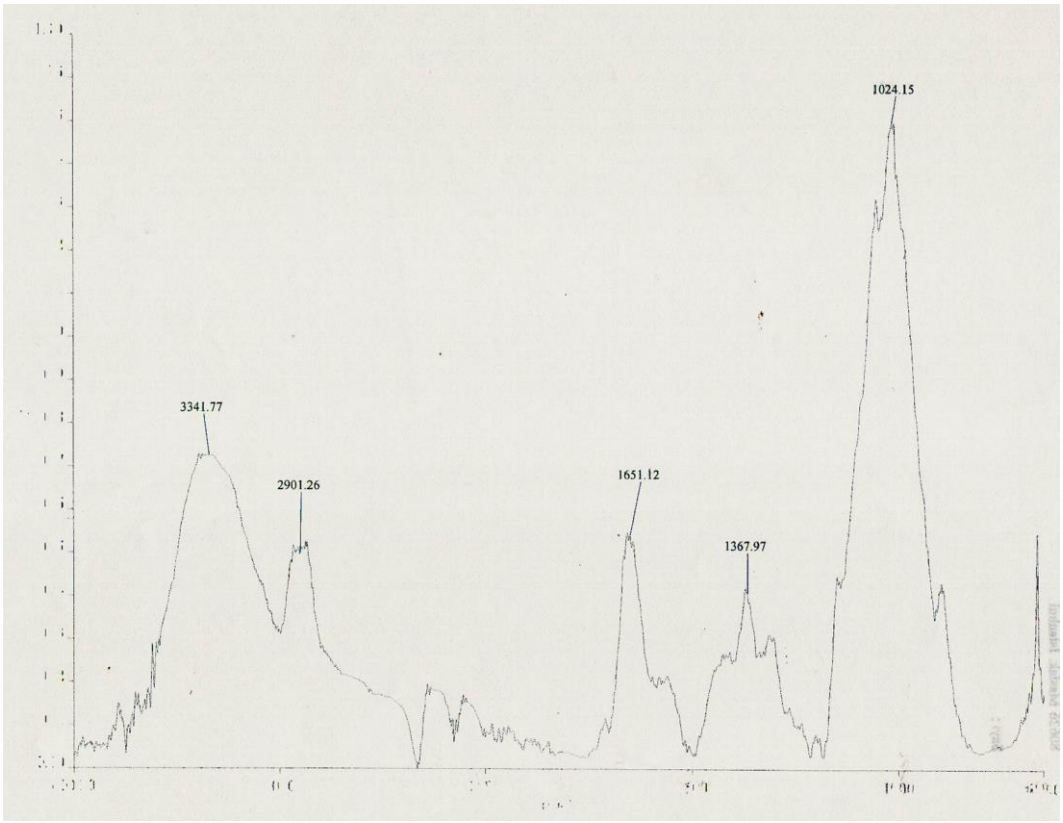
B.2 Glutaraldehit-Chitosan Kompleksleri



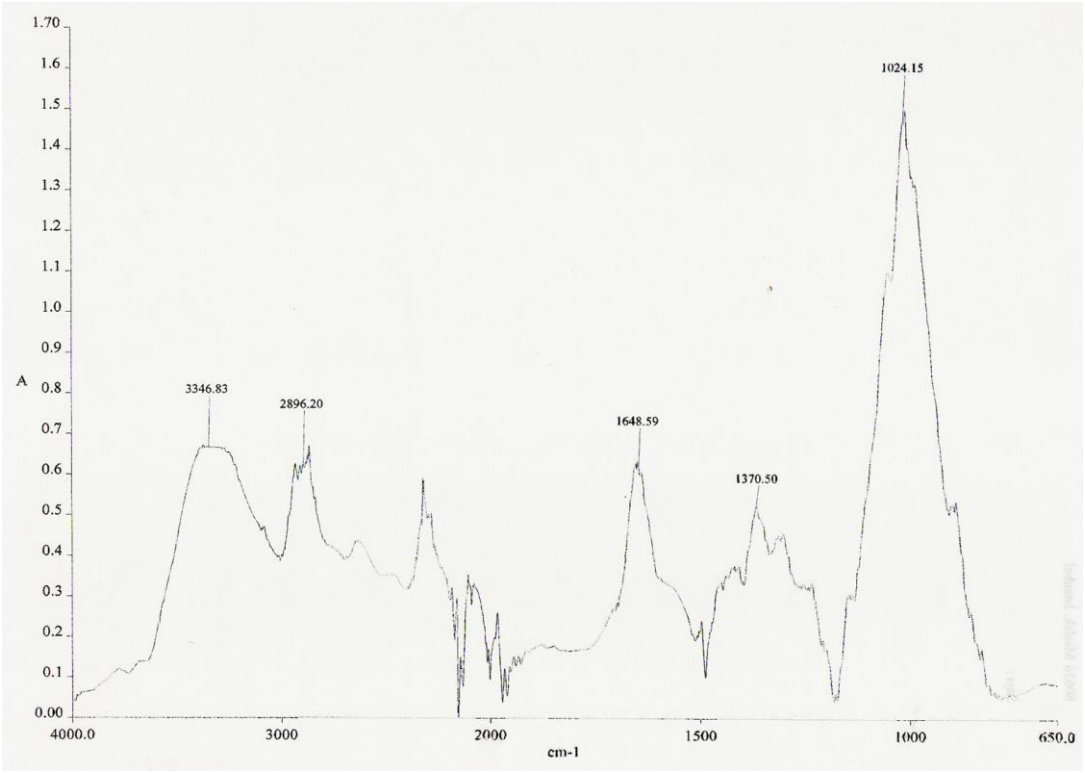
Şekil B.10: GC.1 No'lu Numunenin FT-IR Spektrogramı



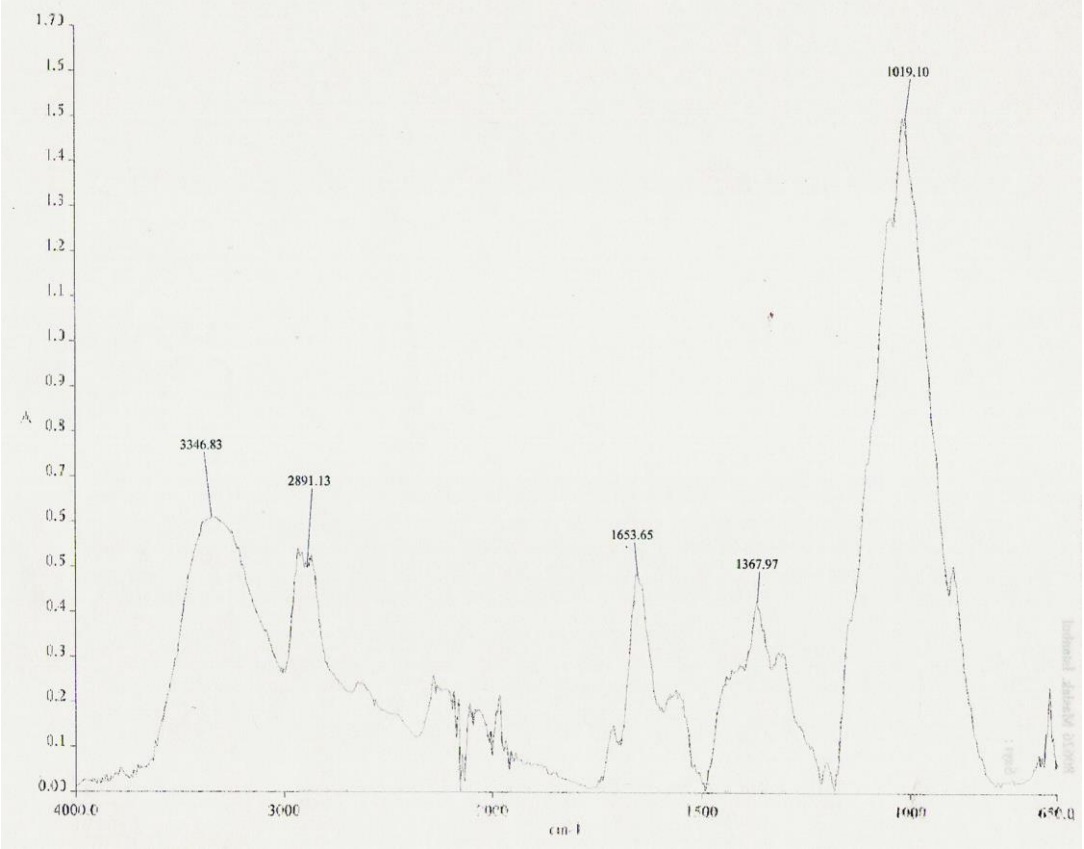
Şekil B.11: GC.2 no'lu numunenin FT-IR spektrogramı



Şekil B.12: GC.3 No'lu Numunenin FT-IR Spektrogramı



Şekil B.13: GC.4 No'lu Numunenin FT-IR Spektrogramı



Şekil B.14: GC.5 No'lu Numunenin FT-IR Spektrogramı

ÖZGEÇMİŞ

30.07.1979'da İstanbul'da doğan Yaşar Andelib ERDOĞAN, 1997 senesinde Eyüboğlu Koleji'nden mezun olmuştur. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde başladığı yüksek öğrenimini, 2002 yılında tamamlamıştır. Ekim 2002'de Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Aynı zamanda Ekim 2002'den bu yana aynı bölümde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.